

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.13

December, 2020



SOFT CRYSTAL TODAY

ソフトクリスタルと階層を超えたキラリティー伝搬化学と生物の世界を探索 (黒田 玲子).....	1
速度論的自己集合を利用したネットワーク錯体の創製と機能 (河野 正規).....	3
固体 NMR による金属錯体のバイポクロミズム現象の機構解明 (水野 元博).....	5

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

AWARDS.....	10
-------------	----

REPORT

2020年度ソフトクリスタル領域会議②.....	11
--------------------------	----

FRONTIER

典型元素錯体を用いた3重らせん型色素の創製 (小野 利和)	16
ダイナミック HOF: 新しいソフトクリスタルの創製と機能開発 (武田 貴志)	17
刺激応答性金属ソフトクリスタルの開発 (楽 優鳳).....	18

ソフトクリスタルと階層を超えたキラリティー 伝搬化学と生物の世界を探る

黒田 玲子

中部大学先端研究センター・特任教授
(A01-02 班 研究分担者)



酒石酸ナトリウムアンモニウム塩の結晶が自然分掌することをパスツールが発見し、分子自身にキラリティーがあること、そしてそのキラリティーが、半面像というマクロな階層の結晶形態に反映されることが初めて明らかになりました。この場合、酒石酸塩イオンに右型と左型が存在します。水晶や硫酸ニッケルの場合には、キラルでない構成要素の配列の仕方で右型か左型の結晶になりますが、キラリティーは固相状態でのみ存在します。剛直なキラル分子の左右一方から成る系が逆のキラリティーを持つキラル結晶両方を形成する例を把握していませんが、液晶では長い脂肪酸鎖を持つ L-アミノ酸誘導体がわずかな構造の違いで、ネマティック相の左右性が逆転する面白い例も報告されています。我々はこれまでに、容易にキラリティーを逆転することができる軸不斉を持つ有機分子（図 1）が、ラセミ結晶、および、キラル結晶の両方を含む多形を示すことを報告してきました。結晶成長過程を工夫し、過飽和状態、過冷却状態（図 1）を作ること、キラリティーを伝搬できることも見出しています¹。これは、いわゆるソフトクリスタル状態を経ての現象といえます。結晶を共粉碎することでキラリティーが伝搬すること¹、さらに最近、結晶表面で溶媒の影響で、自然分掌が起きる興味深い現象も見出しました¹。ミクロとマクロの階層の架け橋を、キラリティーを介して明らかにする研究を“カイロモルフォロジー研究”と命名し、20年間打ち込んできています。結晶学分野では、上記のように、どのようにして何十兆個もの分子が凝集して結晶を形成するのか、そのプロセスを、キラリティーを介して明らかにしようとしています。また、固体状態のキラリティーも測定できるキラル分光光度計 UCS-1,-2,-3 号機を開発しました。最近、UCS-1 を用いてゲル状態 2、膜状態 3（図 2）にある分子が、外部刺激によって容易にコンフォメーションを変える過程を追跡できました。

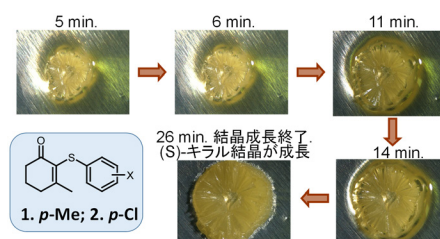


図 1. 2 の過冷却溶液に 1 の種結晶を加えると、アキラル結晶を生成する 2 は、1 と同じキラリティーの同じ空間群結晶となる

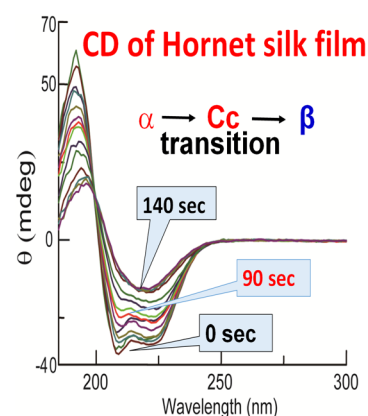


図 2. 水蒸気にあてると容易に 2 次構造が変わる。USC-1 による測定

生命世界では話はさらに面白くなります。生命世界はホモキラルで、地球上の全生命体は L-アミノ酸からなるタンパク質で構築されています。しかし、マクロの階層では右型と左型の個体が存在します。1 万人に一人いるヒトの内臓逆位、種によって右巻あるいは左巻である巻貝も、L-

蛋白質からできていることに変わりはありません。ボディプランは多くの遺伝子により厳密にプログラムされています。分子、細胞、器官、臓器、個体という階層間のつながりを、キラリティーを介して明らかにする鍵が潜んでいると考え、生物分野のカイロモルフォロジー研究も行っています。1世紀、世界中で探索されていた巻型決定遺伝子は、真核生物に普遍的にあるアクチン関連遺伝子 *diaphanous* であることをつきとめました⁴⁻⁶。たった1個の遺伝子が受精卵で既にキラリティーを決めており、階層を超えてマクロなレベルの巻型を制御しているのです。LsDia1 および LsDia2 という蛋白質が両方受精卵中にあると右巻貝、このうちの LsDia2 をゲノム編集で欠損させると代々左巻の貝になりました^{4,5} (図3①)。また、胚の物理的操作でも左右巻型が逆転します⁷ (図3②,③)。二タンパク質には89.4%の高い相同性があり、わずかの違いで左右性が逆転するということは驚くべきことです。細胞内という液体と固体の中間状態で何が起きているのか、二つのタンパク質の挙動の違いを分子レベルで明らかにすることが可能であると考え、更なる研究を展開しています。

