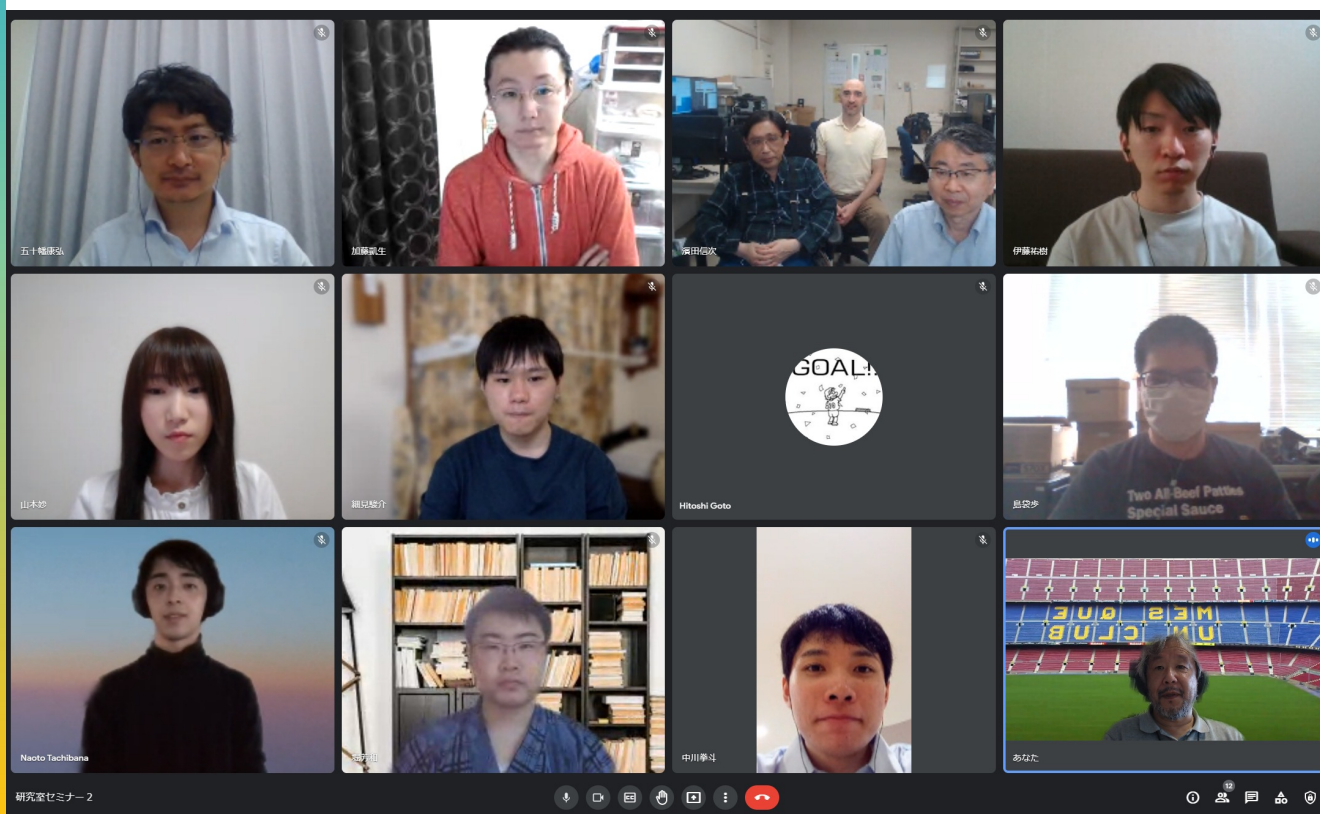


ソフトクリスタル

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.15

June, 2021



SOFT CRYSTAL TODAY

結晶状態のジシラン架橋芳香族分子に外部刺激を与える (山野井 慶徳).....	1
芳香族金イソシアニド錯体・NHC 錯体のソフトクリスタル (伊藤 肇).....	3
界面を利用したグラディエントタイプの希土類錯体薄膜形成とその光機能 (長谷川 美貴)	5

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

PERSONNEL.....	11
----------------	----

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

REPORT

第7回公開シンポジウムの開催について	13
第7回ソフトクリスタル領域全体会議 (共同研究推進会議)	16

FRONTIER

ソフトクリスタル的な超分子集合体 (杉安 和憲)	21
--------------------------------	----

結晶状態のジシラン架橋芳香族分子に 外部刺激を与える

山野井 慶徳

東京大学大学院理学系研究科・准教授
(A01-03 研究代表者)



