

# 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



# News Letter No.14

March, 2021

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



## SOFT CRYSTAL TODAY

曲面 $\pi$ 共役分子の配座制御に基づく発光性ソフトクリスタルの開拓 (三宅 由寛).....	1
固液相転移を示すイオン性開殻 $\pi$ 電子系がみせる風変わりな現象 (鈴木 修一).....	3
ソフトクリスタルにも適応可能な外部磁場印加による磁気円偏光発光 (MCPL) (今井 喜胤).....	5

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

PERSONNEL.....	10
----------------	----

## REPORT

第6回公開シンポジウムの開催について.....	11
第6回ソフトクリスタル領域全体会議（共同研究推進会議）.....	14

## FRONTIER

光トリガー相転移によるメカニカルソフトクリスタルの創製（谷口 卓也）....	18
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（林 正太郎）.....	19
回折X線プリンキングによるソフトクリスタルの単粒子動態観測 (倉持 昌弘).....	20

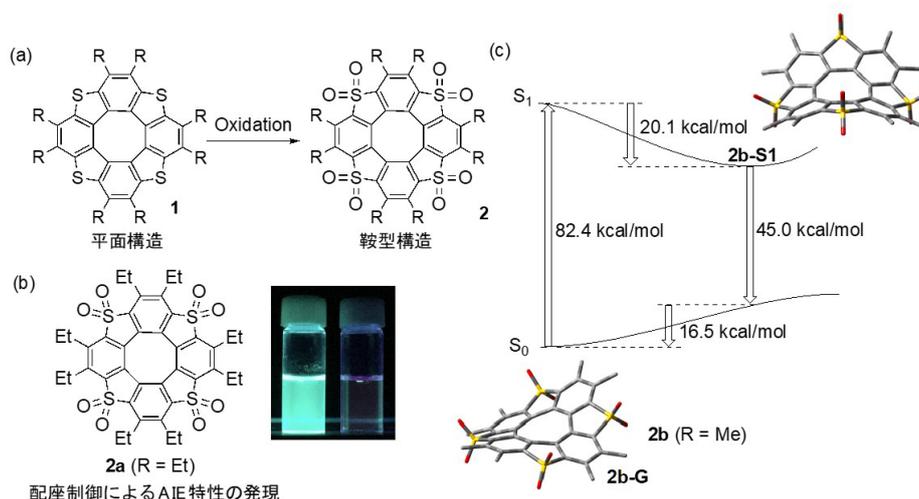
## 曲面 $\pi$ 共役分子の配座制御に基づく発光性 ソフトクリスタルの開拓

三宅 由寛

名古屋大学大学院工学研究科・准教授  
 (A01-公募班 研究代表者)



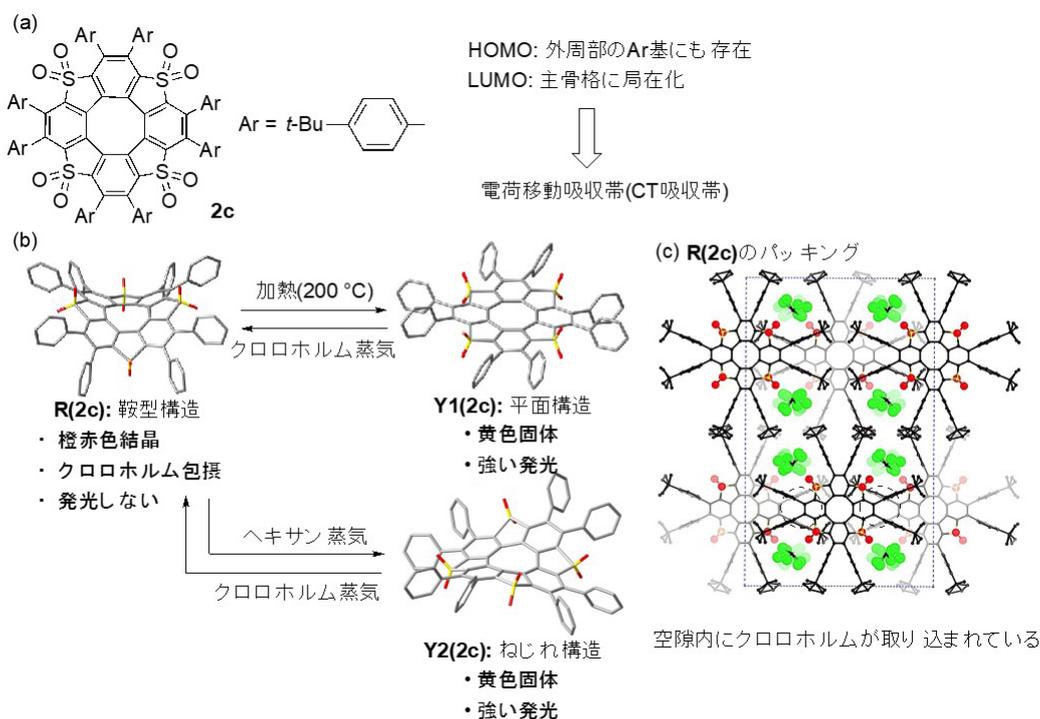
固体発光性 $\pi$ 共役分子はさかんに研究されており、合理的な設計が可能になっています。しかし、高い発光性は剛直な骨格に由来しているため、外部刺激応答性を付与することは困難です。そのため、発光性ソフトクリスタルの創成には、刺激に応じて固体状態でも分子配座が変化する柔軟な骨格と高い発光特性をあわせもつ $\pi$ 共役分子の設計が重要です。



**Scheme 1** テトラチア [8] サーキュレン **1** および酸化体 **2** の構造

最近、我々はテトラチア [8] サーキュレン **1** および酸化体 **2** を合成しました (Scheme 1a)<sup>[1]</sup>。**1** は剛直な平面構造をもつ $\pi$ 共役分子であったのに対し、硫黄原子上を酸化した化合物 **2** は負の曲率をもつ鞍型分子でした。また、**2** は溶液中において基底状態では素早く反転することも見いだしました。そこで、**2** の柔軟な曲面構造に由来した配座変化を制御できれば、固体状態での刺激応答性発光が実現できると考えました。

**2a** (R = Et) は溶液中ではほとんど発光せず、固体発光および凝集誘起発光 (AIE) を示すことを見いだしました (Scheme 1b)<sup>[2]</sup>。モデル化合物として **2b** (R = Me) をもちいて理論計算を行うと、基底状態の最安定構造 (**2b-G**) と S<sub>1</sub> 状態の最安定構造 (**2b-S1**) とを比較すると、異なる鞍型構造をとること、**2b-S1** は Franck-Condon 状態から大きく安定化することがわかりました (Scheme 1c)。これらの結果から AIE は励起状態において鞍型骨格の動的挙動が制限されたことで発現したと考えました。この負の曲率をもつ鞍型骨格の柔軟性を生かした固体物性を探索していく過程で、外周部にアリール基を持つ **2c** は単純な固体発光を示さず、刺激に応じて固体色および発光色が変わるソフトクリスタルであることを発見しました (Scheme 2a)。



**Scheme 2** テトラチア [8] サークュレン酸化体 **2c** の可逆な結晶 - 結晶相転移

**2c** にクロロホルム / エタノールから再結晶を施すと非発光性の橙赤色結晶 **R(2c)** が得られ、単結晶 X 線構造解析から鞍型の分子構造であることが分かりました (Scheme 2b)。パッキング構造では外周部にあるアリール基で囲まれた空隙内にクロロホルムが取り込まれていました (Scheme 2c)。**R(2c)** は加熱することで黄色固体 **Y1(2c)** に変化し、強い発光を示し、別途作成した **Y1(2c)** の結晶構造解析を行うと、結晶中で分子配座が平面構造へと大きく変化していました。また、**R(2c)** をヘキサン蒸気に曝露すると発光性の黄色固体 **Y2(2c)** に変化しました。結晶構造解析から **Y2(2c)** は **Y1(2c)** とは異なる結晶相に転移しており、その分子構造はねじれ構造でした。また、**Y1(2c)** と **Y2(2c)** はクロロホルム蒸気に曝露すると、いずれの場合も **R(2c)** に戻りました。この可逆な結晶 - 結晶相転移は、結晶中での分子構造の変化と、空隙サイズの変化に伴うゲストの吸脱着が同時に進行する点で興味深い現象です。

## References

- [1] Y. Miyake, H. Shinokubo, *Chem. Commun.* **56** (100), 15605-15614 (2020). DOI: [10.1039/D0CC06495E](https://doi.org/10.1039/D0CC06495E)
- [2] H. Murase, Y. Nagata, S. Akahori, H. Shinokubo, Y. Miyake, *Chem. Asian. J.* **15** (22), 3873-3877 (2020). DOI: [10.1002/asia.202001129](https://doi.org/10.1002/asia.202001129).