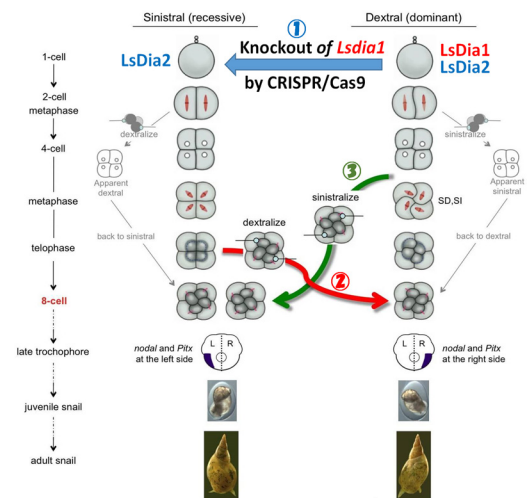


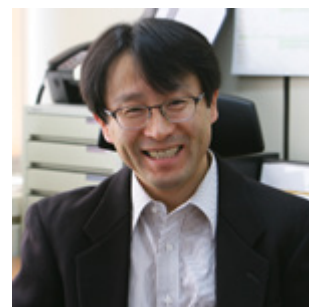
図3. ゲノム編集・物理的胚操作による巻型の逆転

1. R. Kuroda et al., *Chirality* 2011, **13**, 15, 16, 17; *ICCOSS*, 2011, **13**, 15; *Gordon Research Conference* 2018 etc., to be published.
2. E. Hasuike, A. Mizutani Akimoto, R. Kuroda, K. Matsukawa, Y. Hiruta, H. Kanazawa, and R. Yoshida. *Chem. Commun.*, **53**(21), 3142-3144 (2017). DOI: [10.1039/C7CC00279C](https://doi.org/10.1039/C7CC00279C).
3. R. Kuroda, T. Kameda, *Chirality*, **50** (3), 541-547 (2018). DOI: [10.1002/chir.22824](https://doi.org/10.1002/chir.22824).
4. M. Abe and R. Kuroda, *Development*, **146** (9) Dev175976 (2019). DOI: [10.1242/dev.175976](https://doi.org/10.1242/dev.175976).
5. R. Kuroda, M. Abe, *Development*, **147** (2020). DOI: [10.1242/dev.187435](https://doi.org/10.1242/dev.187435).
6. R. Kuroda, K. Fujikura, M. Abe, Y. Hosoiri, S. Asakawa, M. Shimizu, S. Umeda, F. Ichikawa, H. Takahashi, *Scientific Reports*, **6**, 34809 (2016). DOI: [10.1038/srep34809](https://doi.org/10.1038/srep34809).
7. R. Kuroda, B. Endo, M. Abe, M. Shimizu, *Nature*, **462**, 790-794 (2009). DOI: [10.1038/nature08597](https://doi.org/10.1038/nature08597).

速度論的自己集合を利用した ネットワーク錯体の創製と機能

河野 正規

東京工業大学理学院・教授
(A02-01 班 研究代表者)



ネットワーク錯体（配位高分子、MOF）はソフトクリスタルであり、柔軟性と大きな表面積を有し、その設計性の自由度の高さから、分子篩、選択的分子認識、発光・磁性材料、触媒、ドラッグデリバリーなど精力的に研究され、本格的に応用研究が行われている状況です。しかしながら、既報のネットワーク錯体は応用研究のために熱力学的に安定な構造体が大半です。その合成法のため本来ゲストと相互作用できる部位が骨格形成に使われるために細孔の表面は相互作用性に乏しい空間が形成されることになります。そこで私たちは金属コネクタと配位子を速度論的に自己集合させることにより相互作用部位が細孔表面に露出するような合成法を開発してきました（図1）。特に、配位子や金属コネクタに相互作用部位を意図的に導入することにより自己集合の過程で生成する中間状態のポテンシャル井戸を深くすることにより準安定構造を単離することに成功しました¹⁾。私たちの予想した通り、速度論的生成物は細孔に相互作用部位が生成すること、また熱力学的生成物よりも大きな細孔が形成されることが分かりました。

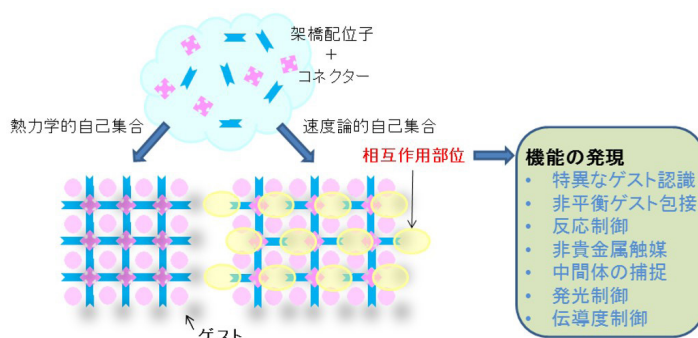


図1 ネットワーク錯体の合成概念図

特筆すべきは、準安定構造でも反応溶液から取り出すことにより、応用研究のために必要な熱力学的に十分な安定性を有することを見出したことです。また、その相互作用部位の存在のおかげで通常では見られない化学吸着や、これまで知られていなかった反応および化学結合の形成をX線構造解析により解明しました²⁾⁻⁴⁾。また、相互作用性配位子の開発により配位子のソフトクリスタルが分子配向や酸化還元特性により特異な伝導・光学特性を示すことを見出しました（図2）⁵⁾⁻⁸⁾。

ネットワーク錯体は四半世紀にわたり精力的に研究されてきたにもかかわらず依然として未開拓な領域が残っています。速度論的生成物は準安定構造のために様々な構造変化を示し、物性も変化します。そのため私たちは非経験的粉末X線構造解析やPDF解析などを用いた研究に取り組んできました。その一連の研究の中で、加熱により構造の組み換えが起こり、ネットワーク錯体の発光特性が大きく変化する系を見出し今回の「発光性ネットワーク錯体の励起構造の解明」という研究提案につながりました。コネクタである銅ハロゲン二核錯体が二つのユニットに分解することを見出し、銅ハロゲン錯体が外部刺激に対して非常に柔軟であることを示す興味深い結果だと思います。現在、その発光挙動の変化の起源をX線回折と分光法により研究してい

まず。ソフトクリスタルのメンバーの皆様との協奏的相互作用により新たな化学反応が生まれることを楽しみにしております。

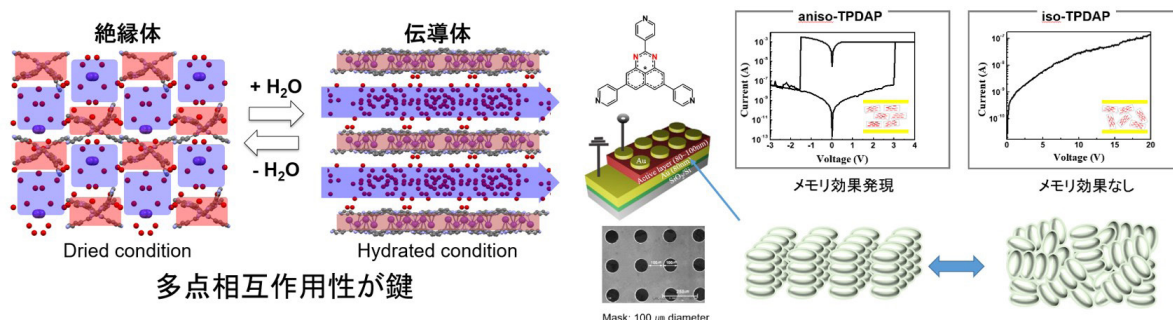


図2 相互作用性配位子による構造と物性の相関：酸化還元不活性な配位子による絶縁体とイオン伝導体とのスイッチングのX線回折によるその場観察（左図）と酸化還元活性な配位子の異方的配列による抵抗可変型メモリの構築（右図）