新学術領域「ソフトクリスタル」も最終年度となりました。筆者もこの4年間でケイ素化合物の創製の過程で新しい現象を見い出しており、そのうちの2つをここで紹介したいと思います。芳香族ジシラン、オリゴシラン類は $\sigma-\pi$ 共役分子として、古くから研究されています。しかしながら、合成法がネックとなり、 π 共役分子（芳香族炭化水素）と比較して種類が豊富とは言えないのが現状です。合成法の開発からスタートして、Si-Si σ 結合をベースとする「ソフトクリスタル」の開発を手掛けてきました。研究は大きく直鎖状の芳香族ジシラン分子と環状の芳香族ジシラン分子に分類して行っております。

(1) SHG（第二次高調波発生）を外部刺激で制御する直鎖状芳香族ジシラン分子

直鎖状芳香族ジシラン化合物 **1** について、① 非中心対称結晶 (Cc) と中心対称結晶 ($P2_1/c$) を再結晶により選択的調製できること、② 結晶パッキングから Cc 、 $P2_1/c$ がそれぞれ SHG 活性、SHG 非活性であることは「ソフトクリスタル」開始時に分かっておりました。

この結晶を微弱な外部刺激で変換させるのに約3年かかったのですが、

最終的には、図1で示すスキームで変換できることが分かりました⁽¹⁾。具体的には SHG 非活性結晶をメタノール蒸気に暴露すると数日程度で SHG 活性結晶へ変化しました。また、SHG 活性 / 非活性結晶を融解し（融点：52℃）、過冷却液体状態を -30℃ で静置すると SHG 非活性結晶へ、メタノール蒸気下で放置すると SHG 活性結晶へ変化しました。2つの結晶形の格子エネルギーが近いことから、微弱な外部刺激で両者を可逆的に変換することができ、SHG 強度を制御できました。

(2) 温度変化によって結晶がジャンプする環状芳香族ジシラン分子

環状芳香族ジシランに関して、分子を構成する芳香環の数を基に2量体、3量体、4量体などと呼称します（図2(a)）。2量体の環状分子は溶液状態ではフリッピング運動を起こしますが、固体状態では外部刺激応答性を示しません。そこでより大きな柔軟性を持つ3量体、4量体のジシラン架橋マクロサイクルを設計しました。この順に構造柔軟性が向上し、弱い外部刺激にて構造（コンフォメーション）が容易に変化すると予想されます。

3量体は柔軟性に欠け、外部刺激による結晶状態での構造変化は起こりませんでした。一方で、

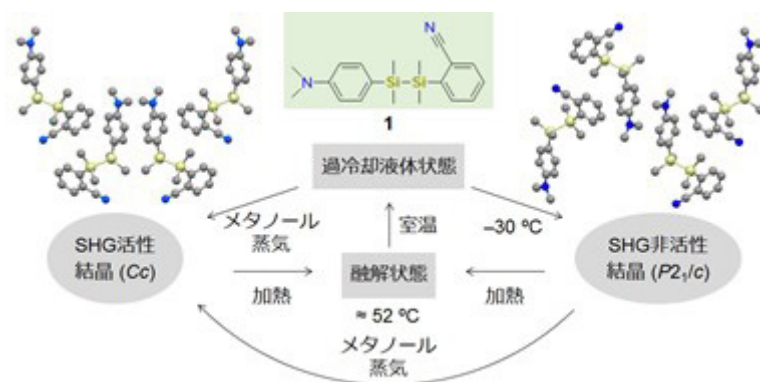


図1. 分子1の外部刺激によるSHG変化。

4 量体 **2** を詳細に調査していくと -130°C 付近で α 結晶から β 結晶への相転移が起こっていました (図 2(b))。さらに相転移温度前後で分子が動く現象を見つけました (図 2(c))⁽²⁾。この現象は分子が異方的に伸縮するために結晶セルが異方的に伸縮し、歪が生じることで発現すると考えられ、降温時及び昇温時の両方に見られます。

更に (1) と (2) の研究に関連する分子群を合成し、新しい「ソフトクリスタル」の創製に取り組んでいます。最終評価が高くなるように引き続き頑張っていく所存です。