## 固液相転移を示すイオン性開殻 $\pi$ 電子系がみせる風変わりな現象

鈴木 修一

大阪大学大学院基礎工学研究科・准教授  
 (A02 公募班 研究代表者)



私たちのグループでは汎用されてきた分子骨格ならびにイオン種を独自の視点から集積化（三次元改変）させることで前例のない機能を創成することを目的として日々研究を進めています。本稿では、本学術領域「ソフトクリスタル」に参画するきっかけとなった特異な相転移挙動を示すイオン性開殻分子について記述いたします。

開殻構造をもつ  $\pi$  電子系分子は不対電子に由来する反応性、特異な磁気・電子物性、また半占有軌道に基づく特異な光物理特性を示すことから学際的な研究が進められています。私たちは以前から開殻  $\pi$  電子系に関する化学、特に分子内に複数の不対電子をもつ基底多重項種に関する研究を進めてきました。例えば、カップリング反応により不対電子をもつ置換基を  $\pi$  電子系分子に直接導入する手法の確立<sup>[1-3]</sup>、ほとんど例のない大きなスピン間相互作用をもつ基底多重項種の単離と物性解明を達成してきました<sup>[4]</sup>。これら非常に安定な開殻分子を手にとりて研究していたことから、普通とは異なる視点から開殻  $\pi$  電子系を見つめてみようと考え始めました。一般に開殻分子は不安定であり、また、不対電子に由来する性質は通常低温で現れることから、室温以下の研究がほとんどです。そこで、私たちはその逆方向の室温以上における物性、特に固液相転移に着目した研究を始めました。

いくつかの候補の中で *N*-ペンチルフェノチアジンラジカルカチオンのビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド塩、 $1^{+\bullet} \cdot \text{NTf}_2^-$  が温度や力学刺激による特異な相転移挙動を示すことを見出しました (図 1)<sup>[5,6]</sup>。ラジカルカチオン塩  $1^{+\bullet} \cdot \text{NTf}_2^-$  は ESR 不活性な緑色固体 (状態 I) から約 100 °C で分解せずに ESR 活性な橙色液体 (状態 II) に変化します。融解後に温度を下げていくと 50 °C 付近で橙色液体から ESR 活性な橙色固体 (状態 III) へと変化し、さらに温度を下げることでゆっくりと ESR 不活性な緑色固体 (状態 IV) に変化しました<sup>[7]</sup>。状態 IV は各種測定から状態 I と同様であり、もとの状態に戻ったことがわかりました。また、状態 II は 50 °C では長時間そのままの状態を

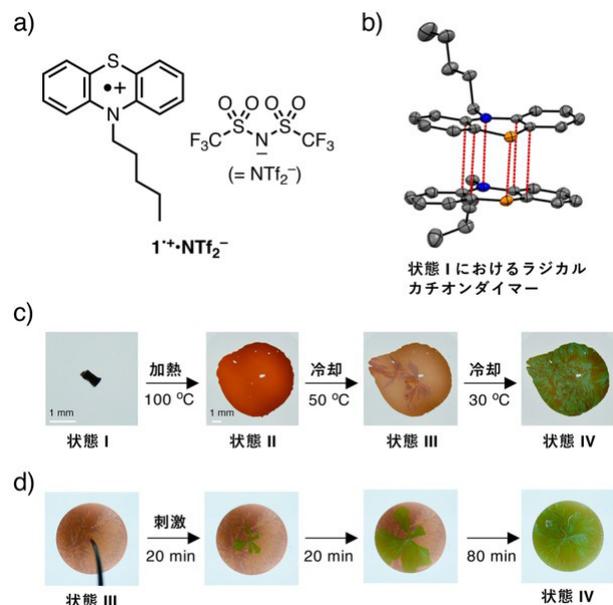


図 1. a)  $1^{+\bullet} \cdot \text{NTf}_2^-$  の構造。b) 結晶中における集積構造 (赤点線は van der Waals 半径の和よりも短い分子間接触を示す)。c) 温度変化による相転移の様子。d) 刺激による状態 III から状態 IV への相転移の様子。



保ちますが、弱い刺激をくわえることでその場所から状態 IV (状態 I) への変化が観測されました。各種測定により、状態 I (状態 IV) は  $1^{+}$  が多中心結合性の二量体を形成していること、状態 II では単量体であることがわかりました。状態 III については ESR 活性であることから  $1^{+}$  がずれて重なった二量体を形成していると予測され、それが温度や刺激により熱力学的に安定な多中心結合性の二量体に変化すると考えています。この研究の鍵となっているカチオン性である  $1^{+}$  の集積構造形成は自身のクーロン反発を考えると理解しにくいかもしれません。私たちも完全に理解できずにいますが、不對電子の性質が顕わになっているという点は疑いないと考えております。

最近になってラジカルカチオン種の変った集積性を利用することで近赤外吸収特性に温度履歴現象をもたせることに成功しました<sup>[8]</sup>。これらの成果から凝集状態 (バルク固体・液体) においてソフトクリスタル現象を引き起こす開殻  $\pi$  電子系分子の設計指針を導き出すことができると考え、現在さらなる研究を推進しております。

- [1] 鈴木修一, 小嶋正敏, 岡田恵次, 有機合成化学協会誌, **75**, 955–964 (2017).
- [2] S. Suzuki, F. Nakamura, T. Naota, *Mater. Chem. Front.*, **2**, 591–596 (2018). DOI: [10.1039/C7QM00565B](https://doi.org/10.1039/C7QM00565B).
- [3] S. Suzuki, F. Nakamura, T. Naota, *Org. Lett.*, **22**, 1350–1354 (2020). DOI: [10.1021/acs.orglett.9b04655](https://doi.org/10.1021/acs.orglett.9b04655).
- [4] 鈴木修一, 電子スピンスイエン学会学会誌, **18** (通号 35), 91–96 (2020).
- [5] S. Suzuki, R. Maya, Y. Uchida, T. Naota, *ACS Omega*, **4**, 10031–10035 (2019). DOI: [10.1021/acsomega.9b00982](https://doi.org/10.1021/acsomega.9b00982).
- [6] ソフトクリスタルの関連分野に関して、神戸大学の持田先生らは  $\text{NTf}_2^-$  イオン等を用いた金属錯体のイオン液体化を着想され、それらを用いた興味深い研究をされています。例えば、ソフトクリスタル News Letter No. 9, 3–4 (2019) に紹介されています。
- [7] 文献 [5] の Supporting Information に掲載されている動画を参照してください。
- [8] S. Suzuki, D. Yamaguchi, Y. Uchida, T. Naota, *Angew. Chem. Int. Ed.* in press.