- 1) H. Ohtsu, M. Kawano, *Chem. Commun.* **53**, 8818-8829 (2017). DOI: [10.1039/C7CC04277A](https://doi.org/10.1039/C7CC04277A).
- 2) H. Kitagawa, H. Ohtsu, M. Kawano, *Angew. Chem. Int. Ed.* **52**, 12395-12399 (2013). DOI: [10.1002/anie.201306776](https://doi.org/10.1002/anie.201306776).
- 3) H. Ohtsu, W. Choi, N. Islam, Y. Matsushita, M. Kawano, *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 11449-11452 (2013). DOI: [10.1021/ja4046718](https://doi.org/10.1021/ja4046718).
- 4) H. Kitagawa, H. Ohtsu, A. J. Cruz-Cabeza, M. Kawano, *IUCrJ.* **3**, 232-236 (2016). DOI: [10.1107/S2052252516008423](https://doi.org/10.1107/S2052252516008423).
- 5) Y. Yakiyama, G. R. Lee, S. Y. Kim, Y. Matsushita, Y. Morita, M. J. Park, M. Kawano, *Chem. Commun.* **51**, 6828-6831 (2015). DOI: [10.1039/C5CC01568E](https://doi.org/10.1039/C5CC01568E).
- 6) J. Kim, H. Ohtsu, T. Den, k. Deekamwong, I. Muneta, M. Kawano, *Chem. Sci.* **10**, 10888-10893 (2019). DOI: [10.1039/C9SC04213J](https://doi.org/10.1039/C9SC04213J).
- 7) J. Y. Koo, Y. Yakiyama, G. R. Lee, J. Lee, H. Choi, Y. Morita, M. Kawano, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, **138**, 1776-1779. DOI: [10.1021/jacs.5b12355](https://doi.org/10.1021/jacs.5b12355).
- 8) K. Nakanishi, H. Ohtsu, G. Fukuhara, M. Kawano, *Chem. Eur. J.* **25**, 15182-15188 (2019). DOI: [10.1002/chem.201903764](https://doi.org/10.1002/chem.201903764).

固体 NMR による金属錯体の ベイポクロミズム現象の機構解明

水野 元博

金沢大学ナノマテリアル研究所・教授

(A01 公募班 研究代表者)



蒸気に応答して可逆的に色が変化するベイポクロミズムは、ソフトクリスタルが有する興味深い現象の一つですが、平面四配位白金 (II) 錯体は蒸気吸着に伴って起こる僅かな構造変化でも色変化として出力する事が可能であるため、特に注目を集めています^[1,2]。これらベイポクロミック金属錯体における、吸着分子の選択性や多段階の変色特性など、機能向上のためには、吸着分子の運動状態や金属錯体との相互作用、蒸気吸着過程の局所構造変化、金属の電子状態の解析が重要です。本研究では、これらの解析を固体 NMR 法により行い、ベイポクロミズム現象のメカニズム解明を行うとともに物質設計に役立つ情報を提供することを目指します。

本グループでは、固体 ^2H NMR のスペクトルや緩和時間を用いた分子運動の解析法を開発してきました^[3]。粉末試料の ^2H NMR スペクトルは分子運動によって特徴的な線形を示します (図 1)。そこで、分子運動のモードと速さを考慮したスペクトルのシミュレーションを行い、実測スペクトルにフィッティングすることで、分子運動を詳細に解析できます。1 次元スペクトルでは、 $10^4 \sim 10^7 \text{ s}^{-1}$ 程度の速さの分子運動の解析ができます。これより速い分子運動の解析は、 ^2H NMR のスピン - 格子緩和時間 (T_1) を用います。 T_1 の測定における反転回復過程のスペクトルの線形を解析することで、運動モードや速さを解析できます (図 2)。1 次元スペクトルでは解析できない遅い分子運動は ^2H NMR の 2 次元交換スペクトルで解析できます (図 3)。2 次元交換スペクトルでは、分子運動が無いと対角成分しか現れませんが、遅い分子運動があると非対角成分が現れます。非対角成分の線形を解析することで、分子運動のモードを知ることができます。

これらの手法を用いて、多孔性ベイポクロミック白金 (II) 錯体のゲスト分子の運動状態の解析を進めています。また、本領域での共同研究により、ソフトクリスタルの多様な機能と分子運動

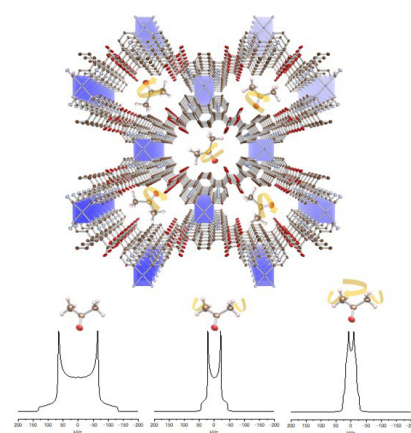


図 1 ^2H NMR スペクトルによる多孔質結晶中の分子運動の解析

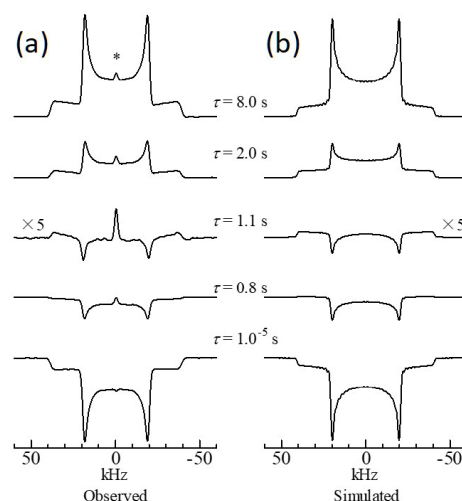
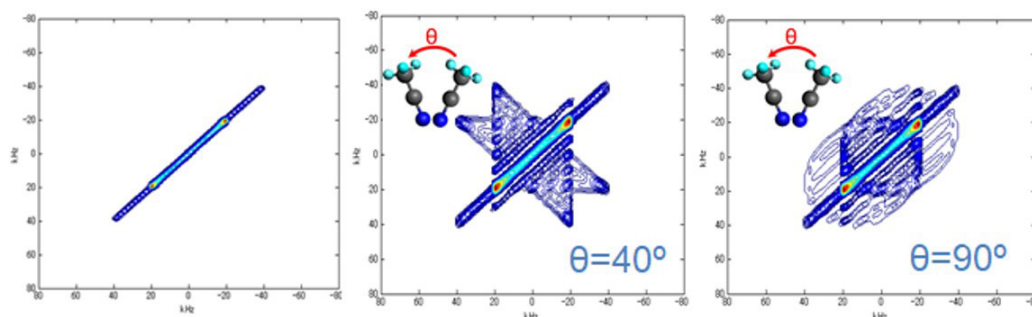