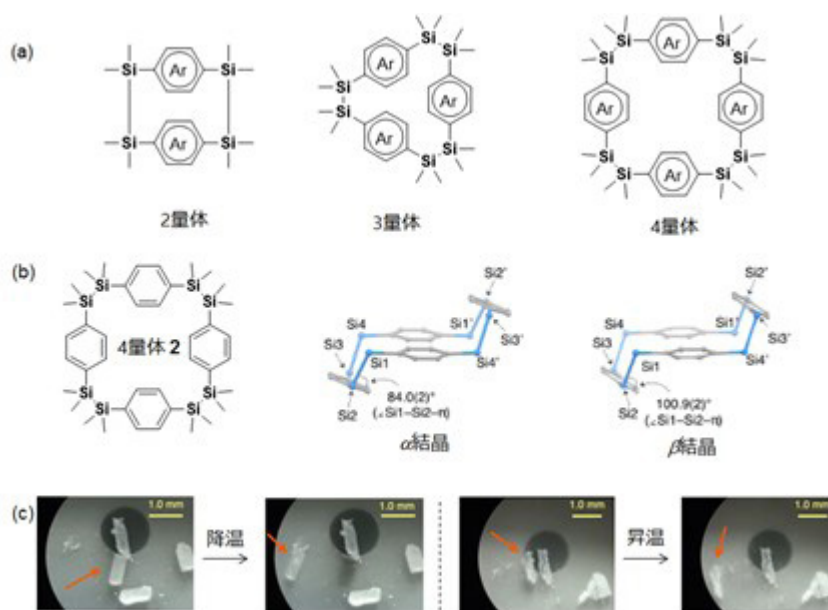


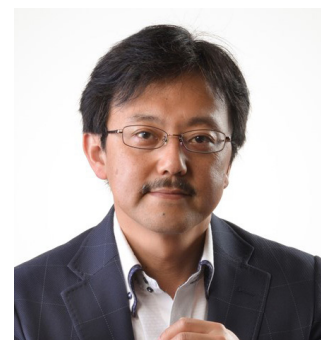
図 2. 温度変化により結晶ジャンプ現象を示す分子。(a) 2 量体、3 量体、4 量体の構造。(b) 4 量体分子 **2** の α 結晶と β 結晶の結晶構造解析。(c) 温度変化により単結晶がジャンプする現象 (赤矢印) の写真。

- (1) Nishio, M.; Shimada, M.; Omoto, K.; Nakae, T.; Maeda, H.; Miyachi, M.; Yamanoi, Y.; Nishibori, E.; Nakayama, N.; Goto, H.; Matsushita, T.; Kondo, T.; Hattori, M.; Jimura, K.; Hayashi, S.; Nishihara, H. *J. Phys. Chem. C* **2020**, 124, 17450–17458. DOI: [10.1021/acs.jpcc.0c03139](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c03139)
- (2) Omoto, K.; Nakae, T.; Nishio, M.; Yamanoi, Y.; Kasai, H.; Nishibori, E.; Mashimo, T.; Seki, T.; Ito, H.; Nakamura, K.; Kobayashi, N.; Nishihara, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, 142, 12651–12657. DOI: [10.1021/jacs.0c03643](https://doi.org/10.1021/jacs.0c03643)

芳香族金イソシアニド錯体・NHC 錯体のソフトクリスタル

伊藤 肇

北海道大学大学院工学研究院・教授
(A02 班班長・A02-01 研究代表者)



芳香族金イソシアニド錯体は、重原子である金原子の作用により固体発光を示す上、金原子間の相互作用、配位子同士の $\pi-\pi$ スタッキング、CH $\cdots\pi$ 相互作用、静電相互作用のそれぞれが同程度の強さで働き、また構造によってそれらの強さが入れ替わるため、ポリモルフを生じやすいという性質を持ちます。また発光性が結晶構造に影響されやすいため、ポリモルフ形成やアモルファス化することで固体の構造が変化した場合に、発光性が大きく変化することも特徴です。我々の研究グループでは、新学術領域「ソフトクリスタル」スタート前の成果として、金イソシアニド錯体の可逆的な発光性メカノクロミズム(2008年)、微小刺激によるドミノ型相転移(2013年)、光照射によりジャンプする結晶(2015年)などを報告し、芳香族金イソシアニド錯体の基礎的な特徴を明らかにしていました。