## ソフトクリスタルにも適応可能な 外部磁場印加による磁気円偏光発光 (MCPL)

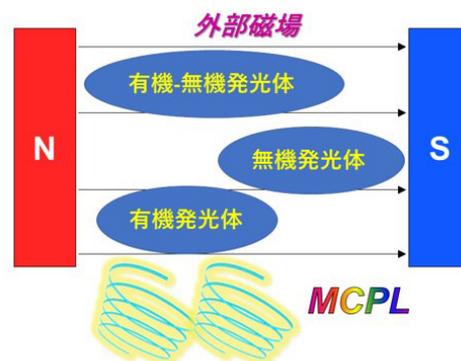
今井 喜胤

近畿大学理工学部・准教授  
(A03 公募班 研究代表者)



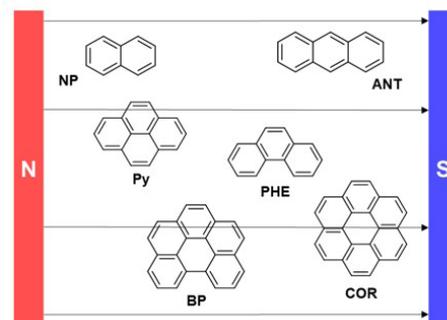
物質の世界にもキラリティーが存在するように、光の世界にもキラリティーが存在し、円偏光発光 (Circularly polarized luminescence: CPL) と呼ばれる現象が注目されています。CPL には、左回転の円偏光と右回転の円偏光の 2 種類が存在し、鏡写しの関係にあります。CPL は、キラリティーをもつ物質に対して、偏光されていない光すなわち自然光を照射することによる物質からの発光、あるいは物質からの自家発光の左円偏光成分の強度と右円偏光成分の強度に差が生じることにより生まれます。

このように CPL は、キラルな発光体から発生しますが、外部磁場を印加させることによっても、円偏光発光を生じさせることが可能であり、これを磁気円偏光発光 (Magnetic circularly polarized luminescence: MCPL) といいます (右図)。磁気円偏光二色性 (Magnetic circular dichroism: MCD) は、A03 班研究代表者の石井和之先生 (東京大学) によって先駆的研究がなされておりますが、その励起版である MCPL の大きな特徴は、外部磁場という物理的刺激を用いるため、発光体にキラリティーが無くても CPL を生み出すことができる点です。



### 1. アキラルな有機発光体からの磁気円偏光発光<sup>1</sup>

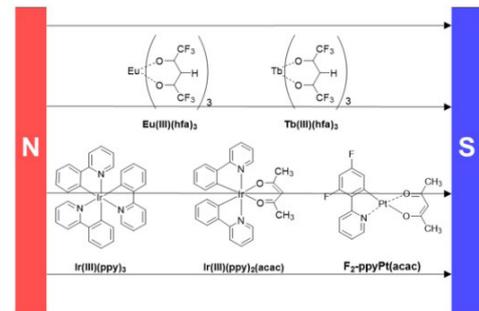
アキラルな芳香族化合物であるナフタレン、アントラセン、フェナンスレン、ピレン、ベンゾペリレン、コロネンなどは、光励起により発光します (右図)。この際、外部磁場を印加しますと、MCPL が発生します。この場合、円偏光の回転方向は、印加する磁場の方向で制御できますが、発光体の置換基の位置や、置換基の電子吸引・供与性の違い、外部環境 (溶媒など) の違いによってもコントロールすることができます。



### 2. 有機 - 無機発光体からの磁気円偏光発光<sup>2-4</sup>

ラセミ体の  $\text{Eu(III)(hfa)}_3$  および  $\text{Tb(III)(hfa)}_3$  などの有機ランタノイド発光体に対して、光励起時に外部磁場を印加することにより、Eu(III), Tb(III) 由来のシャープな MCPL を発生させることができます (右図)。さらに、ラセミ体の  $\text{Ir(III)(ppy)}_3$  や  $\text{Ir(III)(ppy)}_2(\text{acac})$  などの有機イリジウム錯体、

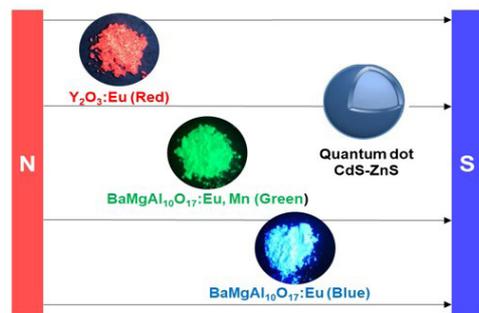
$F_2$ -ppyPt(II)(acac) などの白金錯体も、外部磁場を印加することにより MCPL を発します。この場合、有機発光体同様、円偏光の回転方向は、印加する磁場の方向で制御できますが、Ir(III)(ppy)<sub>3</sub> と Ir(III)(ppy)<sub>2</sub>(acac) で、円偏光の回転方向が反転するなど、アキラルな有機配位子の種類によっても制御できます。



### 3. 無機発光体からの磁気円偏光発光<sup>5,6</sup>

量子ドットは直径が 2-10 nm 程度の非常に小さな半導体であり、粒子径を変えることで発光波長を変えることができます。粉末または PMMA フィルムラッピング状態のアキラルな量子ドット CdS/ZnS (粒子径: 4.5 nm) に、光励起時に外部磁場を印加することによって MCPL を発生させることができます。同じくキラリティを持たない無機発光体 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu (Red)、BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu, Mn (Green)、BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu (Blue) でも、粉末状態で MCPL を発します (右図)。

このように外部磁場印加による円偏光の発光は、ソフトクリスタルにも適応可能であり、新しい CPL 材料の創製が期待されます。



1. Toda, H.; Hara, N.; Fujiki, M. Imai, Y. *RSC Advances*, **11**, 1581-1585 (2021). DOI: [10.1039/d0ra09233a](https://doi.org/10.1039/d0ra09233a).
2. Yoshikawa, H.; Nakajima, G.; Mimura, Y.; Kimoto, T.; Kondo, S.; Suzuki, A.; Fujiki, M.; Imai, Y. *Dalton Trans.*, **49**, 9588-9594 (2020). DOI: [10.1039/D0DT01464H](https://doi.org/10.1039/D0DT01464H).
3. Matsudaira, K.; Izumoto, A.; Mimura, Y.; Kondo, Y.; Suzuki, S.; Yagi, S.; Fujiki, M.; Imai, Y. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **23**, 5074-5078 (2021). DOI: [10.1039/D0CP05775D](https://doi.org/10.1039/D0CP05775D)
4. Matsudaira, K.; Y. Mimura, Y.; Hotei, J.; Yagi, S.; Yamashita, K.; Fujiki, M.; Imai, Y. *Chem Asian J.*, in press. DOI: [10.1002/asia.202100172](https://doi.org/10.1002/asia.202100172).
5. Kimoto, T.; Mimura, Y.; Fujiki, M.; Imai, Y. *ChemLett.*, in press. DOI: [10.1246/cl.200904](https://doi.org/10.1246/cl.200904).
6. Mimura, Y.; Fujiki, M.; Imai, Y. *Chem. Phys. Lett.*, 138353 (2021). DOI: [10.1016/j.cplett.2021.138353](https://doi.org/10.1016/j.cplett.2021.138353).

