

ソフトクリスタル

高秩序で柔軟な応答系の学理と光機能



SOFT CRYSTALS
Science and Photofunctions of Flexible Response
Systems with High Order

News Letter No.10

March, 2020



SOFT CRYSTAL TODAY

高速原子間力顕微鏡によるソフトクリスタルダイナミクス観察と力学操作 (内橋 貴之).....	1
光電子デバイスへの応用を指向した電場応答性ソフトクリスタルの開発 (大久保 貴志)	3
金属酸化物クラスターを利用したソフトクリスタルの創製と機能 (鈴木 康介).....	5

TOPICS.....	7
-------------	---

AWARDS	12
--------------	----

REPORT

第5回公開シンポジウム	13
第4回ソフトクリスタル領域全体会議.....	16

FRONTIER

内在性細孔を持つイオン性結晶を用いた 格子欠陥誘起型ソフトクリスタルの創製 (酒田 陽子).....	20
ソフトクリスタルにおけるテラヘルツ波パルス分光 (中嶋 誠).....	21
テーブルトップ型超高速電子線を用いた ソフトクリスタルの光誘起現象の動画撮影 (羽田 真毅).....	22

高速原子間力顕微鏡によるソフトクリスタル ダイナミクス観察と力学操作

内橋 貴之

名古屋大学大学院理学研究科・教授
(A02 公募班 研究代表者)



原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscopy: AFM) は、先鋭化した針を固体表面に接触させて針先に加わる力を検出することで固体表面の構造をナノメートルスケールの高空間分解能で可視化出来る顕微鏡で、今ではナノサイエンスに欠かせないツールの一つとなっています。AFM の大きな欠点は画像取得に数分の時間を要することで、このため高速な動的現象を捉えることは出来ませんでした。私達のグループでは 15 年近くにわたって AFM の高速化に取り組み、秒以下の時間スケールで起こる動的現象をその場観察出来るようになってきました。一方で、高速 AFM はタンパク質の構造ダイナミクスの観察を目的に開発されたこともあり、これまでの主要な観察対象は生体分子にとどまり¹⁾、固体表面の観察に適用された例はわずかしかなかった。ソフトクリスタルは外的刺激による構造や物性の時空間発展によって機能が創発することから、高速 AFM の新規な応用分野として非常に魅力的であり、機能創発に発展する構造物性変化の素過程を“直接見る”ことでソフトクリスタルの理解が深まるものと期待されます(図 1)。公募研究課題では、高速 AFM を様々なソフトクリスタルに応用しナノスケール動態を明らかにするとともに、機械刺激による構造操作や力学特性の動態評価も出来る装置の開発を目指しています。ここでは、高速 AFM の性能を遺憾なく発揮した観察例を一件紹介します。

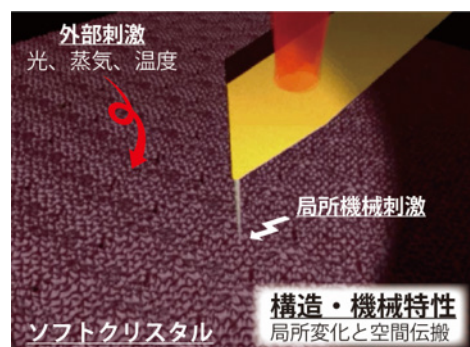


図 1 高速 AFM によるソフトクリスタルの構造物性ダイナミクスの可視化。

分子間の水素結合や配位結合などの非共有結合性相互作用による自己組織化を利用した集積体は超分子ポリマーと呼ばれ、近年エレクトロニクスや医療分野への高機能性材料として大いに期待されています。超分子ポリマーは比較的弱い相互作用で連結された高分子であるため可逆的に重合・分解でき、自己修復性に優れていることが特徴です。これまで様々な手法を用いて超分子ポリマーの構造評価が行われてきましたが、ナノスケールでダイナミクスを可視化することは困難でした。ポルフィリン分子の誘導体で構成されたファイバー状超分子ポリマーの断片を基板に固定して、観察溶液(メチルシクロヘキサン)中に分子を導入することで、ファイバー断片が伸縮しながら徐々に成長する過程を直接可視化することが出来ました(図 2a)²⁾。また、プローブが直接試料に接触するという AFM の特性を活かしてイメージング中にファイバーを切断してギャップを形成しました。ギャップの形成直後からギャップ両側のファイバー端から重合が進行し最終的に両端が連結する自己修復過程も観察でき、ファイバーが伸縮しながら方向を変え、あたかも分子自ら「試行錯誤」しながら結合相手を探すように自己修復する様子が見られました(図

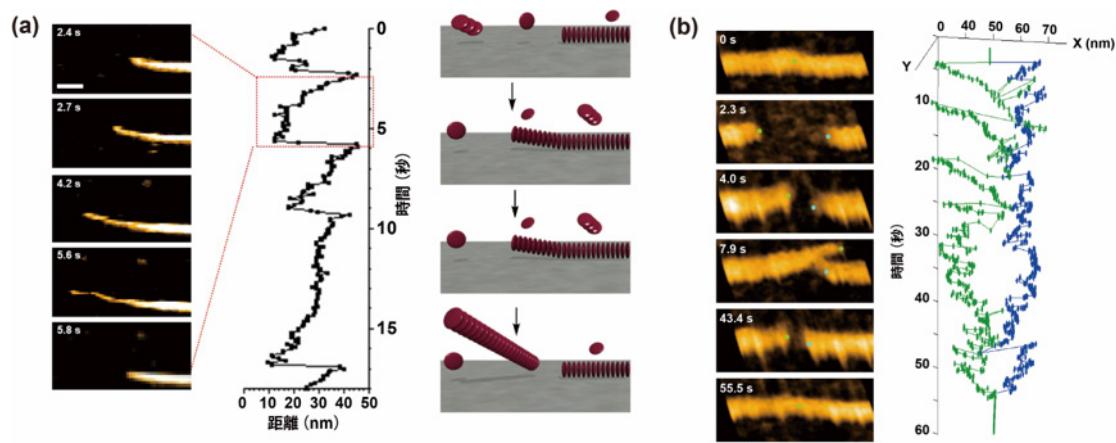


図2 超分子ファイバーの成長と自己修復過程。(a) 単一ナノファイバーの成長過程（左：高速 AFM 像，右：ファイバー長さの時間変化）。(b) ナノファイバーのギャップ形成と自己修復過程（左：高速 AFM 像，右：ギャップ両側ファイバー端の XY 位置の時間変化）。スケールバー：15 nm。

2 b)。さらに、自己修復機能を利用することで、生成したギャップに異なる種類の分子を埋め込んだ局所ブロックコポリマーの形成にも成功しました。

上で示した例以外にも、温度制御型高速 AFM と位相計測を組み合わせた熱応答性高分子ハイドロゲル微粒子の温度依存的収縮過程³⁾や人工タンパク質を利用した三次元構造体⁴⁾の観察に成功しました。また、本領域に参加したおかげで様々な興味深いソフトクリスタル試料を提供して頂いて研究を進めており、高速 AFM の応用範囲を飛躍的に広げることができています。

ソフトクリスタルの機械物性計測に向けた装置開発にも取り組んでおり、イメージング中の試料の任意の位置での局所構造操作を行った際に得られる力曲線に基づいた力学特性（弾性率、結合エネルギー）の定量評価や機械特性の高速マッピング法の開発を行っています。これら機能拡張した高速 AFM も利用して、時空間高分解能その場観察に立脚したソフトクリスタルの機能創発原理の理解に資する研究を進めていきたいと考えています。