2017年から始まった新学術領域「ソフトクリスタル」で、我々のグループにおける研究目標の一つは、機械的刺激で構造と発光性が変化する金錯体を、ある程度「合理的に」設計・作成することでした。まず、大きな共役系を導入することで、メカノクロミズム後の発光波長が大きく長波長シフトし、近赤外領域に達する錯体 **1** を見出しました(図1)¹⁾。次に、金イソシアニド錯体が、

エネルギー差の小さい多数のポリモルフを形成しやすくなるための工夫として、ジアリル骨格の導入を検討しました(錯体 **2** から **5**)。ジアリル結合軸の回転はエネルギー障壁が小さく、アリール基同士の二面角はわずかなエネルギーの変化で、様々な角度を取りえます。実際、錯体 **2** では、包摂する溶媒の違いに

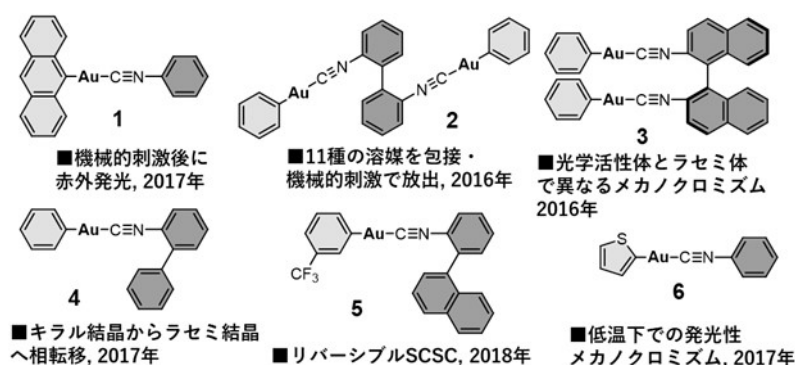


図1 金イソシアニド「ソフトクリスタル」錯体

より、発光特性の異なる 11 種類もの偽ポリモルフを形成しました。錯体 **3** では、回転を制限されたビアリール骨格のキラリティの違いによって、異なる発光性メカノクロミズムが発現しました。また、結晶中で生じるビアリール構造のキラリティを活用して、熱力学的に比較的不安定なキラル結晶からより安定なラセミ結晶への機械的刺激による構造相転移を初めて見出しました(錯体 **4**)²⁾。さらに、機械的刺激による単結晶-単結晶相転移と、溶媒による逆方向への相転移を組み合わせた、リバーシブルな単結晶-単結晶相転移結晶 **5** を見出しました。また、低温でメカノクロミズムを示す錯体 **6** も報告しました³⁾。

我々の「ソフトクリスタル」におけるもう一つの課題は、ジャンプする結晶など新しい「動的」な金錯体の開発でした(図2)。アルケニル金錯体である **7** では、ジャンプ(サーモサリエント)する性質をもつことに加えて、結晶相転移前後の構造変化が、結晶の変形やジャンプときれい

に相関付けられました。また、結晶スクリーニングにより、エラスティック性をもつ混合結晶 **8** や、イソシアニドの代わりに、立体障害の小さな NHC 配位子を用いることで、発光性を持ちつつ強弾性を示す錯体を発見することができました(高見澤先生と共同研究)⁴⁾。また、結晶内に回転部位をもつアンフィダイナミック結晶や、ボールミルを用いる新しい合成法であるメカノ合成についても大きな成果が得られましたが、今回は紙面の都合で割愛させていただきます。

新学術領域研究「ソフトクリスタル」におけるこれまでの四年間は、領域内の多くの研究者に刺激を受けた非常によい時間となりました。残り期間も活発に研究を続けていきたいと考えています。