## A03 班 グン 剣萍 教授らの論文が Chemistry of Materials に掲載されました

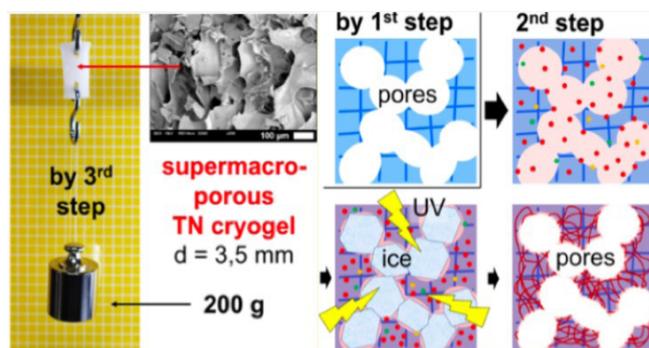
## Preparation of Tough Double- and Triple-Network Supermacroporous Hydrogels through Repeated Cryogelation

S. Sedlačik, T. Nonoyama, H. Guo, R. Kiyama, T. Nakajima, Y. Takeda, T. Kurokawa and J. P. Gong

*Chemistry of Materials*, 2020, 32(19), 8576-8586 DOI: [10.1021/acs.chemmater.0c02911](https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c02911)

## 繰り返し凍結重合法による高靱性ダブル、トリプルネットワークポーラスゲルの創製

スポンジ構造と物質透過性を有するポーラスハイドロゲルは、組織工学および再生医療応用で大きな注目を集めています。しかしながら、多孔構造に依る材料の密度の低さは、乏しい力学物性に直結し、こういった材料の大きな課題の1つです。この論文では、ダブルネットワーク (DN) 戦略と多段階凍結ゲル化技術に基づいて、強靱なマクロポーラスハイドロゲルを調製する簡便な手法を報告します。ゲル化剤を凍結状態で重合することで、氷晶が細孔構造となります。これを2回行うことで、マクロポーラス構造を有するDNゲルが得られます。得られたマクロポーラスDNゲルは、50 ~ 230  $\mu\text{m}$  の連通孔構造を有し、最大100 kPaの圧縮弾性率を示します。これは、用いた化学種のポーラスシングルネットワーク (SN) ゲルの2 ~ 4倍に相当し、80%の圧縮歪みで1MPaの圧縮強度を示します。また、マクロポーラスDNゲルは、SNゲルよりも1 ~ 2桁大きい、最大38  $\text{kJ/m}^3$  の伸長仕事量を示し、高い伸縮性も有します。これらの高い力学物性は、上記の医療研究における材料側の要求を満たし、その応用を加速させることが期待できます。



## A01 班 生越 友樹 教授らの論文が Angewandte Chemie, International Edition に掲載され、Inside Back Cover に採択されました

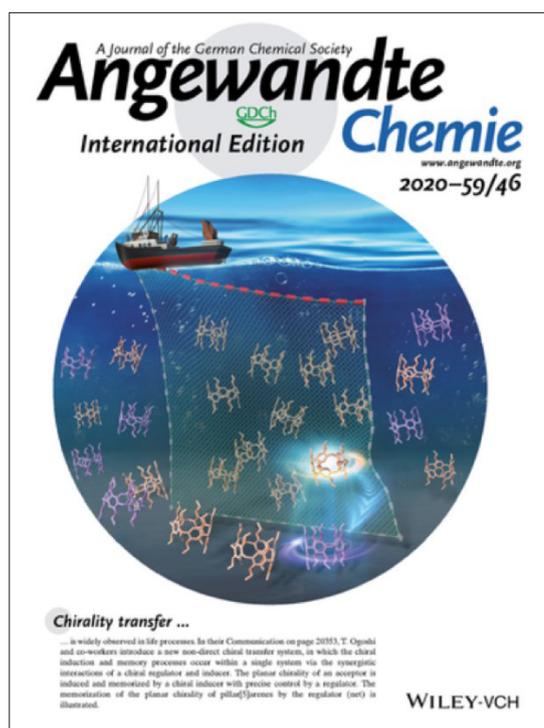
## Sequential Chiral Induction and Regulator - Assisted Chiral Memory of Pillar[5]arenes

S. Fa, K. Egami, K. Adachi, K. Kato and T. Ogoshi

*Angewandte Chemie, International Edition*, 2020, 59 • 46, 20353-20356DOI: [10.1002/anie.202010050](https://doi.org/10.1002/anie.202010050)

## キラル誘起剤と制御剤によるピラー [5] アレーン面不斉のシークエンス誘起と記憶

ピラー [5] アレーンの面性不斉について、不斉制御剤と誘起剤の両方が相乗的に働く珍しい不斉誘起・記録系の開発に成功した。



## 【共同研究】A01 班 生越 友樹 教授、A01 班 酒田 陽子 准教授、A02 班 小野 利和 助教らの共同研究の成果である論文が Cryst. Growth Des. に掲載され、Supplementary Cover に採択されました

Vapoluminescence Behavior Triggered by Crystal-State Complexation between Host Crystals and Guest Vapors Exhibiting No Visible Fluorescence

T. Ogoshi, Y. Hamada, R. Sueto, R. Kojima, F. Sakakibara, Y. Nagata, Y. Sakata, S. Akine, T. Ono, T. Kakuta and T. Yamagishi

*Cryst. Growth Des.*, **2020**, 20 • 11, 7087-7092

DOI: [10.1021/acs.cgd.0c00982](https://doi.org/10.1021/acs.cgd.0c00982)



### 可視光発光を示さないホスト結晶の結晶状態でのゲスト蒸気取り込みによる可視光発光挙動

ピラー [n] アレーンの蛍光は紫外領域にあるため、目視では発光を確認できない。トルエン、パラ-キシレン、アニリン、ジフルオロベンゼン、スチレン蒸気を吸着させたピラー [6] アレーン結晶も、ピラー [6] アレーン由来の紫外領域に蛍光を示し、可視光発光は見られなかった。一方、シアノベンゼン、安息香酸メチル、ジビニルベンゼン蒸気を吸着させたピラー [6] アレーン結晶は、蛍光が可視領域へと変化し、青色発光を示すことが分かった。ピラー [6] アレーン結晶を用いることで、特定の芳香族ゲスト蒸気のみを蛍光発光により検知することができた。

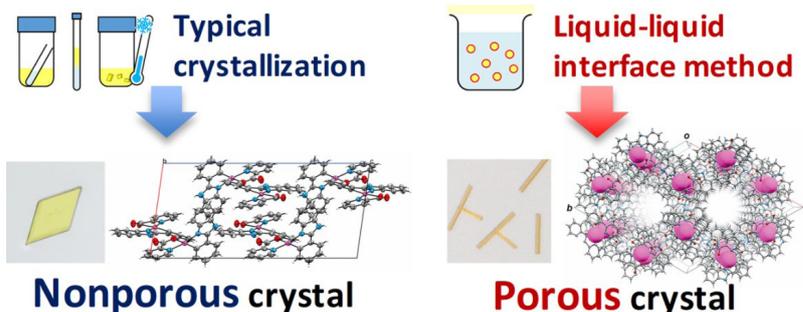
## A01-01 班 加藤 昌子 教授らの論文が Chemical Communications に掲載されました

Liquid-liquid interface-promoted formation of a porous molecular crystal based on a luminescent platinum(II) complex

Kimura, M. Yoshida, S. Fujii, A. Miura, K. Ueno, Y. Shigeta, A. Kobayashi, M. Kato

*Chemical Communications*, **2020**, 56, 12989-12992 DOI: [10.1039/D0CC04164E](https://doi.org/10.1039/D0CC04164E)

多孔性分子結晶 (PMC) は機能性の細孔や柔軟な構造から多機能性の結晶材料として注目されています。一方、PMC はその多孔質構造を構築する相互作用の弱さから熱力学的な最安定構造として得られないことが多く、その選択的結晶化には時に困難を伴います。今回、水素結合ドナー・アクセプター部位を導入した新規白金 (II) 錯体を結晶化させる際に、従来の結晶化方法では PMC の選択的構築が困難だったのに対し、MeOH/H<sub>2</sub>O 混合溶媒とアルカンとの液液界面では目的とする PMC が選択的に得られることが分かりました。これにより、多孔質構造とサーモクロミック発光とを併せ持つ新規光機能性 PMC の開発に成功しました。