- 1) T. Ando, T. Uchihashi, S. Scheuring, *Chem. Rev.* **114**(6), 3120-3188 (2014). DOI: [10.1021/cr4003837](https://doi.org/10.1021/cr4003837)
- 2) T. Fukui, T. Uchihashi, N. Sasaki, H. Watanabe, M. Takeuchi, K. Sugiyasu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **57**, 15465-15470 (2018). DOI: [10.1002/anie.201809165](https://doi.org/10.1002/anie.201809165)
- 3) Y. Nishizawa, S. Matsui, K. Urayama, T. Kureha, M. Shibayama, T. Uchihashi, D. Suzuki, K. Sugiyasu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **58**, 8809-8813 (2019). DOI: [10.1002/anie.201903483](https://doi.org/10.1002/anie.201903483)
- 4) S. Hirayama, K. Oohora, T. Uchihashi, T. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.*, in press. DOI: [10.1021/jacs.9b10080](https://doi.org/10.1021/jacs.9b10080)

光電子デバイスへの応用を指向した 電場応答性ソフトクリスタルの開発

大久保 貴志

近畿大学理工学部理学科化学コース・教授
(A03 公募班 研究代表者)



金属イオンと架橋有機配位子からなる配位高分子は、新しい無機・有機複合材料として注目されています。私たちはこれまで、電子デバイスへと応用可能な配位高分子を開発することを目的に研究を行っており^[1]、その過程で巨大な誘電応答を示す配位高分子を見いだしました。この配位高分子では、四面体構造を有する銅一価イオンが変位し、それが共同的に電場に応答することで巨大な誘電応答を実現しています。すなわちこれは、金属イオンと架橋有機配位子からなる剛直な骨格内で、柔軟な銅イオンの揺らぎが引き起こす現象であり、このような物質は電場応答性ソフトクリスタルと位置づけられるものと考えています。さらにこの材料は、アモルファスシリコンを上回る高いキャリア移動度を示すこともわかっており、導電性と巨大な誘電応答とが共存する、無機・有機複合材料である配位高分子特有の現象が発現している新しい材料系であると考えています。本研究では、このような電場応答性ソフトクリスタルを新たな光電子デバイスへと応用できないかと考え、①新規電場応答性ソフトクリスタルの開発、②電場応答性ソフトクリスタルの薄膜作製法の開発、③電場応答性ソフトクリスタルの光電子デバイスへの応用に関する研究を行ってきました。以上の研究を進める過程で、最近キノリン誘導体を配位子とした配位高分子が興味深い発光特性を有する材料であることがわかってきましたので以下に記します。

我々はこれまで有機薄膜太陽電池の研究^[2]も行っており、有機薄膜太陽電池における有機半導体に代わる新たな材料系として、導電性と可視領域での強い光吸収と発光特性を併せ持つ新規配位高分子の探索を行っていました。導電性という観点ではハロゲン化銅 (I) は魅力的で、有機半導体に匹敵する高いキャリア移動度を示します。また、ハロゲン化銅 (I) に π 共役配位子が配位した金属錯体は金属イオン及びハロゲン化物イオンから配位子への電荷移動遷移 ($(M+X)LCT$) に基づく強い光吸収を示すことも知られており、薄膜太陽電池材料として魅力的です。ただし、薄膜太陽電池においては、生成した励起子が熱失活しないことも重要であり、強い発光を示すことも必要条件になります。そこで、我々はハロゲン化銅 (I) を含む発光性配位高分子を探索したところ、キノリン誘導体を配位子とした配位高分子が興味深い発光特性を示すことを見いだしました。具体的には、キノリン (qi) を配位子とするソフトクリスタル $[Cu_2I_2(qi)]_n$ (図1) は $(X+M)CT$ から4本鎖ラダーへのエネルギー移動後の $Cu^{\bullet\bullet}Cu$ クラスタセンターからの発光 (3CC 発光)、イソキノリン (iqi) を配位子としたソフトクリスタル $[CuI(iqi)]_n$ では $^3(X+M)LCT$ からの発光、

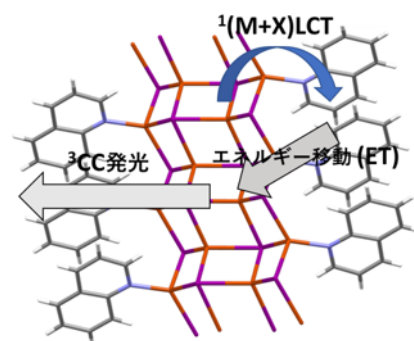


図1 3CC 発光を示すソフトクリスタル

フェナントリジン (phend) を配位子とするソフトクリスタル $[\text{CuI}(\text{phend})]_n$ では $^1(\text{X}+\text{M})\text{LCT}$ からの熱活性化遅延蛍光 (TADF) がそれぞれ観測されました (図2)。TADF は最近、九州大学の安達先生らによって有機エレクトロルミネッセンス (EL) 材料において有用性が実証され注目を集めています。すなわち、有機 EL では電極から注入された正孔と電子が再結合して励起子を生成しますが、そのとき 25% が一重項励起子、75% が三重項励起子となります。通常の有機蛍光材料においては 75% の三重項励起子は熱失活をおこし、発光に寄与しませんが、TADF が観測される材料では三重項励起子が熱平衡により一重項励起子に項間交差を起こし、一重項励起子からの効率的な発光が起こるため、有機 EL 素子において高い光電変換効率を実現します。本研究で得られた配位高分子は従来の TADF 材料に加えて、高いキャリア輸送能も有するため、新たな有機 EL 材料として有用であると考えています。さらに、より長波長側まで光を吸収する配位高分子が開発できれば薄膜太陽電池への応用も可能であると期待し、現在も新規配位高分子の開発を行っています。

本研究では材料開発からデバイス作製まで一連の工程をすべて行うことができる研究体制を整えており、今後ソフトクリスタルならではの発見に向けて貢献できればと考え、現在も研究を続けています。

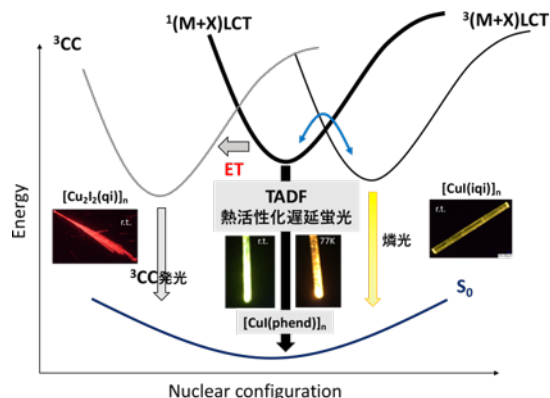


図2 発光性ソフトクリスタルのエネルギーダイアグラム

- [1] T. Okubo, K. Himoto, K. Tanishima, S. Fukuda, Y. Noda, M. Nakayama, K. Sugimoto, M. Maekawa, T. Kuroda-Sowa, *Inorg. Chem.*, 2018, **57**, 2373-2376. DOI: [10.1021/acs.inorgchem.7b02923](https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b02923)
- [2] M. C. Heiber, T. Okubo, S.-J. Ko, B. R. Luginbuhl, N. A. Ran, M. Wang, H. Wang, M. A. Uddin, H. Y. Woo, G. C. Bazan, T.-Q. Nguyen, *Energy Environ. Sci.*, 2018, **11**, 3019-3032. DOI: [10.1039/c8ee01559g](https://doi.org/10.1039/c8ee01559g)

金属酸化物クラスターを利用した ソフトクリスタルの創製と機能

鈴木 康介

東京大学大学院工学系研究科・准教授
(A01 公募班 研究代表者)