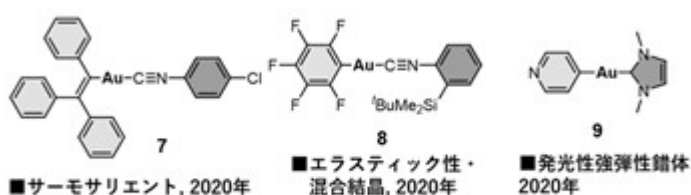


図2 「動的ソフトクリスタル」金錯体

- 1) T. Seki,* N. Tokodai, S. Omagari, T. Nakanishi, Y. Hasegawa, T. Iwasa, T. Taketsugu, H. Ito,* *J. Am. Chem. Soc.* **139** (19), 6514–6517 (2017) DOI: [10.1021/jacs.7b00587](https://doi.org/10.1021/jacs.7b00587)
- 2) M. Jin, T. Seki,* H. Ito,* *J. Am. Chem. Soc.* **139** (22), 7452–7455 (2017) DOI: [10.1021/jacs.7b04073](https://doi.org/10.1021/jacs.7b04073)
- 3) M. Jin, T. Sumitani, H. Sato, T. Seki,* H. Ito* *J. Am. Chem. Soc.*, **140** (8), 2875–2879 (2018) DOI: [10.1021/jacs.7b12455](https://doi.org/10.1021/jacs.7b12455)
- 4) T. Seki,* C. Feng, K. Kashiya, S. Sakamoto, Y. Takasaki, T. Sasaki, S. Takamizawa,* H. Ito,* *Angew. Chem., Int. Ed.*, **59** (23) 8839–8843 (2020). DOI: [10.1002/anie.201914610](https://doi.org/10.1002/anie.201914610)

界面を利用したグラディエントタイプの希土類錯体薄膜形成とその光機能

長谷川 美貴

青山学院大学理工学部化学・生命科学科・教授

(A03-02 研究代表者)



石英の表面は、親疎水性や足場形成など表面を改質すると、化学結合を介して自在に分子を修飾できます^[1]。一方、これまでの研究から Langmuir-Blodgett(LB) 法による分子膜の規則的な累積により、特に希土類錯体において光アンテナ効果によるエネルギードナーの遷移モーメントが突出し、膜内では独立的に存在する金属イオンがエネルギー移動を介し直線偏光性を発現することを見出しています^[2]。また希土類を含む LB 膜は、希土類を含まない LB 膜に対して水溶液中での媒質による電位応答が3倍程度高くなり、味覚センサとしての可能性が示唆されました^[3]。今回は、新たな界面錯形成の手法により、柔らかい鎖状錯体とその階層毎に異なる発光特性を示すことを見出したので紹介します。

以前合成した鎖状錯体は、アルコールやアセトニトリル等にもほとんど溶けない粉末として得られ、規則性のある放射光 XRD パターンから結晶性であることを確認しました^[4]。今回、媒質には石英基板^[5] および、マグネタイトを含むシリカナノ粒子^[6] を用いて、その表面を改質した後、鎖状錯体を伸長させました (図1)。

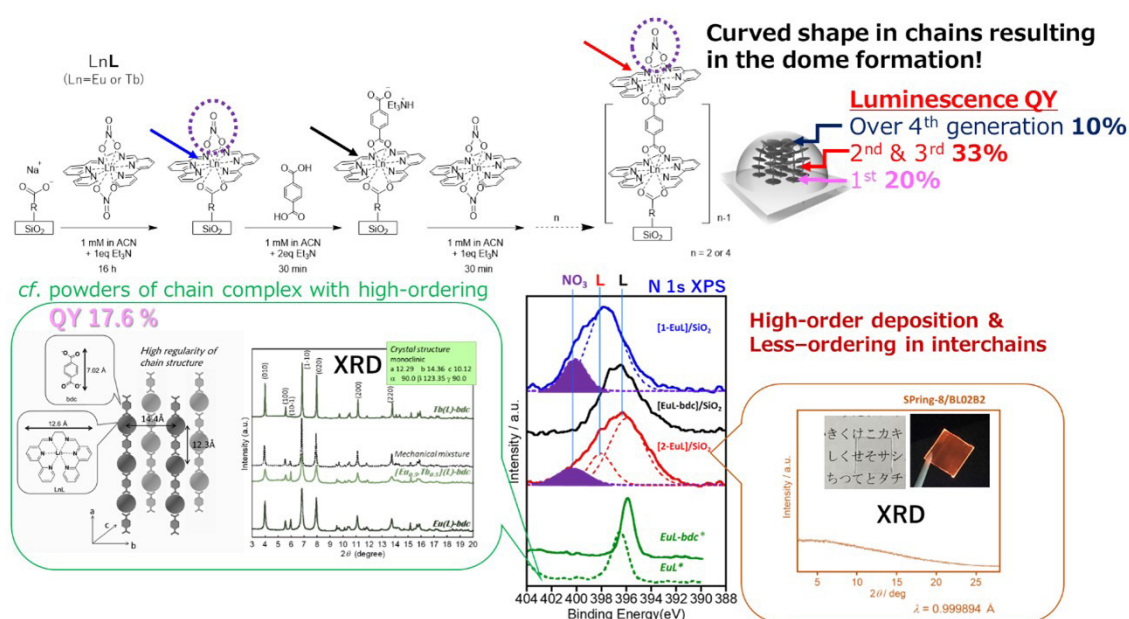


図1 鎖型錯体の柔軟性により、基板上でドーム型の凝集体が形成する。階層ごとの発光スペクトルが異なることは、種々の構造的知見を加味し鎖の柔軟な構造によるものであることを支持する。