## A03 班 石井 和之 教授らの論文が The Journal of Physical Chemistry Letters に掲載され、Supplementary cover に採用されました

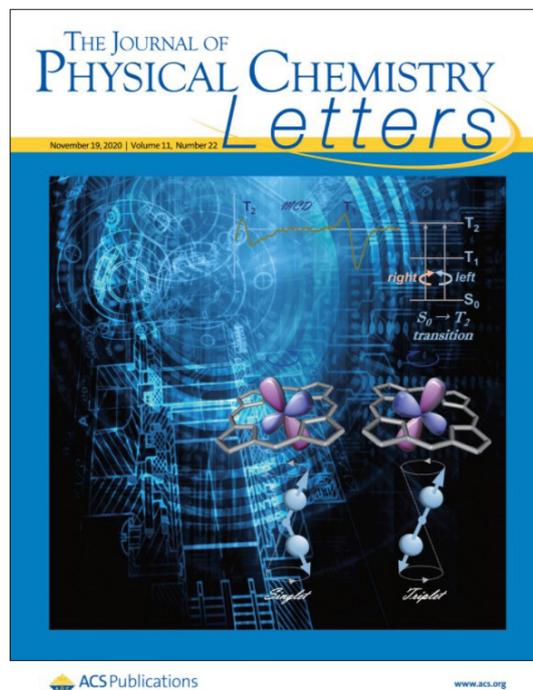
Direct Observation of the  $S_0 \rightarrow T_2$  Transition in Phosphorescent Platinum(II) Octaethylporphyrin, Evidenced by Magnetic Circular Dichroism

K. Ishii, J. Wada, K. Murata

*The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2020, 11 (22), 9828–9833

DOI: [10.1021/acs.jpcllett.0c02469](https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.0c02469)

光機能性分子の開発において、高位励起三重項状態の重要性が注目されている。特に、第二励起三重項状態 ( $T_2$ ) は、最低励起一重項状態 ( $S_1$ ) から最低励起三重項状態 ( $T_1$ ) への項間交差過程に関与し得ることから、これを直接観測する手法の開発が望まれている。本研究では、発光材料や酸素センサーとして利用されている、白金オクタエチルポルフィリンの第二励起三重項状態を磁気円偏光二色性 (MCD) 分光法により観測することを試みた。その結果、低温・高濃度条件において、 $S_0 \rightarrow T_1$  遷移に加えて  $S_0 \rightarrow T_2$  遷移に由来する MCD シグナルを分散型の Faraday A 項として観測することに成功した。この結果は、( $T_{1x}$ ,  $T_{1y}$ ) および ( $T_{2x}$ ,  $T_{2y}$ ) がそれぞれ縮退していることを実験的に示すものである。本手法は、重原子を含むさまざまなソフトクリスタルの高位励起三重項状態に関する情報を得る上で有用と考えられる。



## A03 班 石井 和之 教授らの論文が Chemical Communications に掲載され、Inside back cover に採用されました

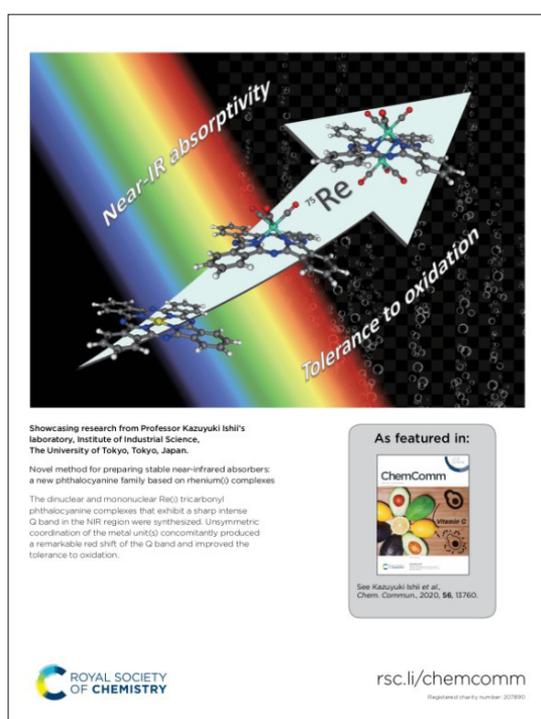
Novel method for preparing stable near-infrared absorbers: a new phthalocyanine family based on rhenium(I) complexes

K. Murata, Y. Koike, K. Ishii

*Chemical Communications*, 2020, 13760–13763

DOI: [10.1039/d0cc04625f](https://doi.org/10.1039/d0cc04625f)

近赤外光を吸収する分子は、色素や発光材料、生体機能材料などさまざまな光機能材料開発の観点から重要である。本研究では、二核および単核レニウムフタロシアニン錯体を新規合成し、その光化学特性および電気化学特性を調べた。フタロシアニン環に対し、電子不足なレニウム (I) トリカルボニルユニットを導入することにより、Q 帯の著しい長波長シフトとともに、環の酸化安定性の向上を達成した。本研究の成果は、近赤外光吸収特性と高い安定性を兼ね備えたソフトクリスタル構成要素の新しい設計指針を示すものである。





A03-01 班 高江 恭平 先生が東京大学生産技術研究所特任講師に就任されました

A03-01 班の高江恭平先生が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 特任講師に就任されました。



## ■ 第6回公開シンポジウムの開催について

2021年1月22日（金）に本領域の第6回公開シンポジウムを、Zoomを使ったオンラインにより開催いたしました。当初は、A03班 恩田健先生のご協力を得ながら九州大学伊都キャンパスでの開催を計画しておりましたが、新型コロナウイルスの感染拡大を受け、急遽オンラインによる実施となりました。本領域の研究者ならびに評価グループの北川 進先生、学術調査官の山根大輔先生、そして一般参加者を含め100名以上の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について報告を行っていただきました。領域発足から4年目を迎え、ソフトクリスタル現象を示す様々な化合物が発見されるとともに、ソフトクリスタル結晶の構造転移を分子レベルで計測する技術、メカノクロミック現象を定量的に分析する技術、結晶相転移現象をシミュレーションする技術等の進展により、ソフトクリスタル現象についての理解が大きく進み、ソフトクリスタルの学理解明に向けて着実に進んでいることが示されました。加えて、ソフトクリスタルの現象を応用した光デバイス・電子デバイスの開発も進み、ソフトクリスタルの研究が産業利用につながることも示されました。領域研究者からの成果報告の後、「ソフトクリスタル講演会」として、東北大学大学院理学研究科 山下正廣先生より「ナノワイヤー金属錯体におけるソフトクリスタル現象」についてご講演を賜り、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明示していただきました。

講演会の後には、評価グループを代表して北川 進先生より講評を賜り、本領域研究を通じた研究者間の協力によりダイナミックな結晶の合成技術や観測技術が確立しつつあること、今後はソフトクリスタル研究の体系化を目指すことが課題であることをご指摘いただきました。またリーディングサイエンティストの榊 茂好先生からは、本領域研究によって結晶の新しい概念が示され、今後もソフトクリスタルに関する新たな知見の創出が期待できること、学術審査官の山根大輔先生からは、研究者間の連携を図りながら精力的に研究が進んでいる、との好意的なコメントを頂戴しました。ソフトクリスタル研究に対する高い評価と期待をいただき、本研究領域の研究者には大きな励みとなりました。

最後に、本シンポジウムの開催にあたり、ご準備くださいましたソフトクリスタル事務局の皆様には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6回公開シンポジウム