金属酸化物は構成金属の種類、組成、酸化状態やその構造に応じて特異な性質を示すため、機能性材料として広く用いられています。外部刺激により金属酸化物の構造や特性を制御することにより、センサーや記録材料等の高機能材料を設計することができますが、一般には、金属酸化物は剛直な結晶構造内での構造変化が制限されます。私たちの研究グループでは、様々な金属を位置、数、結合様式等を制御して配列することのできる金属酸化物クラスターの精密無機合成法を開発し、優れた機能や物性を示す無機材料を設計してきました^[1]。また、温度や湿度の変化に応答して、磁気特性や光学特性の変化を伴う動的な構造変換が起こる金属酸化物クラスターの開発も行っています^[2]。これらの金属酸化物クラスターはアニオン性分子であり、その対カチオンとして柔軟なアルキルアンモニウムを用いた結晶構造では、結晶内においても高い自由度を持って構造変換と物性変化を起こすことができます。

本研究では、我々が開発してきた金属酸化物クラスターの精密無機合成技術を基盤として、光学特性や磁気特性等が顕著に変化する金属酸化物ソフトクリスタルを開発することを目指して研究を進めています。まず、大きなスピンを有する金属酸化物クラスターを設計することから取り組みました。分子鑄型となり得る分子状金属酸化物に V^{3+} と Mn^{3+} を逐次的に反応させることにより、分子内に 1 つの V^{3+} と 4 つの Mn^{3+} が配列した金属酸化物クラスターを設計しました。この無

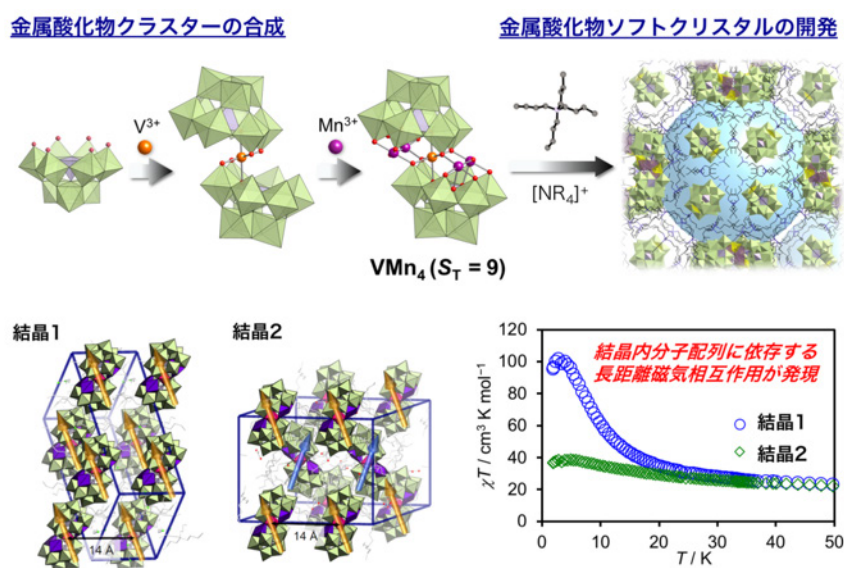


図 1. 金属酸化物クラスターの結晶内分子配列に依存する長距離強磁性相互作用



機分子は、 V^{3+} と Mn^{3+} が分子内で強磁性的に相互作用することにより、 $S_T = 9$ の大きな基底スピンを有していることが分かりました。また、結晶内での分子間距離が 10 Å 以上も離れているにも関わらず、結晶内で分子配列が揃うと、わずかな外部磁場によって分子間強磁性相互作用が発現する特異な現象が観測されました（図 1）。これらは、ソフトクリスタル研究領域内での石井和之先生（A03 計画班）との共同研究での成果です^[3]。これらの結果より、外部刺激により結晶内での金属酸化物クラスターの分子配列をわずかに変化させることにより、大きな物性変化を示す結晶性材料を開発できると期待されます。

また、最近では、私たちが開発してきた金属酸化物クラスターの設計技術を応用し、有機分子と複合化した無機－有機ハイブリッドナノ構造^[4]や、金属間に相互作用を有する銀ナノクラスター^[5]の合成にも展開できるようになってきました。今後は、金属酸化物クラスターの分子設計と結晶構造の制御により、無機材料設計の観点からの新しいソフトクリスタル群の創製を目指して研究を進めたいと考えています。本領域では、専門分野の異なる先生方と共同研究やディスカッションを行う機会をいただき、大変感謝しています。

- [1] (a) T. Minato, K. Suzuki, Y. Ohata, K. Yamaguchi, N. Mizuno, *Chem. Commun.* **53**, 7533-7536 (2017) DOI: [10.1039/C7CC04072E](https://doi.org/10.1039/C7CC04072E); (b) T. Minato, K. Suzuki, K. Yamaguchi, N. Mizuno, *Angew. Chem. Int. Ed.* **55** (33), 9630-9633 (2016) DOI: [10.1002/anie.201604094](https://doi.org/10.1002/anie.201604094); (c) K. Suzuki, F. Tang, Y. Kikukawa, K. Yamaguchi, N. Mizuno, *Angew. Chem. Int. Ed.* **53** (21), 5356-5360 (2014) DOI: [10.1002/anie.201403215](https://doi.org/10.1002/anie.201403215)
- [2] (a) K. Suzuki, R. Sato, N. Mizuno, *Chem. Sci.* **4** (2), 596-600 (2013) DOI: [10.1039/C2SC21619A](https://doi.org/10.1039/C2SC21619A); (b) Y. Kuriyama, Y. Kikukawa, K. Suzuki, K. Yamaguchi, N. Mizuno, *Chem. Eur. J.* **22** (12), 3962-3966 (2016) DOI: [10.1002/chem.201600139](https://doi.org/10.1002/chem.201600139)
- [3] T. Minato, Y. Ohata, K. Ishii, K. Yamaguchi, N. Mizuno, K. Suzuki, *J. Mater. Chem. C* **7** (41), 12918-12925 (2019) DOI: [10.1039/C9TC00740G](https://doi.org/10.1039/C9TC00740G)
- [4] C. Li, N. Mizuno, K. Yamaguchi, K. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* **141** (19), 7687-7692 (2019) DOI: [10.1021/jacs.9b02541](https://doi.org/10.1021/jacs.9b02541)
- [5] K. Yonesato, H. Ito, H. Itakura, D. Yokogawa, T. Kikuchi, N. Mizuno, K. Yamaguchi, K. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* **141** (50), 19550-19554 (2019) DOI: [10.1021/jacs.9b10569](https://doi.org/10.1021/jacs.9b10569)

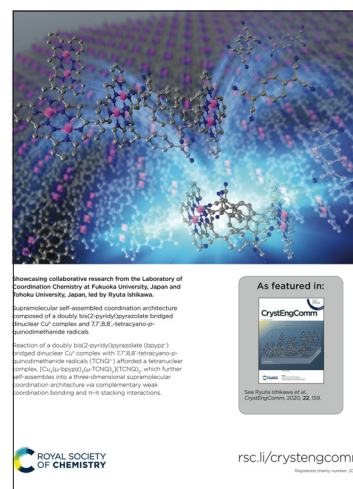
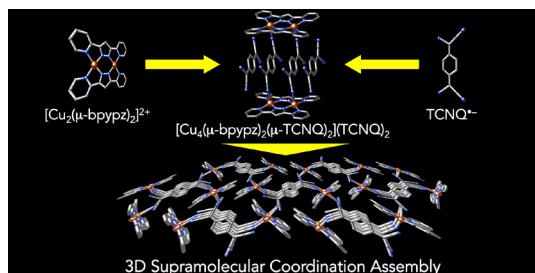
A03 班 石川立太助教の論文が CrystEngComm に掲載され、Back Cover に採択されました