被覆させた系ではアモルファス様の XRD パターンしか観測されません。しかし、XPS 測定結果は各階層で錯体の軸位の硝酸イオンに由来する N 1s 帯が、現れたり消えたりして逐次的に鎖状構造が形成している結果を示しました。導波路基板で同鎖状錯形成を行うと階層数によって π 電子系の傾き角が異なることから、鎖が基板から垂直方向ではなく中心に向かって凝集していることがわかりました。この結果から推測される構造は、第 4 階層以上で発光量子収率や寿命に変化が現れなくなることからも支持されます。発光体としてはビピリジン配位を 2 個のエチレンジアミンで架橋した 6 座配位子を有する EuL および TbL を用いました^[7-10]。軸位の 2 個の硝酸イオンが 1,4-ベンゼンジカルボン酸と置換します。

一方、ナノ粒子表面では凝集することなく、鎖が放射状に伸長し互いに相互作用しなくなり、界面から遠ざかるほど発光が強くなる傾向にあります(図 2)^[6]。これはマグネタイトの磁性が消光の原因にもなることから妥当な解釈です。なお、このナノ粒子は紫外線照射下で発光しながら磁石にも引き寄せられるほど強い常磁性を保持しているため、柔らかい鎖を被覆することで磁性と発光を同時に発現できるナノ粒子の新たな展開が期待されます。

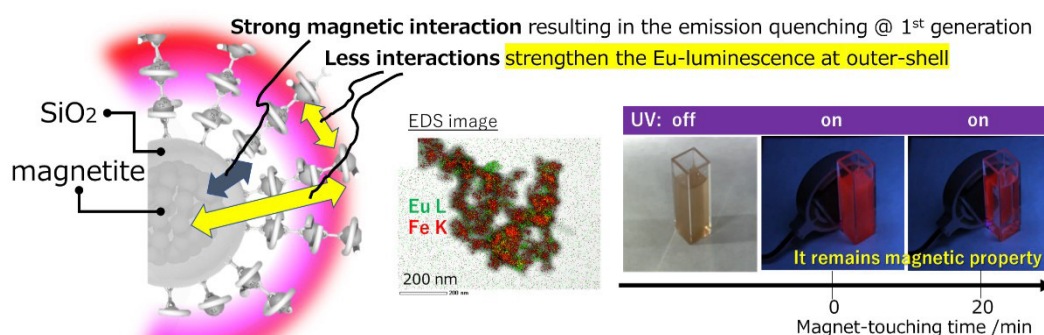


図 2 磁性ナノ粒子上で鎖型錯体は放射状に整然と伸長し、発光強度がシェルの外側に向かって強くなる。

- [1] M. Hasegawa, A. Ishii, *Coord. Chem. Rev.*, **421**(15), 213458 (2020). DOI: [10.1016/j.ccr.2020.213458](https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213458)
- [2] K. Yoshihara, M. Yamanaka, M. Hasegawa, et al., *New J. Chem.*, **43**, 6472–6479 (2018). DOI: [10.1039/C8NJ03976C](https://doi.org/10.1039/C8NJ03976C)
- [3] 長谷川有貴, 長谷川美貴, *真空と表面*, **64**(4), 168–173 (2021).
- [4] S. Sato, A. Ishii, M. Hasegawa, et al., *Polymer J.*, **47**, 195–200 (2015). DOI: [10.1038/pj.2014.88](https://doi.org/10.1038/pj.2014.88)
- [5] N. Marets, M. Hasegawa, et al., *ACS Omega*, **4**, 15512–15520 (2019). DOI: [10.1021/acsomega.9b01775](https://doi.org/10.1021/acsomega.9b01775)
- [6] S. Goderski, J. Shimoyama, M. Hasegawa, S. Lis, et al., *ACS Omega*, **5**(51), 32930–32938 (2020). DOI: [10.1021/acsomega.0c03746](https://doi.org/10.1021/acsomega.0c03746)
- [7] M. Hasegawa, et al., *New J. Chem.*, **38**, 1225–1234 (2014). DOI: [10.1039/C3NJ00910F](https://doi.org/10.1039/C3NJ00910F)
- [8] M. Hasegawa, H. Ohmagari, *Chem. Lett.*, **49**(7), 845–854 (2020). DOI: [10.1246/cl.200184](https://doi.org/10.1246/cl.200184)
- [9] M. Hasegawa, et al., *Photochem. Photobiol. Sci.*, **19**, 1054–1062 (2020). DOI: [10.1039/D0PP00069H](https://doi.org/10.1039/D0PP00069H)
- [10] M. Hasegawa, H. Ohmagari, M. Iwamura, K. Nozaki, et al., *ChemPlusChem*, **85**, 294–300 (2020). DOI: [10.1002/cplu.201900692](https://doi.org/10.1002/cplu.201900692)