図 2 反転回復法による T_1 測定時のスペクトルの回復過程
(a) 実測, (b) 計算

の関係を明らかにすることで、ソフトクリスタルの新たな機能開拓につながる情報が得られると期待しています。



(a) 静止状態

(b) 40° 再配向運動

(c) 90° 再配向運動

図3 ^2H NMR の2次元交換スペクトル

- [1] M. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **80**, 287-294 (2007). DOI: [10.1246/bcsj.80.287](https://doi.org/10.1246/bcsj.80.287)
- [2] Y. Shigeta, A. Kobayashi, T. Ohba, M. Yoshida, T. Matsumoto, H.-C. Chang, M. Kato, *Chem. Eur. J.*, **22**, 2682–2690 (2016). DOI: [10.1002/chem.201503247](https://doi.org/10.1002/chem.201503247)
- [3] M. Mizuno, in *Experimental approaches of NMR spectroscopy*; ed. The Nuclear Magnetic Resonance Society of Japan, Springer, 2018; 341-364. DOI: [10.1007/978-981-10-5966-7](https://doi.org/10.1007/978-981-10-5966-7)

A03 班 グン 剣萍教授らの論文が Advanced Materials に掲載されました

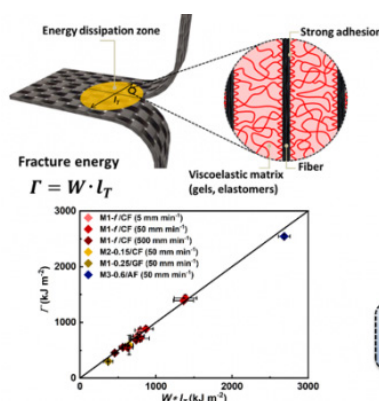
Fiber-reinforced Viscoelastomers Show Extraordinary Crack Resistance that Exceeds Metals

W. Cui, D. R. King, Y. Huang, L. Chen, T. L. Sun, Y. Guo, Y. Saruwatari, C.-Y. Hui, T. Kurokawa and J. P. Gong

Advanced Materials, 2020, 32(31), 1907180 DOI: [10.1002/adma.201907180](https://doi.org/10.1002/adma.201907180)

金属を凌ぐ引き裂き耐性を有する繊維強化粘性エラストマー

ソフト繊維強化ポリマー（FRP）は、ゴム状のマトリックスと硬い繊維布で構成されており、曲げやねじりによる変形を可能にしつつ、引張強度が高いため、産業界で広く利用されています。それにもかかわらず、既存のソフト FRP は、界面剥離による亀裂伝播に対して比較的弱いため、使用中の破損のリスクがあります。この報告では、強度が高く、同時に並外れた耐亀裂性を示すソフト FRP を開発しました。戦略として、繊維布をアクリレートモノマーに十分含浸し、モノマーを重合して強靱な粘弾性マトリックスを合成することです。これにより、強力な界面相互作用と繊維間に存在するマトリックス間のインターロック構造を備えた柔らかい複合材料が得られます。破壊エネルギーは、繊維とマトリックスの慎重仕事量と繊維を伝って分散するダメージの範囲で力の伝達長で決まります。このシンプルな関係は、非常に丈夫なソフト複合材料創製的设计指針となります。



Strong interface
Efficient force transmission

$$\tau_{\text{interface}} > \tau_{\text{matrix}}$$

Large modulus ratio
Large force transfer length

$$l_T \propto \left(\frac{E_f}{\mu_m}\right)^{\frac{1}{2}}$$

Highly energy-dissipative components
High energy density to failure

$$W = W_f V_f + W_m (1 - V_f)$$

A03 班 グン 剣萍教授らの論文が Proceedings of the National Academy of Sciences に掲載され、各メディアで報道されました

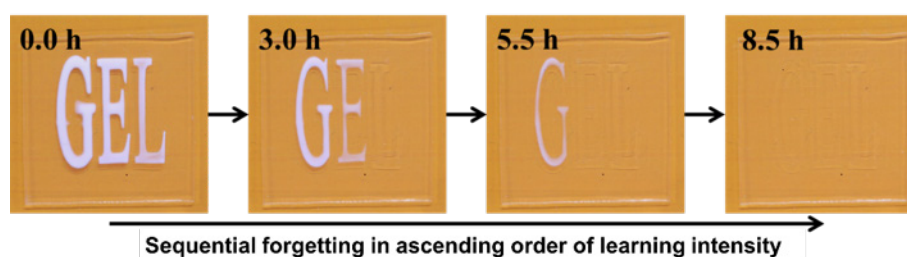
Hydrogels as Dynamic Memory with Forgetting Ability

C. Yu, H. Guo, K. Cui, X. Li, Y. N. Ye, T. Kurokawa and J. P. Gong

Proceedings of the National Academy of Sciences, 2020, 117(32), 18962-18968 DOI: [10.1073/pnas.2006842117](https://doi.org/10.1073/pnas.2006842117)

忘却能力を持つ動的記憶素子としてのハイドロゲル

脳を模倣した動的情報記憶能を有する物理結合ゲルを開発した。本ゲルは室温では透明だが、熱により局所的に白化し、情報を記憶出来る。本情報は一定時間後に消滅するが、その保持時間は、情報書き込み温度や時間（学習強度）が大きいほど長い。本仕組みは、学習強度が大きい情報を選択的に保存する脳の仕組みに類似しており、重要でない情報を自発的に忘却する動的記憶素子として利用できる。



A01 班 加藤 昌子教授らの論文が *Angewandte Chemie, International Edition* に掲載されました

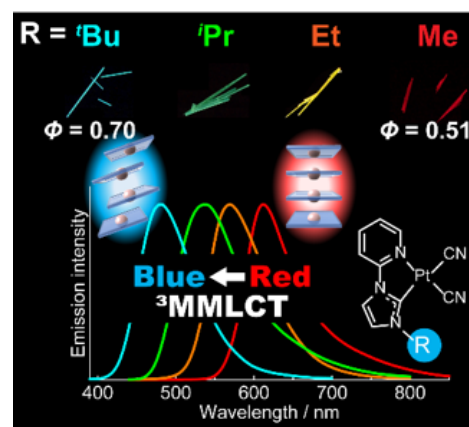
Intense Red - Blue Luminescence Based on Superfine Control of Metal - Metal Interactions for Self - Assembled Platinum(II) Complexes