Supramolecular Self-assembled Coordination Architecture Composed of a Doubly Bis(2-pyridyl) pyrazolate Bridged Dinuclear Cu^{II} Complex and 7,7',8,8'-Tetracyano-*p*-quinodimethane Radicals

R. Ishikawa, S. Ueno, H. Iguchi, B. K. Breedlove, M. Yamashita and S. Kawata

CrystEngComm, 2020, 22, 159-163 DOI: [10.1039/C9CE01580A](https://doi.org/10.1039/C9CE01580A)

磁性を担うビス(ピリジン)ピラゾラト架橋 Cu^{II} 二核錯体 ([Cu₂(bpypz)₂]²⁺) と電導性を示し得るテトラシアノキノジメタニドラジカル (TCNQ^{•-}) からなる磁性と導電性を併せ持つ複合物性型分子モジュールの合成に成功しました。[Cu₂(bpypz)₂]²⁺ と TCNQ^{•-} 間は、電子的に強く相互作用していることが明らかとなり、今後この複合物性型分子モジュールを基にした新規ソフトクリスタル磁性伝導体の構築により、巨大磁気抵抗効果などの興味深い物性の発現が期待されます。



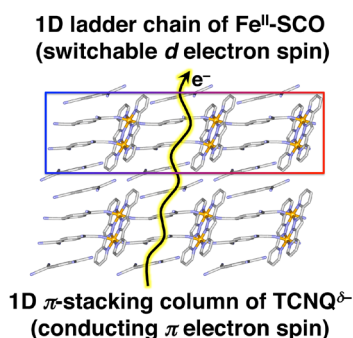
A03 班 石川立太助教の論文が Chemistry – A European Journal に掲載され、Front Cover 及び Cover Profile に採択されました

Simultaneous Spin Crossover Transition and Conductivity Switching in a Dinuclear Iron(II) Coordination Compound Based on 7,7',8,8'-Tetracyano-*p*-quinodimethane

R. Ishikawa, S. Ueno, S. Nifuku, Y. Horii, H. Iguchi, Y. Miyazaki, M. Nakano, S. Hayami, S. Kumagai, K. Katoh, Z.-Y. Li, M. Yamashita and Satoshi Kawata

Chemistry – A European Journal, 2019, 26, 1278-1285 DOI: [10.1002/chem.201903934](https://doi.org/10.1002/chem.201903934) (Paper), DOI: [10.1002/chem.201905439](https://doi.org/10.1002/chem.201905439) (Front Cover), DOI: [10.1002/chem.201905442](https://doi.org/10.1002/chem.201905442) (Cover Profile)

ビス(ピリジン)ピラゾラト架橋 Fe^{II} 二核錯体 ([Fe₂(bpypz)₂]²⁺) と非整数酸化状態のテトラシアノキノジメタン (TCNQ^{d-}) からなる磁性と導電性が強く相互作用した交差相関物性型ソフトクリスタルの構築に成功し、熱を外部刺激とする磁性と導電性の同時スイッチングを実現しました。さらに、磁性と導電性間の強い相互作用による磁気抵抗効果の観測に成功しました。本研究成果は、外場応答性ソフトクリスタルを利用した分子スピントロニクス素子への応用につながると期待されます。



A02-02 班 末延 知義 助教の論文が The Journal of Physical Chemistry A に掲載され、Cover に採択されました

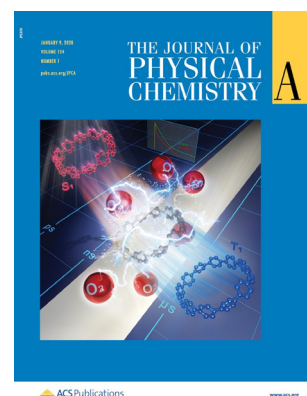
Reaction of Oxygen with the Singlet Excited State of $[n]$ Cycloparaphenylenes ($n = 9, 12$, and 15): A Time-Resolved Transient Absorption Study Seamlessly Covering Time Ranges from Subnanoseconds to Microseconds by the Randomly-Interleaved-Pulse-Train Method

T.Suenobu, I. Arahori, K.-i. Nakayama, T. Suzuki, R. Katoh and T. Nakagawa

The Journal of Physical Chemistry A, **2020**, 124(1), 46-55 DOI: [10.1021/acs.jpca.9b09846](https://doi.org/10.1021/acs.jpca.9b09846) Cover: <https://pubs.acs.org/toc/jpcafh/124/1>

$[n]$ シクロパラフェニレン ($n = 9, 12, 15$) の 1 重項励起状態と酸素分子の反応: RIPT 法によるサブナノ秒からマイクロ秒に至る時間域を継ぎ目なくカバーした時間分解過渡吸収分光研究

多くの光機能有機分子は光吸収により 1 重項励起状態となり、3 重項励起状態へと系間交差するが、その過程の制御は、分子性材料研究において発光の効率化や材料の耐久性向上と直接結びつく重要な研究課題である。一方、環状 π 電子系分子は、将来の分子デバイス研究に不可欠と考えられており、その発見や合成手法の開発において日本人化学研究者たちがしのぎを削っており、世界を席巻している。本研究では、環状 π 電子系分子であるシクロパラフェニレンの系間交差過程が酸素分子によって著しく加速されることを見出した。その過程は従来法では観測が非常に困難な時間域で起こり、新原理に基づく画期的観測手法 (RIPT 法) を用いることで、反応ダイナミクスの観測が初めて可能となった。また、逆に酸素分子をプローブとして捉えることで、環サイズの違いが発光量子収率に与える影響を正確に評価できることも示した。



A03 班 吉川 浩史 准教授の論文が Chemical Science に掲載され、Front Cover に採択され、プレスリリースされました

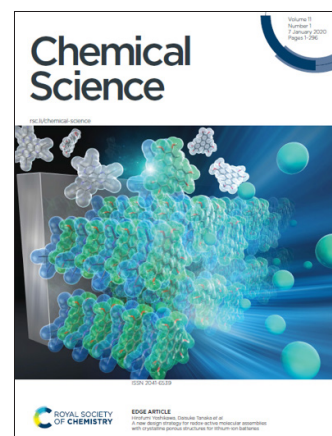
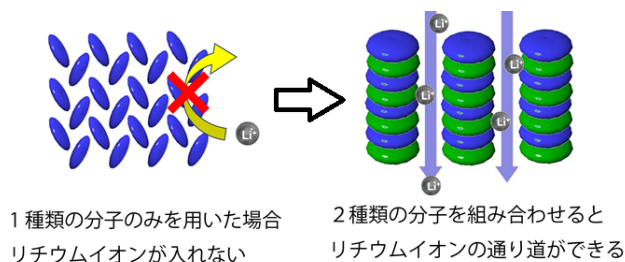
A new design strategy for redox-active molecular assemblies with crystalline porous structures for lithium-ion batteries

K. Nakashima, T. Shimizu, Y. Kamakura, A. Hinokimoto, Y. Kitagawa, H. Yoshikawa and D. Tanaka

Chemical Science, **2020**, 11(1), 37-43 DOI: [10.1039/C9SC04175C](https://doi.org/10.1039/C9SC04175C)