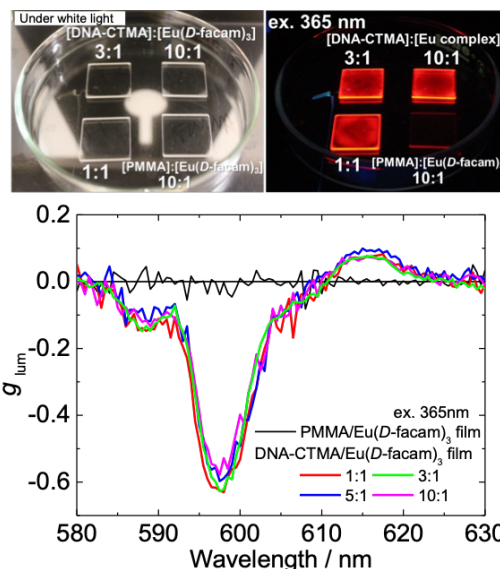
A03 班 小林 範久 教授らの論文が Scientific Reports に掲載されました

Chiroptical property enhancement of chiral Eu(III) complex upon association with DNA-CTMA

Minami, N. Itamoto, W. Watanabe, Z. Li, K. Nakamura, N. Kobayashi

Scientific reports, 2020, 10, 1891732 DOI: 10.1038/s41598-020-75808-w

キラルな Eu(III) 錯体と同じくキラルな生体高分子である DNA の膜中に取り込むことによって、PMMA（アクリル樹脂）膜中よりも発光が増強し、円偏光発光が誘起されることが明らかとなった。また、その発光円偏光度（glum 値）は -0.6（右円偏光強度が左円偏光強度の 2 倍程度）という非常に高い値を示した。



A03 班 小林 範久 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

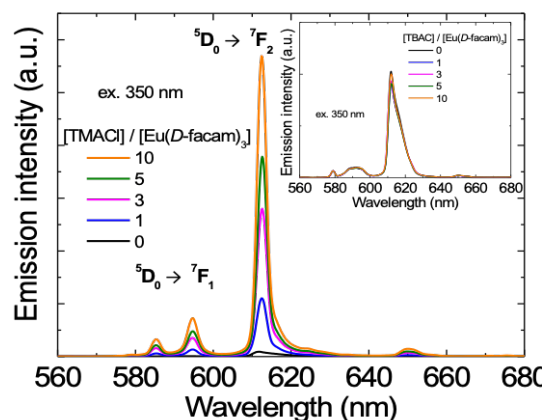
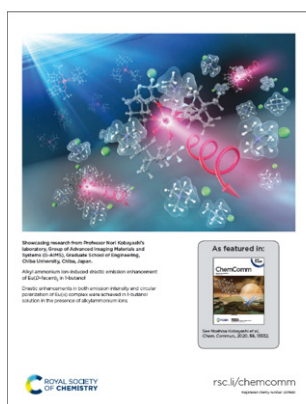
Alkyl ammonium ion-induced drastic emission enhancement of Eu(D-facam)3 in 1-butanol

Minami, M. Miyazato, Z. Li, K. Nakamura, N. Kobayashi

Chemical Communications, 2020, 56, 13532-13535

DOI: 10.1039/D0CC04856A

Eu(III) 錯体をはじめとした希土類錯体は、その発光の色純度の高さや寿命の長さなどのユニークさから注目されているが、バイオアプリケーションなどに親和性の高いアルコール溶媒中において高強度の発光を得ることは困難であった。本報では、キラルな Eu(III) 錯体を特定のアルキルアンモニウム塩と相互作用させることで、その発光強度が錯体単体と比較して劇的に（100 倍程度）増強することが明らかとなった。さらにそのメカニズムについて種々の光物理測定から解析を行った。