日時：2021年1月22日

13:00-13:10 挨拶・連絡

13:10-13:40 「有機超弾性を礎とする有機結晶の厳密固体変形性」

A01 班 高見澤 聡（横浜市立大学大学院生命ナノシステム科学研究科）



- 13:40-14:10 「外部刺激で光物性が変化する直鎖状芳香族ジシラン分子の開発」  
A01 班 山野井 慶徳（東京大学大学院理学系研究科）
- 14:10-14:40 「ソフトクリスタル化学発光系による可視化で捉えた結晶内反応の特徴」  
A02 班 平野 誉（電気通信大学大学院情報理工学研究科）
- 14:40-15:10 「ソフトクリスタルの結晶力場と結晶ダイナミクス」  
A02 班 後藤 仁志（豊橋技術科学大学情報メディア基盤センター）
- 15:10-15:30 休憩
- 15:30-16:00 「マクロな刺激による分子配列制御と相転移挙動の追跡」  
A03 班 石井 和之（東京大学生産技術研究所）
- 16:00-16:30 「らせん高分子ソフトクリスタルを用いた電子・光機能デバイス」  
A03 班 小林 範久（千葉大学大学院工学研究院）
- 16:30-17:00 「機械的刺激に応答する発光性ソフトクリスタルの合理的創製と定量解析」  
A02 班 伊藤 傑（横浜国立大学大学院工学研究院）

## 【ソフトクリスタル講演会】

- 17:00-17:45 「「ソフトクリスタル」としてのナノワイヤー金属錯体：相転移と価数揺動とデバイス化」 山下 正廣（東北大学大学院理学研究科）
- 17:45-18:00 講評

ソフトクリスタル  
第6回公開シンポジウム  
H31.4.26@オンライン

## 有機超弾性を礎とする 有機結晶の厳密固体変形性

A01-02 「ソフトクリスタルの熱機械的評価手法ならびに  
制御手法の開拓」

代表：○高見澤 聡（横浜市大院生命ナノ、教授）  
連携研究者 佐々木俊之（横浜市大、助教）

分担： 黒田 玲子（中部大先端研、特任教授）

## 外部刺激で光物性が変化する 直鎖状芳香族ジシラン分子の開発

東大院理  
山野井 慶徳・中江 豊崇・西尾 正樹



第6回公開シンポジウム On-line  
2021年 1月22日

## ソフトクリスタル化学発光系による 可視化で捉えた結晶内反応の特徴

A02-02班 平野 誉  
電気通信大学大学院情報理工学研究科

A02-04



## ソフトクリスタルの結晶力場と結晶ダイナミクス

A02-04班

(コンプレックス機) 小畑繁昭, 中山尚史,  
(豊橋技科大) 濱田信次, 後藤仁志



### ソフトクリスタル： マクロな刺激による分子配列制御と 相転移挙動の追跡

(東大生研) 石井 和之

ソフトクリスタル  
第6回公開シンポジウム  
2021年01月22日

CHIBA UNIVERSITY

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

### らせん高分子ソフトクリスタルを用いた電子・光機能デバイス

千葉大学 大学院工学研究院  
A03-04 班 小林 範久  
中村 一希

ソフトクリスタル第6回公開シンポジウム 2021/1/22 (Fri.)

### 機械的刺激に応答するソフトクリスタルの合理的創製と定量解析

A02公募班  
研究代表者：伊藤 傑 (横浜国立大学大学院 工学研究院 准教授)  
研究協力者：中野 健 (横浜国立大学大学院 環境情報研究院 教授)  
研究協力者：川村 出 (横浜国立大学大学院 工学研究院 准教授)

ITO Group



### 「ソフトクリスタル」としてのナノワイヤー金属錯体 構造相転移と価数揺動とデバイス化

(東北大学) 山下正廣



## ■ 第6回ソフトクリスタル領域全体会議（共同研究推進会議）

2021年1月23日(土)に、Web会議システムを利用して領域全体会議を開催しました。当初は、第6回の公開シンポジウムに合わせて、九州大学伊都キャンパスでの開催を予定していましたが、公開シンポジウムと同様にオンラインでの開催となり、領域メンバー約80名が参加しました。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、領域研究者による計19件の報告が行われました。新型コロナウイルスの感染拡大による研究活動への影響が懸念される場所ですが、各研究員の報告からは、こうした状況の中でも研究計画が着実に進展していることが明示されました。分子間相互作用を制御してソフトクリスタルを創製する手法や、結晶構造の予測・解析からソフトクリスタルの構造転移の解明につながる新たな知見、ソフトクリスタルが示す新たな物性や機能についての発見が数多く報告されました。こうした基礎研究に加え、電子デバイス等への応用、機能の開拓につながる成果も報告され、共同研究の推進による相乗的な効果も明らかになってきました。会議に出席頂きました評価グループの西原寛先生からは本領域は新しい結晶科学を切り開く存在となっており、今後のさらなる進捗が期待されること、またリーディングサイエンティストの山下正廣先生からはソフトクリスタルを日本発の研究領域として育て発展させることへの期待があること、同じく榊茂好先生からは研究の広がりが進み萌芽的な成果がたくさんできている、とのコメントを頂戴しました。加えて、学術調査官の山根大輔先生からは、公募班も含めて研究者間の連携が進み、情報交換も盛んにおこなわれていることが成果につながっているとのことをご意見をいただきました。

加えて前日の1月22日午前には、「物性解明研究グループ会議」を開催し、理論計算、物性測定研究者に加え、合成化学研究者も交えて進捗状況を確認し合い、研究の足並みをそろえるためのミーティングを開催しました。そこでは、現在の到達点と今後の課題を確認し、その課題解決のためのアイデアを出し合うことができました。また、領域全体会議終了後にはオンラインでのチャットシステムを使った意見交換会の場を設け、領域研究者間で情報交換を進めることができました。そして、次回の会議では領域メンバーが顔を合わせてのディスカッションが再開できることを祈念して会議を終えました。

最後に、本会議の開催にあたりましてはソフトクリスタル事務局の皆様にご尽力いただきました。改めまして、関係の皆様には厚く御礼申し上げます。

(文責 宮武智弘 (龍谷大先端理工・A03班))

### 【プログラム】

#### 第6回ソフトクリスタル領域全体会議（共同研究推進会議）

日程：2021年1月23日(土)

会場：Web会議

08:50～08:55	開会の挨拶 領域代表 加藤昌子(北大院理)
08:55～09:10	A01班 加藤昌子(北大院理)
09:10～09:25	A01班 小門憲太(北大電子研)

09:25 ~ 09:40	A01 班 酒田 陽子 (金沢大理工研究域)
09:40 ~ 09:55	A01 班 植草 秀裕・杉山 春紀 (東工大院理)
09:55 ~ 10:10	A01 班 鈴木 康介 (東大院工)
10:10 ~ 10:25	休憩
10:25 ~ 10:40	A01 班 松本 有正 (奈良女大院自然)
10:40 ~ 10:55	A02 班 伊藤 肇 (北大院工)
10:55 ~ 11:10	A02 班 佐藤 文菜 (自治医大医)
11:10 ~ 11:25	A02 班 岩佐 豪 (北大院理)
11:25 ~ 11:40	A02 班 内橋 貴之 (名大院理)
11:40 ~ 11:55	A03 班 長谷川 美貴 (青学大理工)
11:55 ~ 13:00	意見交換会 (昼食)
13:00 ~ 13:15	A03 班 龔 劍萍 (北大院先端生命科学)
13:15 ~ 13:30	A03 班 長谷川 靖哉 (北大院工)
13:30 ~ 13:45	A03 班 平田 修造 (電通大院情報理工)
13:45 ~ 14:00	A03 班 尾崎 雅則 (阪大院工)
14:00 ~ 14:15	A03 班 立川 貴士 (神戸大分子フォト)
14:15 ~ 14:30	A03 班 羽田 真毅 (筑波大エネルギー物質科学研究センター)
14:30 ~ 14:45	A03 班 大久保 貴志 (近大理工)
14:45 ~ 15:00	A03 班 吉川 浩史 (関学大理工)
15:00 ~ 15:30	講評
15:30 ~ 17:30	意見交換会