リチウム二次電池の電極材料として、アクセプター分子とドナー分子からなる電荷移動錯体がそれぞれ単一の分子よりも劇的に大きな電池容量と速い充放電反応を示すことを見出した (下図参照)。これは、アクセプター分子とドナー分子が集積した電荷移動錯体結晶中に、リチウムイオンが拡散可能な 1 次元チャネルができたためと考えられ、今後は様々な有機ドナーおよびアクセプター分子を組み合わせることで、これまで高い特性を示さなかった分子の特性を最大限引き出す新しい手法として期待されると考えている。

[プレスリリース \(2019.12.2 日刊工業新聞\)](#)



A02 班 嘉部 量太 准教授の論文が Nature Communications に掲載されました

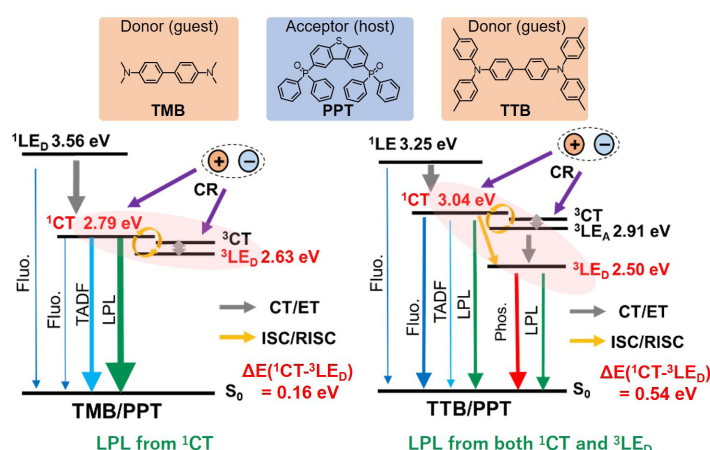
Influence of energy gap between charge-transfer and locally excited states on organic long persistence luminescence

Z. Lin, R. Kabe, K. Wang and C. Adachi

Nature Communications, 2020, 11, 191 DOI: 10.1038/s41467-019-14035-y

有機蓄光における電荷移動励起状態と局在励起状態のエネルギー差の影響

電子ドナー材料と電子アクセプターから構成される有機蓄光システムにおいて、電子ドナー材料の励起三重項準位 (3LED) と、電子ドナー・アクセプター材料間の電荷移動励起状態 (1CT) のエネルギー相関によって蓄光発光プロセスが変化することを見出した。 3LED と 1CT のエネルギー差が小さい場合には蓄光発光は 1CT のみから得られる。一方、 3LED が十分に低い場合、蓄光発光は 3LED と 1CT の両方から得られるため、白色の蓄光発光となる。 3LED からの発光は効率低下につながるため、 3LED と 1CT のエネルギー差を小さくすることが効率的な有機蓄光システムに求められる。



A03 班 龔 劍萍教授の論文が Advanced Materials に掲載され、裏表紙に採用、各メディア媒体で報道されました

Instant Thermal Switching from Soft Hydrogel to Rigid Plastics Inspired by Thermophile Proteins, T. Nonoyama, Y. W. Lee, K. Ota, K. Fujioka, W. Hong and J. P. Gong, Advanced Materials, 2020, 32(4), 1905878

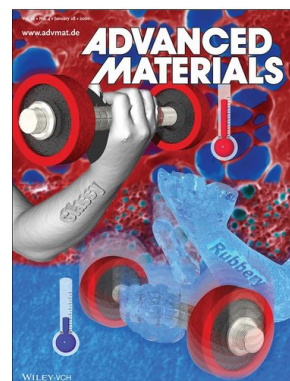
DOI: 10.1002/adma.201905878 ※オープンアクセス

好熱菌を構成するタンパク質の熱安定機構に習った、高速なゲル-プラスチック熱転移を示すソフトマテリアル

ビニール袋やペットボトルを熱すると柔らかくなる経験の通り、通常、高分子は低温で硬く（ガラス状態）、高温で柔らかく（ゴム状態）になります。この高分子の温度に対する固有の性質とは逆の「低温でゴム状態、高温でガラス状態」を示すソフトマテリアルを世界で初めて開発しました。この転移は、ハイドロゲルの熱相分離現象を利用しており、均一な高分子ゲルがある温度以上で高分子濃厚相と希薄相に分離し、高分子濃厚相がガラス化することで達成されています。

これまでの相分離ゲルでは、ガラス化するほどの強い相分離を引き起こすことができませんでした。その強い相分離を達成するために、我々は海底熱水鉱床や温泉源に生息する好熱菌のタンパク質の構造に着目しました。好熱菌を構成するタンパク質は、我々のような通常環境に生きる生物のものと比較して、多くのイオン結合部位及び疎水性相互作用部位を有することで高温でも変性しない安定な構造を形成しています。また、疎水環境ではイオン結合の強度が増強されることが知られています。我々は、相分離後の疎水的な高分子濃厚相にイオン結合が取り込まれるようなゲルを、非常に安価で汎用的な無毒の原料を用いて設計することで、ガラス化するほどに強い相分離を達成しました。低温では透明なゲルは、高温で相分離すると白濁し、高温の硬い状態では、厚さ 1mm 程度のシートで 10kg の重りを支えることができます。

低温と高温の状態を比較すると、硬さは最大で 1800 倍ジャンプし、例えば食用ゼリーが瞬時に硬いプラスチックに変わるような変化に相当します。また、この物性ジャンプは極めて高速で何度でも繰り返し起こすことができます。この材料を用いて、交通事故などの摩擦熱で硬くなり身体を保護する熱応答性スマートプロテクターとしての応用が可能です。また、相分離に伴う大きな吸熱を利用して、電力を用いない省エネルギー型の温度上昇低減材料への応用が期待されます。



A03 班 長谷川 靖哉 教授の論文が COMMUNICATIONS CHEMISTRY に掲載され、プレスリリースを行い、その後各メディア媒体で掲載されました

Stacked nanocarbon photosensitizer for efficient blue light excited Eu(III) emission

Yuichi Kitagawa, Fumiya Suzue, Takayuki Nakanishi, Koji Fushimi, Tomohiro Seki, Hajime Ito, Yasuchika Hasegawa

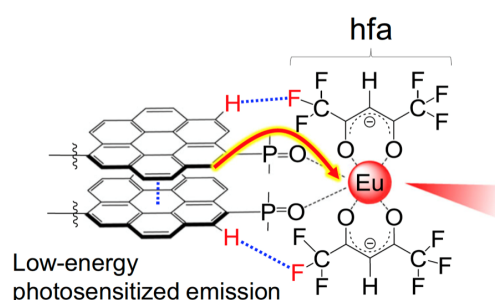
COMMUNICATIONS CHEMISTRY, 2020, 3, 3 DOI: [10.1038/s42004-019-0251-z](https://doi.org/10.1038/s42004-019-0251-z)

高効率な青色励起 Eu(III) 発光のための集積型ナノカーボン光増感剤

青色 LED で励起できる赤色 Eu(III) 錯体の開発はディスプレイなどの光産業分野において重要とされてきましたが、励起三重項を経由する Eu(III) 錯体の光増感発光はこれまで困難とされてきました。我々は 2 枚のナノカーボン構造の自己集積構造を Eu(III) 錯体の配位子に取り付けることで青色励起による Eu(III) 錯体の赤色強発光を初めて実現しました。



The europium Eu(III) complex with nanocarbon antenna emitting fine red light.