D. Saito, T. Ogawa, M. Yoshida, J. Takayama, S. Hiura, A. Murayama, A. Kobayashi, and M. Kato

Angewandte Chemie, International Edition, **2020**, 59(42)18723-18730 DOI: [10.1002/anie.202008383](https://doi.org/10.1002/anie.202008383)

金属間相互作用の超微細制御による集積白金 (II) 錯体の赤～青色強発光の実現

自己集積することにより特異な発光を示す集積発光性白金 (II) 錯体結晶において、N-ヘテロ環状カルベン配位子の置換基を系統的に変えることで白金間相互作用の精密制御に成功し、金属-金属-配位子電荷移動 ($^3\text{MMLCT}$) 状態に基づく強発光を全可視領域で制御可能としました。その結果、赤、黄、緑色発光に加えて、初めて、青色 $^3\text{MMLCT}$ 発光を実現しました。



A01 班 酒田 陽子 准教授らの論文が *Chemical Communications* 誌 の 2020 Emerging Investigator に選出され、その特集号に掲載され、Front Cover に選ばれました

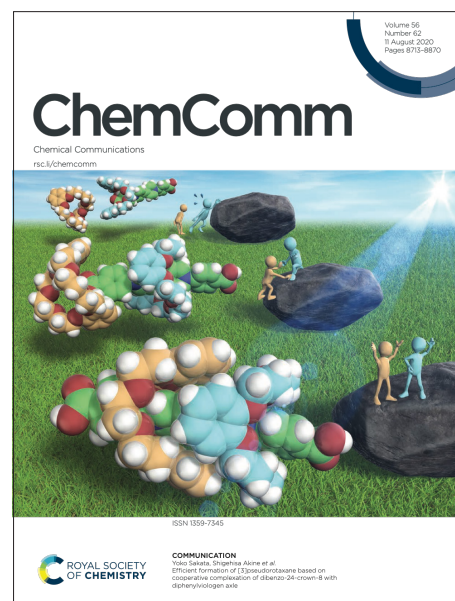
Efficient formation of [3]pseudorotaxane based on cooperative complexation of dibenzo-24-crown-8 with diphenylviologen axle

Y. Sakata, T. Ogura, and S. Akine

Chemical Communications, **2020**, 56, 8735-8738 DOI: [10.1039/d0cc03131c](https://doi.org/10.1039/d0cc03131c)

ジベンゾ -24- クラウン -8 とジフェニルビオロゲンの協同的錯形成に基づく [3] 擬ロタキサン の効率的形成

ジベンゾ -24- クラウン -8 を輪分子、ジフェニルビオロゲン誘導体を軸分子として含む [3] 擬ロタキサンが協同的に形成することを見出した。また、これを利用することにより [3] ロタキサン の効率的な合成にも成功した。



A03 班 長谷川 靖哉 教授らの論文が ChemPhysChem に掲載され、Cover picture に選出されました

Circularly Polarized Absorption and Luminescence of Semiconductor Eu-OCN Nanocrystals in the Blue Region of the Electromagnetic Spectrum

Yasuchika Hasegawa, Katsumasa Koide, Makoto Tsurui, Yuichi Kitagawa, Takayuki Nakanishi, Yoshihiro Doi, Yukio Hinatsu, and Koji Fushimi

ChemPhysChem, 2020, 21, 2019-2024 DOI: [10.1002/cphc.202000468](https://doi.org/10.1002/cphc.202000468)

半導体 Eu-OCN の磁場印加における円偏光吸収と円偏光発光

Eu 金属とウレアから合成されたナノロッド $\text{Eu}(\text{OCN})_2(\text{OC}(\text{NH}_2)_2)$ を 220 度でソフトクリスタル相転移することにより、ナノ結晶 $\text{Eu}(\text{OCN})_2$ の合成に世界で初めて成功した。この $\text{Eu}(\text{OCN})_2$ ナノ結晶は磁場印加で円偏光発光を示すことが初めて明らかとなった。





A01 班 酒田 陽子 准教授が令和 2 年度錯体化学会研究奨励賞を受賞しました

2020 年 9 月受賞

A01 班 酒田 陽子 准教授が令和 2 年度錯体化学会研究奨励賞を受賞しました。

表彰：錯体化学会第 70 回討論会（令和 2 年 9 月 19 日～ 21 日 茨城大学）

<受賞論文タイトル>

「Development of Kinetically Controlled New Functional Supramolecular Coordination Complexes」

酒田 陽子（金沢大学理工研究域物質化学系）

[令和 2 年度錯体化学会 研究奨励賞](#)

領域代表 A01 班 加藤 昌子教授が令和 2 年度 錯体化学会賞を受賞しました

2020 年 9 月受賞

領域代表 A01 班 加藤 昌子教授が令和 2 年度 錯体化学会賞を受賞しました。

表彰：錯体化学会第 70 回討論会（令和 2 年 9 月 19 日～ 21 日 茨城大学）

<受賞論文タイトル>

「光機能性クロミック金属錯体化学の創成」

加藤 昌子（北海道大学大学院理学研究院）

[令和 2 年度 錯体化学会賞](#)

A02 班 鈴木 修一准教授が第 18 回有機合成化学協会関西支部賞を受賞しました

2020 年 11 月 27 日受賞

A02 班 鈴木 修一准教授が第 18 回有機合成化学協会関西支部賞を受賞しました。

受賞：2020 年 8 月 25 日公開 （授賞式 2020 年 11 月 27 日）

<受賞論文タイトル>

「安定開殻 π 電子系分子システムの創製法開拓と機能展開」

鈴木 修一（大阪大学大学院基礎工学研究科 准教授）

[第 18 回有機合成化学協会関西支部賞](#)



2020年度ソフトクリスタル領域会議②（共同研究推進会議）

2020年10月17日（土）に、北海道大学学術交流会館講堂での会場とWeb会議システムを併用しながら、本年度2度目となる共同研究推進会議として、2020年度ソフトクリスタル領域会議②を開催しました。前回の京都での会議を参考に、一部の参加者（17名）は交流会館講堂にて対面で会議に参加し、その他の領域メンバーはWeb会議システムを利用して参加するハイブリッド型の講演形式を採用しました。現在もなお、領域研究者の所属機関によっては出張が許可されないところも多く、今回も領域メンバー（60名）がオンラインでの参加となりました。