SOFT CRYSTALS  
Grant-in-Aid for Scientific Research on Innovative Areas  
Science and Production of Flexible Response  
Systems with High Order

第8回領域全体会議 2021.1.23

**A01-01**

**発光性スマートクリスタルの  
環境応答制御と機能化**



北海道大学大学院理学研究院  
加藤 昌子

2021. 1. 23  
ソフトクリスタル領域会議

ベルト状金属錯体の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

A01 公募班  
研究代表者 金沢大学理工研究域 酒田 陽子  
研究協力者 金沢大学ナノ生命研究所 秋根茂久

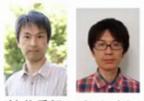
2021年1月23日  
ソフトクリスタル領域会議@WebEx  
**外部刺激に応答する  
異方伸縮ソフトクリスタルを用いた  
結晶変形挙動の合理的設計**  
Rational design of crystal transforming behavior  
by using anisotropically transforming soft crystals  
responding to external stimuli

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)



2021 January, 23 (WebEX)

脱溶媒和-溶媒和に伴う結晶相転移を利用した  
結晶相フォトクロミズム活性変化



公募班 植草 秀裕  
発表: 杉山晴紀(研究協力者)  
東京工業大学理学院



2021/1/23  
Kosuke Suzuki 東京大学の「ソフトクリスタル」  
領域全体会議

## 金属酸化物ソフトクリスタルの創製と機能制御

(A01公募班) 鈴木 康介  
東京大学 大学院工学系研究科 応用化学専攻

2021年1月23日(土)  
ソフトクリスタル領域会議

## 結晶相転移を利用した キラル物性のコントロール

A01 公募班 松本有正  
奈良女子大学 研究院 自然科学系化学領域

SOFT CRYSTALS  
2021年1月23日  
新学術領域「ソフトクリスタル」  
領域会議  
北海道大学

## メカノケミカル合成の進展と ソフトクリスタル

北海道大学 化学反応創成研究拠点 (WPI-ICReDD)  
北海道大学 大学院工学研究院  
伊藤 肇

SOFT CRYSTALS  
A02-03班  
外場誘起に伴うソフトクリスタルの微細構造変形観測

佐藤文菜  
自治医科大学 医学部  
生理学講座 生物物理学部門

ソフトクリスタル領域会議  
2021年1月23日(土) 8:50-15:30

## 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)  
研究協力者: 竹中稔斗 (北大院総化、D3)

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

D-Lab  
2021/1/23(土)オンライン  
新学術領域「ソフトクリスタル」  
領域全体会議

## 高速AFMで可視化する外的刺激により誘起される多孔性結晶表面の構造ダイナミクス

A02 公募班  
名古屋大学理学研究科 内橋 貴之

研究協力者  
東京大学大学院新領域創成科学研究科 細野 輪彦  
東京大学大学院理学系研究科 田代 省平

SOFT CRYSTALS  
新学術領域「ソフトクリスタル」領域会議  
2021年1月23日 Web meeting system

## ソフトクリスタルの界面制御 による光物性開拓: らせん型分子構造を有する希土錯体の ソフトクリスタル特性

A03-02班  
代表者: 長谷川美貴 (南山学院大・教授)  
分担研究者: 山中正道 (明治薬科大・教授)  
分担研究者: 佐藤 勇 (AIST・総括研究主幹)  
研究協力者: 天田仁美 (南山学院大・助教)

SOFT CRYSTALS  
A03-03 ソフトフォトリッククリスタルの創製

ソフトクリスタル 領域会議 2021/01/23

研究代表者 巽 剣平  
研究分担者 野々山 貴行  
黒川 孝幸 北海道大学

巽 剣平 野々山 貴行 黒川 孝幸

## 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

### 研究: 希土類錯体の相転移と移光機能

- 課題研究  
7配位から8配位へのソフトクリスタル変形
- 新規研究  
希土類錯体とDNAのソフトクリスタル
- その他の研究

ソフトクリスタル領域全体会議  
2021年1月23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系研究科  
(A01公募班) 平田 修造

UPEC 電気通信大学



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

尾崎雅則のAREAフォーシオンネー

## 潜在的液晶性を活かした塗布型薄膜 ソフトクリスタル電子デバイスの開発

A03班 大阪大学 大学院工学研究科  
研究代表者 尾崎雅則  
研究協力者 藤井彰彦  
研究協力者 吉田浩之

科研費  
KAKENHI

2021.1.23  
新学術領域「ソフトクリスタル」領域全体会議

## 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  
領域全体会議 (@web meeting) 2021/01/23

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研究センター  
羽田 真毅

01/15

大久保 貴志 の動画を表示し...

## 導電性ソフトクリスタルの創製 と光電子デバイスへの応用

大久保貴志  
近畿大学理工学部

ソフトクリスタル領域会議  
令和3年1月23日

2021年1月23日  
新学術領域研究  
「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」  
オンライン領域会議

Hirofumi Yoshikawa のAREA...

関西学院大学  
KANSAI GYUEN UNIVERSITY

A03班 ソフトクリスタルの物性・機能開拓  
公募班

## 固体電気化学反応を利用した ソフトクリスタルの新機能開拓

吉川 浩史  
関西学院大学理工学部  
研究協力者: 田中大輔(関西学院大、さきがけ)

## 光トリガー相転移によるメカニカルソフトクリスタルの創製

谷口 卓也

早稲田大学データ科学センター・講師（任期付）

（A01 公募班 研究代表者）



分子結晶は一般的に「硬くて脆いもの」という印象を与えてきましたが、光異性化や熱相転移によって結晶が壊れない程度の内部応力が発生すると、結晶自身が動的に変形することが分かってきました。硬くて脆いと思われていた分子結晶材料が変形できるという知見により、基礎研究としての興味を駆り立てるだけでなく、応用面ではソフトアクチュエータとして使えるのではないかと期待されています。

メカニカル機能を創出する駆動機構はいくつかありますが、その一つの方法として、我々は光トリガー相転移という現象を発見しました<sup>[1]</sup>。光トリガー相転移とは、光異性化による分子構造変化に起因する相転移です。光異性化が起こると分子構造が変化するため、結晶中にひずみが生じ、ある程度（数%程度）光異性化が進行すると蓄積されたひずみが構造相転移のエネルギー障壁を超えるため、結晶構造変化が起こるとい機構で説明することができます（図1）。現在は、光トリガー相転移を起こす新しい結晶の開発やメカニカル機能の創出、ヤング率や発生力といった力学特性の評価などを進めています。さらに、ある程度のデータ数が蓄積された現象や物性に対しては機械学習などのデータ科学的手法を援用することで、新規結晶材料の設計や探索を進めています。

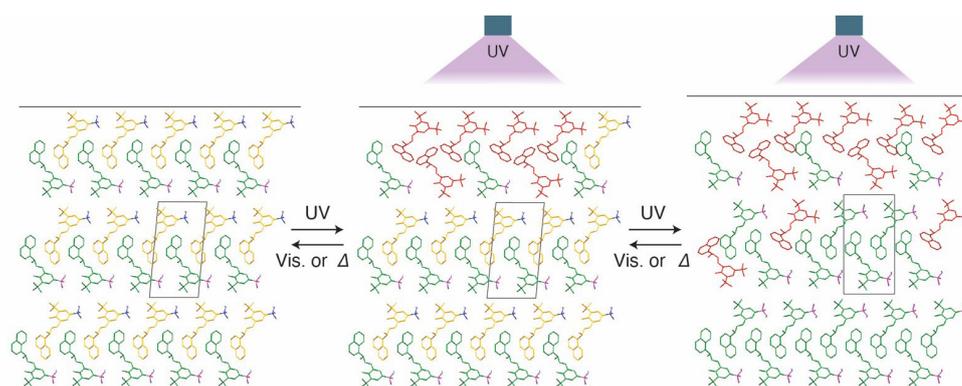


図1. 光トリガー相転移の発現機構

[1] T. Taniguchi, H. Sato, Y. Hagiwara, T. Asahi, H. Koshima, *Commun. Chem.* **2**, 19 (2019).