The Eu(III) complex containing the stacked nanocarbon structure. The nanocarbon structure works as an antenna to harvest light and transfer the energy to europium efficiently, which then emits red light. (Kitagawa Y., Hasegawa Y., et al., Communications Chemistry, January 3, 2020)

A03 班 長谷川 美貴 教授が A03 班 岩村 崇高 講師らと共同研究した成果である論文が Chem Plus Chem に掲載されました

Chiroptical Spectroscopic Studies on Lanthanide Complexes with Valinamide Derivatives in Solution

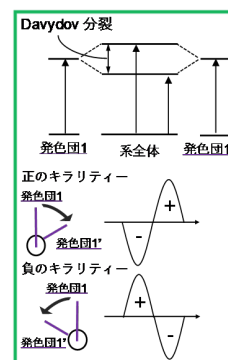
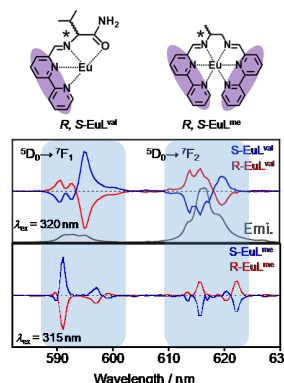
M. Hasegawa, D. Iwasawa, T. Kawaguchi, H. Koike, A. Saso, S. Ogata, A. Ishii, H. Ohmagari, M. Iwamura and K. Nozaki

Chem Plus Chem, 2020, 85, 294-300 DOI: [10.1002/cplu.201900692](https://doi.org/10.1002/cplu.201900692)

バリンアミド誘導体を有するランタニド錯体の溶液中でのキラル分光研究

A03 班長谷川美貴グループ（青山学院大学）と岩村崇高グループ（A03 公募・富山大学）は、高い円偏光発光（CPL）を示すキラルな希土類錯体 R, S-EuLval を新規に開発した。ラセミの関係にある Eu 錯体を用いその単結晶による構造解析により配位子 Lval はバリンアミドビピリジン骨格を持つ四座配位子として Eu と共平面性をもって錯形成することが分かった。比較して 2 個のビピリジン骨格と光学異性部位としてメチル基をもつ六座配位子 S, R-EuLme も合成した。双方ともに分子内にキラル部位を有しているが CPL スペクトルが先の錯体の場合と異なる。これは R, S-EuLme の二個の等価な発色団が不斉の位置にあり、励起子相互作用によって準位が 2 個に分裂することが原因である。

すなわち、この錯体は 2 個のビピリジン部位が右回りあるいは左回りの位置関係にあるため、R, S-EuLval と異なる挙動を示す。以上から、Eu 錯体の CPL の発現は分子にキラルを含ませるだけでなく、分子の発光団の数や位置関係が関係しているということが明らかになった。



A03 班 長谷川 美貴教授の論文が Chemistry International に掲載され、表紙に採択されました

Elements in Sports: From IYPT2019 to TOKYO2020

Miki Hasegawa, Masamichi Yamanaka, Osamu Miyamae, Hayanon Scientific Manga Artist

Chemistry International, **2020**, 1, 5-7, [DOI: 10.1515/ci-2020-0100](https://doi.org/10.1515/ci-2020-0100)

A03 長谷川美貴グループ（青山学院大学）は、A03 山中正道（静岡大学）、宮前収（日鉄総研・AGU 未来材料化学デザイン研究所）および Hayanon Science Manga Studio とともに、国際純正・応用化学連合（IUPAC）が発行する *Chemistry International* に“Elements of Sports”と題し、エッセイを寄稿した。2019 年が国際周期表年であり、2020 年が東京オリンピックが開催される年であることにちなみ、化学、特に元素を広く紹介する機会として執筆し、内容が評価されたため表紙に採択された。





A02 班 伊藤 傑 准教授が ICPAC Yangon 2019 Lecture Award を受賞しました

2019 年 9 月 2 日受賞

A02 班 伊藤 傑 准教授が International Congress on Pure & Applied Chemistry (ICPAC) Yangon 2019（会期 2019/8/6-9）において、ICPAC Yangon 2019 Lecture Award を受賞しました。

A02 班 伊藤 傑 准教授 研究室メンバーが受賞しました

2019 年 11 月 26 日受賞

第 3 回スマート・マテリアル研究会講演会若手奨励賞
高橋 昌平 (M2)

A01 班 井口 弘章助教が第 29 回日本 MRS 年次大会奨励賞を受賞しました

2020 年 1 月 20 日受賞

A01 班 井口 弘章助教が第 29 回日本 MRS 年次大会（会期 2019 年 11 月 27 ～ 29 日）において第 29 回日本 MRS 年次大会奨励賞を受賞しました。（受賞日 2020 年 1 月 20 日）

<受賞論文タイトル>

Syntheses of Porous Molecular Conductors by Electrochemical Self-Assembly of Coordination Polymers



■ 第5回公開シンポジウム

2020年1月31日（金）に、本領域の第5回公開シンポジウムを千葉大学西千葉キャンパス工学系総合研究棟2コンファレンスルームにて開催しました。本領域の研究者ならびに評価グループの徳丸克己先生、北川 進先生、井上晴夫先生、そして一般参加者を含め108名にのぼる多数のご参加を頂きました。シンポジウムでは、はじめに加藤昌子領域代表より領域研究の趣旨、目指す方向と到達目標について説明があり、その後7名の領域研究者から最新の成果と研究の進捗状況について報告を行っていただきました。領域発足から3年目を迎え、ソフトクリスタルのコンセプトについて共通理解が進むとともに、共同研究の成果が表れ、飛躍的な研究の進展が示される報告内容となりました。新しいソフトクリスタル現象が次々と発見されるとともに、ソフトクリスタルの計測技術についても大きな進展がみられ、これまで見ることはできなかった分子のダイナミクスについて新たな知見が得られました。さらに、ソフトクリスタル現象を応用した新しい機能をもつ材料開発も行われ、社会実装につながる成果も報告されました。そして、「ソフトクリスタル講演会」と題して、本領域の評価グループとしてご参画頂いている井上晴夫先生から、ナノ層状空間の制御による新たな分子空間・反応場の創成と機能発現について、ソフトクリスタルの視点を踏まえてご講演を賜り、ソフトクリスタル研究の多様な展開につながる考え方を示していただきました。最後に、評価グループの徳丸克己先生、北川 進先生、井上晴夫先生より、本研究領域の進捗状況に対する高い評価と、本領域の今後のさらなる発展につながるヒントを与えていただきました。参画者一同にとって大変励みになるお言葉を頂き、評価グループの先生方には感謝の念に堪えません。最後に、本シンポジウムの開催にあたり、会場の準備から当日の会議運営に至るご尽力を賜りました、小林範久氏、中村一希氏（千葉大学、A03 班）ならびに関係諸氏に厚く御礼申し上げます。

文責 宮武 智弘（A03-01 分担研究者）

【プログラム】

新学術領域研究「ソフトクリスタル」第5回公開シンポジウム

日時：2020年1月31日

会場：千葉大学西千葉キャンパス 工学系総合研究棟2コンファレンスルーム

13:30-13:50 領域の説明 領域代表 加藤 昌子（北大院理）

13:50-14:20 「ジシラン架橋マクロサイクルの変形異方性によるサーモサリエント現象」
A01 班 山野井 慶徳（東大院理）

14:20-14:50 「ソフトクリスタル化学発光系の創成：結晶内反応の可視化による評価」
A02 班 平野 誉（電通大院情報理工）

14:50-15:20 「外場誘起に伴うソフトクリスタルの微細構造変形観測」
A03 班 佐藤 文菜（自治医大医）

15:20-15:50 「加熱によるハイドロゲルのゴムーガラス転移」
A03 班 龔 劍萍（北大先端生命）



- 15:50-16:10 休憩
- 16:10-16:35 「粉末結晶解析による有機ベイポクロミック結晶の創製と結晶転移機構の解明」 A01 班 植草 秀裕（東工大院理）
- 16:35-17:00 「液晶の結晶化によるソフトクリスタルの分子配向制御」 A03 班 尾崎 雅則（阪大院工）
- 17:00-17:25 「ソフトクリスタル熱的精密測定の新しい展開」 A03 班 森川 淳子（東工大院物質理工）
- 17:25-17:35 休憩
- 17:35-18:15 ソフトクリスタル講演会
「有機／無機ナノ層状複合体環境と光機能発現」
井上 晴夫（首都大学東京 特任教授）
- 18:15- 講評