会議は、領域事務局の石井和之先生からの連絡事項と領域代表の加藤昌子先生からのご挨拶の後、今年度より参画されている研究者と前回より継続して参画されている研究者による計18件の様々な研究報告が行われました。多くの大学や研究機関が10月以降も新型コロナウイルスの影響により研究活動に制約を受けている状況ですが、ソフトクリスタルとしての機能を持った新たな物質についての報告やソフトクリスタル現象の原理解明につながる新しい構造・物性評価方法の提案など多彩な研究報告がなされました。更には、本領域内で報告されたソフトクリスタルを使ったデバイス化への共同研究や新たな機能創出へのアプローチなど、各研究者の専門性を活かした共同研究推進による新たな研究テーマに関する成果報告も数多く見受けられました。

今回も質疑応答は会議システムを使った顔が見える形でのディスカッションに加えて、文字入力チャットを用いた講演時間外でも可能な情報交換ツールを利用して、新たな共同研究提案などの意見交換が行われました。会場では、昼食時間を利用して参加者同士の自己紹介や研究提案など対面ならではのコミュニケーションがありました。また、領域代表の加藤昌子先生と領域事務局の石井和之先生から、次回は、1月に公開シンポジウムと領域全体会議を、九州大学の恩田先生（A03 班）の協力を得ながら実施することを報告いただきました。今後計画している領域会議や国際シンポジウムなど様々な場面で、領域メンバーが顔を合わせてのディスカッションや共同研究の提案が再開できることを祈念して共同研究推進会議を終えました。

最後に、本会議の開催にあたりましては領域代表の加藤先生ならびに研究室スタッフの皆様、領域事務局の石井先生ならびに事務局スタッフの皆様にご尽力いただきました。改めまして、関係の皆様に厚く御礼申し上げます。

（文責 塩塚理仁（名工大大学院工学研究科・A01-01 班））

【プログラム】

2020年度ソフトクリスタル領域会議②（共同研究推進会議）プログラム

日程：2020年11月17日

会場：北海道大学学術交流会館講堂（Web会議併用）

09:20～09:25	開会の挨拶 領域代表 加藤 昌子（北大院理）
09:26～09:44	A01 班 小門 憲太（北大電子研）
09:45～10:03	A01 班 関根あき子（東工大院理）



10:04 ~ 10:22	A01 班 水野 元博（金沢大ナノマテリアル研）
10:23 ~ 10:41	A01 班 林 正太郎（高知工大環境理工）
10:42 ~ 10:51	【休憩】
10:51 ~ 11:09	A02 班 岩佐 豪（北大院理）
11:10 ~ 11:28	A02 班 倉持 昌弘（東大院新領域）
11:29 ~ 11:47	A03 班 長谷川 靖哉（北大院工）
11:48 ~ 12:06	A03 班 羽田 真毅（筑波大エネルギー物質科学研）
12:07 ~ 13:10	【意見交換会（昼食）】
13:10 ~ 13:28	A03 班 武田 貴志（東北大多元研）
13:29 ~ 13:47	A01 班 塩塚 理仁（名工大院工）
13:48 ~ 14:06	A01 班 中谷 直輝（東京都立大院理）
14:07 ~ 14:25	A02 班 河野 正規（東工大院理）
14:26 ~ 14:44	A03 班 平田 修造（電通大院情報理工）
14:45 ~ 14:55	【休憩】
14:55 ~ 15:13	A03 班 立川 貴士（神戸大分子フォト）
15:14 ~ 15:32	A03 班 今井 喜胤（近大理工）
15:33 ~ 15:51	A03 班 高江 恭平（東大生産研）
15:52 ~ 16:10	A03 班 森川 淳子（東工大院物質理工）
16:11 ~ 16:29	A03 班 宮武 智弘（龍谷大先端理工）
16:30 ~ 16:35	閉会・諸連絡



2020年10月17日
ソフトクリスタル領域会議@北海道大学

外部刺激に応答する
異方伸縮ソフトクリスタルを用いた
結晶変形挙動の合理的設計

Rational design of crystal transforming behavior
by using anisotropically transforming soft crystals
responding to external stimuli

A01公募班 研究代表者 小門 憲太 (北大電子研 准教授)
研究協力者 佐田 和己 (北大院理 教授)

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

ソフトクリスタル 第3回領域会議
2020 October. 17, 2020 (WebEX)

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

公募班 植草 秀裕
発表: 関根あき子
東京工業大学理学院

植草 秀裕 関根あき子

固体NMRによる金属錯体のベイポクロミズム現象
の機構解明

金沢大学ナノマテリアル研究所
水野元博 (A01班)

研究協力者
金沢大学ナノマテリアル研究所 重田 泰宏
金沢大学ナノマテリアル研究所 石井 史之
金沢大学大学院自然科学研究科 栗原 拓也

ソフトクリスタル共同研究推進会議
2020年10月17日(土)

2020.10.17

機械的に変形可能な
機能性ソフトクリスタルの創生と解析

1. 高知工科大・環境理工・化学
2. 高知工科大・分子デザイン研究センター
林 正太郎 (Shotaro Hayashi)
hayashi.shotaro@kochi-tech.ac.jp

研究協力者
河東田道夫 (早稲田大学)
渡邊智 (熊本大学)
星野哲久 (東北大学)

ソフトクリスタル共同研究推進会議
2020年10月17日 (土) 9:20-16:35

A02公募班 分子結晶の励起状態と発光機構

研究代表者: 岩佐 豪 (北大院理、助教)
研究協力者: 武次徹也 (北大院理、教授)

キーワード:
DFT/TDDFT計算
励起状態・発光
分子間相互作用
錯体・クラスター

QM/MM Weak interactions Charge transfer

新学術「ソフトクリスタル」領域全体会議 (2020.10.17, 土)

時分割回折X線ブリッキングによる
ソフトクリスタル動的特性観測

倉持 昌弘
(東京大・院・新領域)

発表: 12分、質疑応答: 5分

東京大学 THE UNIVERSITY OF TOKYO AIST Operando

希土類錯体から配位高分子へ
ソフトクリスタル変形と光機能評価

WPI-ICReDD 北大院工 長谷川靖哉

相転移するキラル希土錯体

Y. Hasegawa, H. Ito, T. Iwasa, K. Ishii et al., Chem. Commun., 2018.
Y. Hasegawa, Y. Kitagawa, T. Seki, H. Ito et al., Chem. Eur. J. 2019.
Y. Kitagawa, T. Seki, H. Ito, Y. Hasegawa, Comms Chem (Nature.com) 2020.
M. Tsurui, Y. Hasegawa et al., In preparation.