DOI: [10.1038/s42004-019-0121-8](https://doi.org/10.1038/s42004-019-0121-8)

## 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

林 正太郎

高知工科大学環境理工学群・講師  
(A01 公募班 研究代表者)



筆者は 2016 年に Elastic Organic Crystals of  $\pi$ -Conjugated Molecule を発表し、 $\pi$  共役系由来の光電子特性と結晶弾性変形の両機能に基づく新しい機能性材料の可能性について発表しました (Fig. 1)。これは単純に分子性単結晶デバイスへの応用を示すだけでなく、機械的な変形をもたらすシナジー効果や新物性現象を期待する初めての成果であり、最近その領域が徐々に開かれつつあります。



Fig. 1 弾性変形分子結晶の変形挙動

大半を占める非常に脆い結晶 (Brittle Crystals) に対して塑性変形分子結晶 (Plastically Deformable Molecular Crystals) や弾性変形分子結晶 (Elastically Deformable Molecular Crystals or Elastic Molecular Crystals) は自在な形状変形を可能にします。特に Elastic Molecular Crystals は、結晶構造内の分子間パッキング変化に起因する分子結晶の変形がエンタルピー弾性に起因するため、結晶構造の変化量に対するポテンシャルエネルギーはエンタルピー変化に相当します。このため、変形は結晶構造の変化、さらに物性変化へと繋がります。最近、空間分解蛍光分光技術によって、結晶の変形を定性的に観察することが可能になり、結晶孤の微小空間を効果的に観察することで、メカノクロミック的性質をより詳細に検討することに成功しました (Fig. 2)。

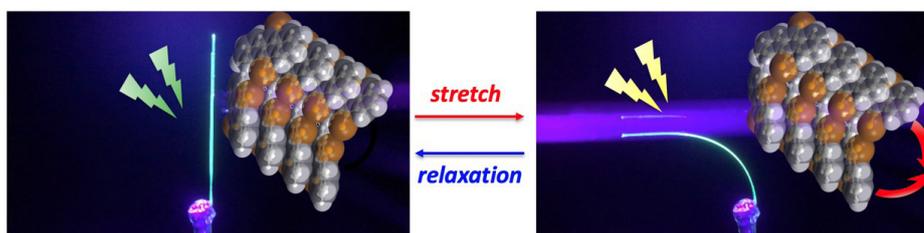


Fig. 2 発光性エラスティック結晶の変形とそれに伴う構造変化

S. Hayashi, *J. Synth. Org. Chem. Jpn.* **78**, 962-970 (2020). DOI: [10.5059/yukigoseikyokaishi.78.962](https://doi.org/10.5059/yukigoseikyokaishi.78.962)

S. Hayashi, *Symmetry* **12**, 2022 (2020). DOI: [10.3390/sym12122022](https://doi.org/10.3390/sym12122022)

S. Hayashi, F. Ishiwari, T. Fukushima, S. Mikage, M. Tashiro, Y. Imamura and M. Katouda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **59**, 16195-16201 (2020). DOI: [10.1002/anie.202006474](https://doi.org/10.1002/anie.202006474)

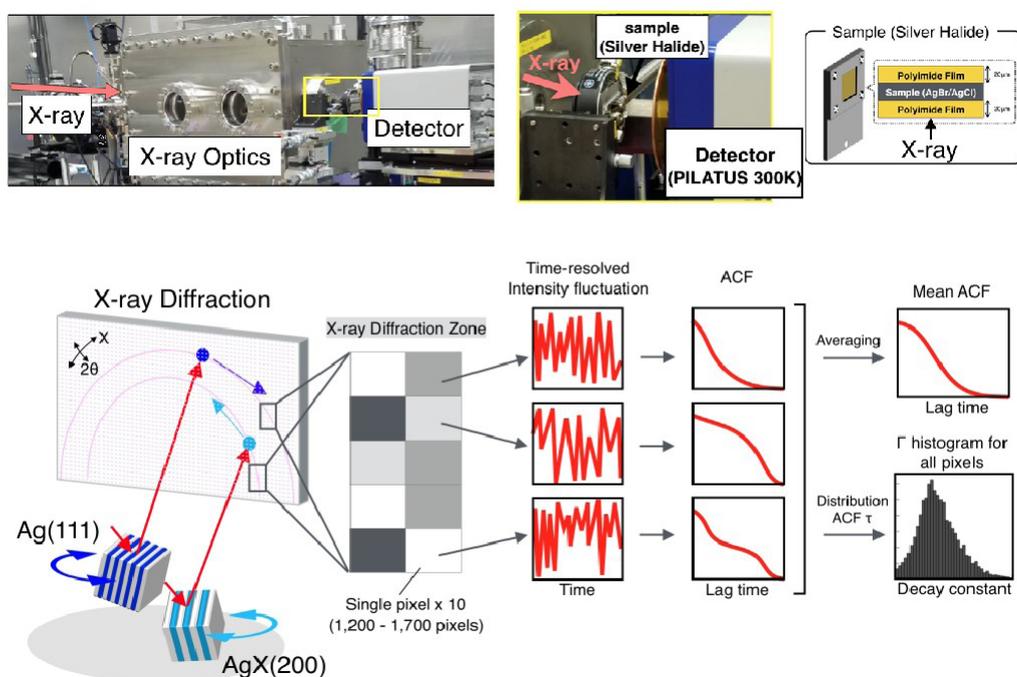
## 回折X線ブリンキングによるソフトクリスタルの単粒子動態観測

倉持 昌弘

東京大学 大学院新領域創成科学研究科・助教  
 (A02 公募班 研究代表者)



多結晶材料の構造変化は、数百万個の粒子集合体の平均的性質をX線回折測定により調べるのが一般的です。しかし、材料物質の局所的な環境や界面の構造、構造的特徴により生じる機能発現に関連した個々の結晶1粒子の動態、格子構造変化などの動的情報を調べることはできません。私たちは、2018年に下図に示す回折X線ブリンキング法 (Diffracted X-ray Blinking: DXB) を開発<sup>1)</sup>し、無機分子多結晶材料への適用を行いました<sup>2)</sup>。DXB計測では、材料物質の動的構造変化を「無標識」に取得できます。例えば、無機材料であるハロゲン化銀1粒子の動態を時分割測定すると、ハロゲン化銀および光化学反応によって生じる金属銀粒子の倒れこみ運動、回転運動、さらに金属銀の格子構造変形を観察できます。これらの物理特性を反映した回折強度変化を、独自に考案した1ピクセル自己相関解析法で評価することで、それらの動態を定量化することができます。現在このDXB法を駆使し、機能発現に伴うソフトクリスタル粒子の動態特性を明らかにする取り組みを行っています。



- 1) H. Sekiguchi, M. Kuramochi et al., *Sci. Rep.* **8**, 17090 (2018). DOI: [10.1038/s41598-018-35468-3](https://doi.org/10.1038/s41598-018-35468-3)
- 2) M. Kuramochi\* et al., *Sci. Rep.*, in press (2021). DOI: [10.1038/s41598-021-83320-y](https://doi.org/10.1038/s41598-021-83320-y)

---

新学術領域「ソフトクリスタル」ニュースレター

第 14 号 令和 3 年 3 月 31 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©2021 Soft Crystal. All Rights Reserved.