■ 第4回ソフトクリスタル領域全体会議

2020年2月1日(土)に第4回ソフトクリスタル領域全体会議が、千葉大学千葉キャンパス工学系総合研究棟22階コンファレンスルームにて行われました。本研究領域に参画されている公募班研究者の中から28名の先生方に、各自の研究紹介及び研究進捗状況、今後の研究計画についてご発表いただきました。領域代表からの挨拶や事務局連絡に引き続き、順次ご発表がスタートしました。領域メンバーのこれまでの研究背景、現在までの進捗状況報告、研究計画、など織り交ぜ、会議前半では7名の先生方にご発表頂き、続くコーヒープレイクを挟んで、さらに5名の先生方にご発表頂きました。多くの先生方が公募研究の短い研究期間にも関わらず着実に成果を上げられ、特に共同研究の成果には目覚ましい進展が見受けられ、突出した研究成果の発表も多数ありました。本研究領域が導いたこれらの成果が、今後次々と公表されることで、科学技術振興や社会貢献が大いに期待されます。質疑応答では、専門の異なる研究者の視点からの意見や研究提案も数多くなされ、続く意見交換会でも発表者と参加者の間で議論が続きました。会議後半も同様に、8名の先生方からご発表が続き、コーヒープレイクを挟んで、さらに8名の先生方にご発表頂きました。タイトなスケジュールにも関わらず、評価委員の先生方には各班員の報告に熱心に耳を傾けていただき、ご丁寧にも示唆に富んだご講評をいただきました。会議終了後も個々に具体的な共同研究について話し合いが続き、成功裏に閉会を迎えました。各研究者の研究の進捗について相互理解を深めると共に、この会議で得られた情報を元に、さらなる共同研究を進めて研究を深化させ、学理を究めるための足掛かりとなる有益な時間を参加者が共有できました。最後に、本会議の開催にあたり、会場準備から当日の会議運営に至る随所でご尽力頂きました領域事務局ならびに千葉大学 小林先生、中村先生をはじめ、関係諸氏に厚く御礼申し上げます。

文責 末延知義 (大阪大学, A02-02 研究分担者)

領域会議

日時：2020年2月1日(土) 8:30-17:30 (含 意見交換会)

会場：千葉大学西千葉キャンパス 工学系総合研究棟22階コンファレンスルーム (千葉市稲毛区)

【プログラム】

領域全体会議 (前半)

- 8:30-8:40 開会の挨拶：加藤 昌子 領域代表、
連絡・司会進行：石井 和之 A03 班・班長
- 8:40-8:55 A 03 班 大久保貴志 (近畿大理工)
- 8:55-9:10 A 03 班 長谷川靖哉 (北大院工)
- 9:10-9:25 A 03 班 平田修造 (電通大院情報理工)
- 9:25-9:40 A 03 班 岩村宗高 (富山大院理工)
- 9:40-9:55 A 03 班 中嶋 誠 (阪大レーザー研)
- 9:55-10:10 A 03 班 立川貴士 (神戸大分子フォトサイエンス研究センター)
- 10:10-10:25 A 03 班 羽田真毅 (筑波大エネルギー物質科学研究センター)

10:25-10:45 休憩（コーヒースタンド）
10:45-11:00 A 03 班 田所 誠（東理大理）
11:00-11:15 A 03 班 吉川浩史（関学大理工）
11:15-11:30 A 03 班 石川立太（福岡大理）
11:30-11:45 A 03 班 木下卓巳（東大先端研）
11:45-12:00 A 02 班 岩佐 豪（北大院理）

12:00-13:00 意見交換会（昼食）

領域全体会議（後半）

13:00-13:15 A 02 班 西堀英治（筑波大数理）
13:15-13:30 A 02 班 田代省平（東大院理）
13:30-13:45 A 02 班 伊藤 傑（横国大院工）
13:45-14:00 A 02 班 内橋貴之（名大院理）
14:00-14:15 A 02 班 持田智行（神戸大院理）
14:15-14:30 A 02 班 大山陽介（広島大院工）
14:30-14:45 A 02 班 嘉部量太（沖縄科技大）
14:45-15:00 A 01 班 小門憲太（北大院理）
15:00-15:20 休憩（コーヒースタンド）
15:20-15:35 A 01 班 井口弘章（東北大院理）
15:35-15:50 A 01 班 鈴木康介（東大院工）
15:50-16:05 A 01 班 佐藤弘志（東大院工）
16:05-16:20 A 01 班 生越友樹（京大院工）
16:20-16:35 A 01 班 酒田陽子（金沢大理工）
16:35-16:50 A 01 班 榊 茂好（京大福井センター）
16:50-17:05 A 01 班 松本有正（奈良女大院自然）
17:05-17:20 A 01 班 池田富樹（中央大研究開発機構）
17:20-17:30 挨拶・連絡、ご講評







内在性細孔を持つイオン性結晶を用いた 格子欠陥誘起型ソフトクリスタルの創製

酒田 陽子

金沢大学理工研究域・准教授

(A01 公募班 研究代表者)



蒸気などの弱いマクロ刺激に応答して相転移を引き起こすソフトクリスタルを創製する上で、孔の空いた剛直な環状分子を弱い相互作用により連結した多孔性結晶を作成することは有効なストラテジーであると考えられます。本研究では、屈曲型の配位子と金属イオンの自己集合により得られるカチオン性金属錯体型マクロサイクル「メタロナノベルト」をビルディングブロックとし、内在性の細孔を持つソフトクリスタルの創製を目指しています。

これまでに我々は、キレート二座配位部位を持つ2,3,6,7-テトラアミノトリプチセンを配位子Lとして用い、 Pd^{2+} と自己集合させることにより自由回転ができない剛直なベルト状分子「メタロナノベルト」を効率的に合成することに成功しました^[1]。配位子Lと Pd^{2+} をアセトニトリル中で混合すると、三核、四核、五核のメタロナノベルトの混合物が得られますが、トリエチレングリコール鎖を有するピラー [6] アレーン誘導体をテンプレートとして同条件で錯形成することで、五核メタロナノベルトのみが選択的に構築できることを見出しました(図1)。このメタロナノベルトは金属配位結合で連結されているにも関わらず、テンプレートを除いてもアセトニトリルやメタノールなどの有機溶媒中で安定であることも明らかにしています。また、メタロナノベルトを様々な応用研究へ利用する上で、効率的な官能基化の手法を確立することは重要です。我々は、トリプチセンから二段階で合成可能なヘキサアミノトリプチセンを共通の前駆体とし、多様な1,2-ジケトン類と反応させることで、様々な官能基を有する屈曲型配位子を合成しました。これら配位子を用い、官能基化メタロナノベルトの効率的な合成法を確立しました^[2]。本研究では、これらメタロナノベルトをビルディングブロックとして、酸化還元応答性や特異な構造柔軟性等を併せ持つ新しいソフトクリスタルの創製を目指し、研究を進めています。