ソフトクリスタル
Masaki Hada のアクション 2020/10/17

公募班A03

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
構造ダイナミクスの動画撮影

筑波大学エネルギー物質科学センター
羽田 真毅

01/15



TOHOKU UNIVERSITY
IMRAM
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

ソフトクリスタル
共同研究推進会議
(20/10/17)

ダイナミックHOF:新しいソフトクリスタルの創製と機能開発

研究代表者 武田 貴志
研究協力者 芥川 智行、星野 哲久
(東北大学多元物質科学研究所)

塩仁 塩澤のアナウンスメント
ソフトクリスタル共同研究推進会議2020.10.17

発光性スマートソフトクリスタルの環境応答機能

A01-01班研究分担者 名古屋工業大学大学院工学研究科工学専攻
生命・応用化学プログラム
塩澤 理仁

NI Tech
SOFT CRYSTALS
KARENHI

A01-33
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

2020年10月17日
共同研究推進会議

周期的QM/MM法によるソフトクリスタルの構造と電子状態制御に関する理論研究

研究代表者：中谷 直輝 (東京都立大学)

キーワード：量子化学計算、構造解析・予測、スペクトル解析、遷移金属錯体、クロミック結晶、QM/MM法、DFT法、post-HF法、多参照理論

発光性ネットワーク錯体の励起構造の解明

Marie Okuyama
Dr. Hiroyoshi Ohtsu

東工大・理 河野 正規

A03公募班
Shuzohirataのアナウンスメント
ソフトクリスタル共同研究推進会議
2020年10月17日

残光機能や散乱機能を可逆的に制御可能なソフトクリスタルの構築

電気通信大学大学院情報理工学研究所
平田 修造

UEC 電気通信大学

Takashi Tachikawaのアナウンスメント
2020.10.17
新学術領域「ソフトクリスタル」領域 共同研究推進会議
(オンライン)

ソフトクリスタルにおける刺激応答構造ダイナミクスの1粒子発光観測

A03 公募班 立川貴士
神戸大学 分子フォトサイエンス研究センター
E-mail: tachikawa@port.kobe-u.ac.jp

ソフトクリスタル (2020/10/17)

固体刺激応答特性を有するエラストマーラッピングソフトCPL材料の開発

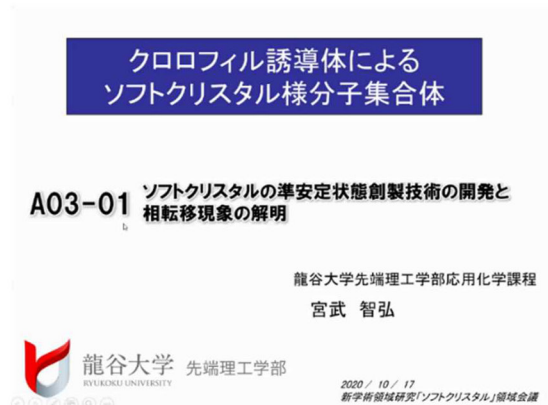
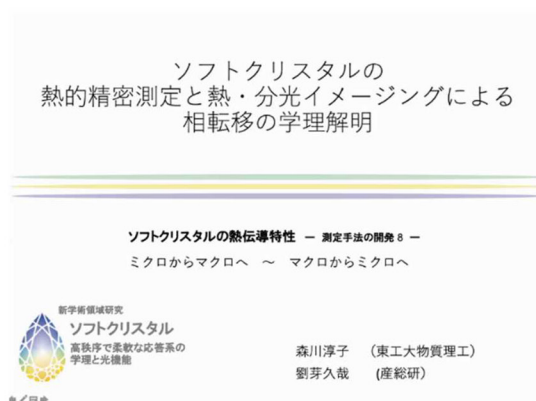
A-03 近畿大学理工学部
今井喜胤

Physics of Soft Crystals

東京大学生産技術研究所
着霜制御サイエンス社会連携研究部門 高江恭平

Novel functions
Novel structures

Old and New Physical principles

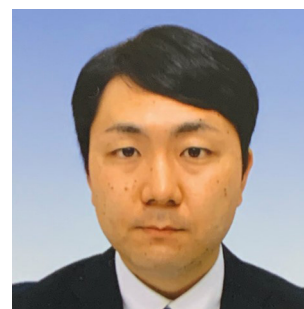


■ 典型元素錯体を用いた 3 重らせん型色素の創製

小野 利和

九州大学大学院工学研究院・助教

(A02 公募班 研究代表者)



発光には、右・左回転する 2 種類の円偏光発光 (CPL: Circular Polarized Luminescence) があり、3D ディスプレイ、セキュリティ、センサへの応用が期待されています。CPL 特性を示す色素は、キラルな有機低分子 (ヘリセン、ビナフチル、環状・筒状構造体等)、キラルな金属錯体、ランタノイド錯体、分子集合体・有機高分子 (らせん高分子等) に大別されます。しかし従来の CPL 材料は、①高価なキラル源やレアメタルを原料とする、②煩雑・高環境負荷な有機合成が必要、③熱や媒質変化に対する低い安定性 (ラセミ化)、など多くの問題点を抱えています。そこで新たな CPL 材料として、近年我々は、3つの 4 座配位子と 2つの 3 価典型元素 (Al, Ga, In) からなる中性の二核三重らせん錯体を報告しています (図 1)。^[1] ①右巻き (P 体)、左巻き (M 体) の違いにより光学活性を示すため高価なキラル源が不要、②金属イオンと多座配位子との錯形成で簡便に合成可能、③高温、強酸性 (強塩基) に対する高い安定性などの特徴を有しており、多色・強発光特性を示す色素として機能することを見出しました。“らせんねじれ角の変化”に伴い、発光色変化を示すソフトクリスタルとしての可能性も秘めており、新たな CPL 色素として認知されるべく、日々努力しています。

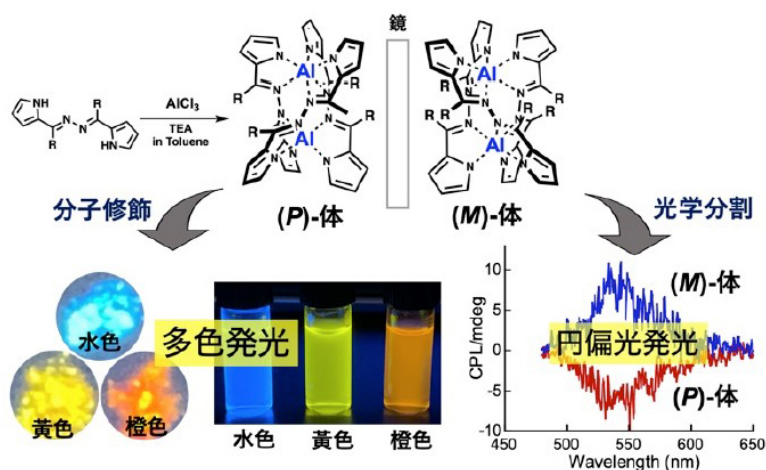


図 1. 2 核 3 重らせん型色素を用いた円偏光発光材料の開発

- [1] T. Ono*, K. Ishihama, A. Taema, T. Harada, K. Furusho, M. Hasegawa, Y. Nojima, M. Abe, Y. Hisaeda*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, in press. DOI: [10.1002/anie.202011450](https://doi.org/10.1002/anie.202011450)

ダイナミック HOF : 新しいソフトクリスタルの創製と機能開発

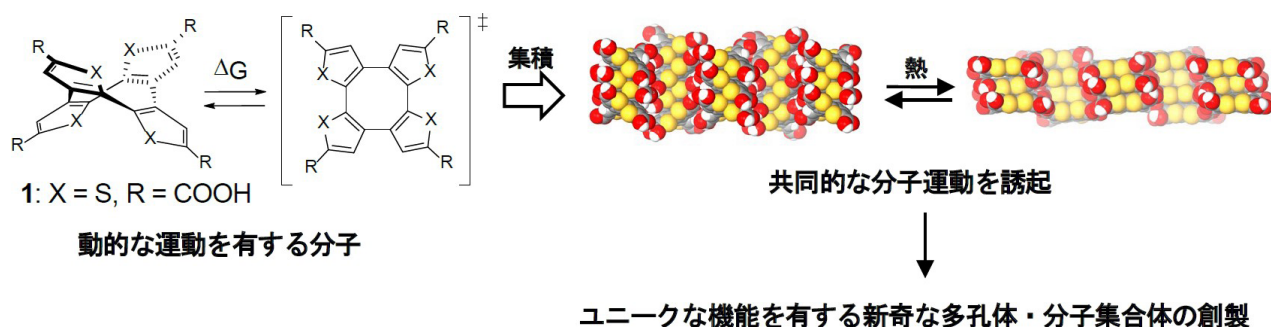
武田 貴志

東北大学多元物質科学研究所・助教
(A03 公募班 研究代表者)



有機分子はその構造に由来した多様な運動を示します。一般に分子集合体中においては分子の運動性は抑制されますが、適切な分子設計と集積を行うことで動的な分子集合体を構築することができます^[1,2]。有機分子からなる多孔性結晶材料の開発が近年盛んに行われています。その中に存在する有機分子も多くが静的ですが、適切な設計を行えば分子に運動性を付与することができると考えられます。多孔性材料を結晶性バルク物質として考えると、このような「動的な有機構造体」は従来検討されてきたガス吸着に基づく特性に加え、多様かつユニークな物性を示す材料のプラットフォームと期待されます。

本研究では、共同的かつ異方的な分子の熱運動を示す水素結合有機構造体 (HOF) 結晶^[2]を基盤として、ダイナミックな運動が可能な分子による HOF (ダイナミック HOF) 群の創成と新奇な機能の開拓を目指しています (下図)。分子の運動に基づくこれまでにない機能、例えば結晶中の分子の変形により物性が非線形的に変化し、それを外部刺激によって制御できる、新しいソフトクリスタル系の構築を目指し研究を行っています。



[1] 武田貴志、芥川智行 有機合成化学協会誌 **78**, 801-812 (2020). DOI: [10.5059/yukigoseikyokaishi.78.801](https://doi.org/10.5059/yukigoseikyokaishi.78.801)

[2] T. Takeda et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **58**, 10345-10352 (2019). DOI: [10.1002/anie.201905075](https://doi.org/10.1002/anie.201905075)

■ 刺激応答性金属ソフトクリスタルの開発

楽 優鳳

産業技術総合研究所 電子光基礎技術研究部門・主任研究員
(A01 公募班 研究代表者)



ラメラ二分子膜を用いた多重応答性構造色ハイドロゲルに関する研究に従事し、二分子の繰り返し層構造を高分子ゲルに導入することで得られる構造色ゲルの開発を行いました。二分子膜が約 200 nm 程度の間隔で規則的にゲルの中に積層されると、特定の波長の光だけが強く反射されるため、膜の周期に対応した色を呈します。そして、力学的刺激で層間距離がナノメートルスケールで変化し、超高速応答、フルカラー調整可能、高解像度並びに微小な応力で色を変えられるフォトニックソフトクリスタルを開発しました^[1]。

これらの研究結果を利用して、二分子層構造材料から派生した新規ソフト機能材料の創製の可能性を強く感じています。この有機二分子層構造材料を、無機金属材料の異方性成長制御のためのソフトテンプレートとして使用することによって、横方向はマイクロスケールで厚さは数十ナノ以下の単結晶金属ナノシートを創生することができました(図1)。また、この金属ナノシートの集合体は柔らかく、室温において指で押すだけでも変形します^[2]。更に、型で押すことにより成型でき、マイクロメートルスケールの凹凸パターンの作製が可能です。金属ナノシートの集合体は、得られたそのままの状態でも導電性をしますが、力学刺激をかけると層間距離が減少し、導電性が大幅に向上します。それを利用して導電性ペーストやインクへの応用が可能となります。

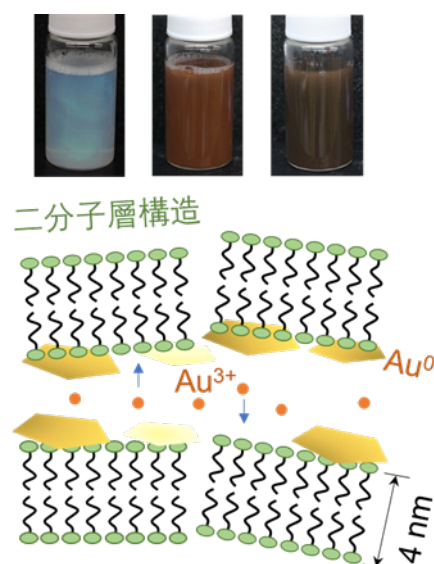


図1 二分子層構造材料から派生した無機機能材料

- [1] Y. Yue, T. Kurokawa, M. Haque, T. Nakajima, T. Nonoyama, X. Li, I. Kajiware, J. P. Gong, *Nature Communications*, **5**, 4659-4666 (2014). DOI: [10.1038/ncomms5659](https://doi.org/10.1038/ncomms5659)
- [2] Y. Yue, Y. Norikane, *Nature Communications*, **11**, 568-576 (2020). DOI: [10.1038/s41467-019-014260-5](https://doi.org/10.1038/s41467-019-014260-5)

新学術領域「ソフトクリスタル」ニュースレター

第 13 号 令和 2 年 12 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.