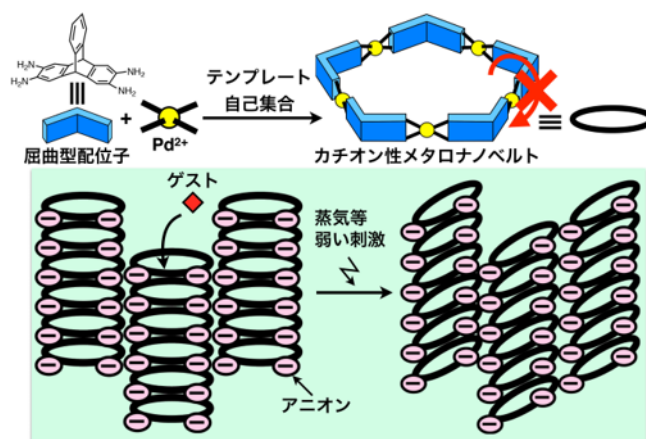


図1. 自己集合により得られるメタロナノベルトの構造とこれをビルディングブロックとしたソフトクリスタルの創製

[1] Y. Sakata, R. Yamamoto, D. Saito, Y. Tamura, K. Maruyama, T. Ogoshi, S. Akine, *Inorg. Chem.* **57** (24), 15500-15506 (2018) DOI: [10.1021/acs.inorgchem.8b02804](https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b02804)

[2] Y. Sakata, Y. Furukawa, S. Akine, *Tetrahedron Lett.* **60** (31), 2049-2053 (2019) DOI: [10.1016/j.tetlet.2019.06.057](https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2019.06.057)

■ ソフトクリスタルにおけるテラヘルツ波パルス分光

中嶋 誠

大阪大学レーザー科学研究所・准教授
(A03 公募班 研究代表者)



テラヘルツ波は、旧来の遠赤外領域の電磁波ですが、近年では光源や分光法の発展が目覚ましく進んでおり、多くの研究に利用されるようになってきています。最近では次々世代の通信規格 6G (Beyond 5G) がテラヘルツ領域に伸びてくることもあり、産業応用への期待も膨らんでいる領域です。我々は外場に敏感なソフトクリスタルのテラヘルツ波による相制御の実現を目的に研究を進めています。テラヘルツ波は、分光手段としても、伝導測定をはじめ、水素結合や分子間振動モードの観測、指紋スペクトルによる物質同定や、結晶多型の同定等にも威力を発揮すると期待されます(下図参照)。

我々はこれまでに、二酸化バナジウムにおいて光照射による絶縁体から金属状態への光誘起相転移ダイナミクスをテラヘルツ波パルスの透過率変化によって明らかにしました^[1]。また、近年はテラヘルツ波の磁場成分を用いて、磁性体において、スピン歳差運動を誘起したり、スピン状態の相制御を行ったりしています^[2-5]。また、最近では波長よりも小さな人工構造体であるメタマテリアルを物質と組み合わせたり、分光のツールとして利用したりすることで、新規の光応答や機能の創出を試みています^[2]。



[1] M. Nakajima, et al., *Appl. Phys. Lett.* **92**, 011907 (2008). DOI: [10.1063/1.2830664](https://doi.org/10.1063/1.2830664)

[2] M. Nakajima, et al., *J. Infrared, Millimeter, Terahertz Waves*, **37**, pp1199-1212 (2016). DOI: [10.1007/s10762-016-0323-4](https://doi.org/10.1007/s10762-016-0323-4)

[3] M. Nakajima, A. Namai, S. Ohkoshi, T. Suemoto, *Opt. Express* **18**, 18260 (2010). DOI: [10.1364/OE.18.018260](https://doi.org/10.1364/OE.18.018260)

[4] T. Kurihara, M. Nakajima, et al., *Phys. Rev. Lett.* **120**, 107202 (2018). DOI: [10.1103/PhysRevLett.120.107202](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.120.107202)

[5] S. Ohkoshi, M. Nakajima, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **141**, 1775-1780 (2019). DOI: [10.1021/jacs.8b12910](https://doi.org/10.1021/jacs.8b12910)

テーブルトップ型超高速電子線を用いた ソフトクリスタルの光誘起現象の動画撮影

羽田 真毅

筑波大学数理物質系・准教授
(A03 公募班 研究代表者)



超高速時間分解電子線回折法は、テーブルトップ型のシステムでフェムト秒からピコ秒（10⁻¹⁵～10⁻¹²秒）という極めて早い時間スケールで生じる分子の動的な構造変化を直接的に観測することが可能な測定手法（図1）である。本手法を用いて、ソフトクリスタル（結晶・液晶など）の光刺激により生じた反応中の構造ダイナミクスを明らかにし、その学理を領域の様々な研究者との共同研究を通して明らかにしたい。

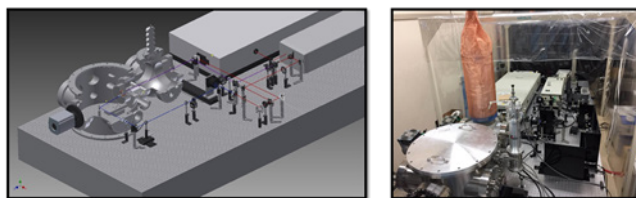


図1. テーブルトップ型超高速時間分解電子線回折装置

本手法を用いた報告の一例として、アゾベンゼン液晶の光異性化による協同的運動を紹介する。1 アゾベンゼン分子は光異性化を示す最も代表的な分子で、紫外光照射によりトランス型からシス型へと変化する。アゾベンゼン分子単独では、光異性化は1ピコ秒程度で起こると報告されているが、液晶中のような分子集団中においては、その応答速度が1マイクロ秒よりも遅くなると考えられてきた。我々は、本手法によりアゾベンゼン液晶の構造変化は100ピコ秒で生じ、これまで考えられてきた速度よりも1万倍速いことを示した。また、光異性化が起こると系は分子が乱れる方向に変化することが多いが、本研究では分子が揃う方向に変化することを示した。さらに、1%程度のわずかな構造の変化で系全体が変化するという協同的な運動も見られた（図2）。超高速時間分解電子線回折法は、このような分子集団の協同的な運動といった光誘起現象の時空間発展を観察する非常に効果的な手法であることが示された。

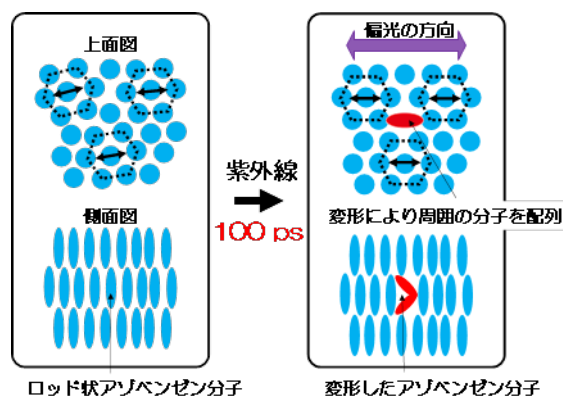


図2. アゾベンゼン分子の光異性化による協同的運動の直接観察

[1] M. Hada et al. *Nature Communications* **10**, 4159 (2019). DOI: [10.1038/s41467-019-12116-6](https://doi.org/10.1038/s41467-019-12116-6)

新学術領域「ソフトクリスタル」ニュースレター

第 10 号 令和 2 年 3 月 30 日発行

発行責任者：加藤昌子（北海道大学大学院理学研究院）

編集責任者：石井和之（東京大学生産技術研究所）

<https://www.softcrystal.org/>

Copyright©2020 Soft Crystal. All Rights Reserved.