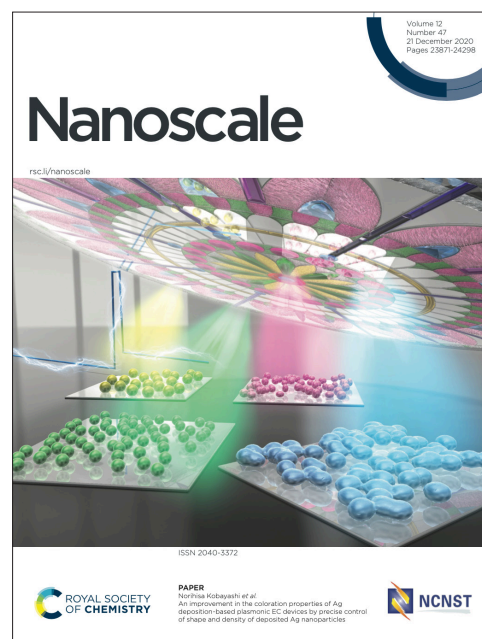
A03 班 小林 範久 教授らの論文が Nanoscale に掲載され Outside Front Coverに採用されました

An improvement in the coloration properties of Ag deposition-based plasmonic EC devices by precise control of shape and density of deposited Ag nanoparticles

Kimura, T. Sugita, K. Nakamura, N. Kobayashi

Nanoscale, **2020**, 2, 23975-23983 DOI: [10.1039/D0NR05196A](https://doi.org/10.1039/D0NR05196A)

銀析出型マルチカラーエレクトロクロミック (EC) 素子は、電圧の制御によって、透明状態から鏡状態、黒状態に加え、金属ナノ粒子の局在表面プラズモン共鳴 (LSPR) に基づいたカラーを、単一素子中で可逆に発現できる。電極上に析出する銀ナノ粒子の形態を緻密にコントロールすることで、鮮やかなシアン、マゼンタ、イエロー、グリーンを単一素子中で発現することに成功した。また、有限差分時間領域 (FDTD) 法による計算から、グリーンを発現させる 2 つの LSPR 帯は、それぞれ、孤立した銀ナノ粒子のプラズモンと、複数の銀ナノ粒子によるプラズモンカップリングに対応する事を明らかにした。



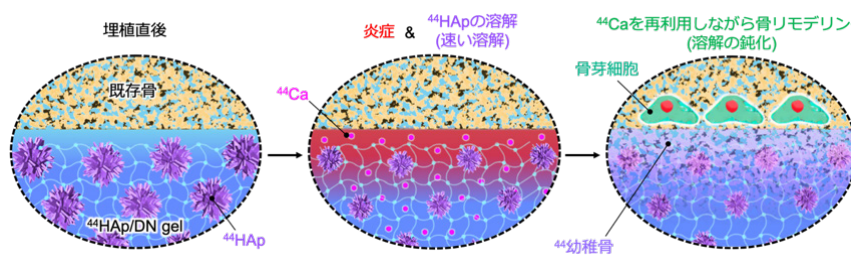
A03 班 ゲン 剣萍 教授らの論文が Advanced Healthcare Materials に掲載されました

Isotope Microscopic Observation of Osteogenesis Process Forming Robust Bonding of Double Network Hydrogel to Bone

T. Nonoyama, L. Wang, M. Tsuda, Y. Suzuki, R. Kiyama, K. Yasuda, S. Tanaka, K. Nagata, R. Fujita, N. Sakamoto, N. Kawasaki, H. Yurimoto and J. P. Gong, *Advanced Healthcare Materials*, **2021**, 10(3), 2001731 DOI: [10.1002/adhm.202001731](https://doi.org/10.1002/adhm.202001731)

DN ゲルと骨を強固に結合する骨形成プロセスの同位体顕微鏡観察

高靱性ダブルネットワーク (DN) ゲルは軟骨や靱帯のような柔らかい支持組織の有望な代替材料です。そのような臨床応用において、ゲル材料を骨組織へ強固に固定する方法が必要不可欠です。近年、私たちはウサギの生体内において、骨に形成した欠損部位に DN ゲルを強固に固定する手法を開発しました。この固定化法では、骨の無機主成分である低結晶性ハイドロキシアパタイト (HAp) をゲル表面に複合化し、ゲル内部への骨再生を誘導させることで達成しています。この論文では、この骨再生誘導型の固定法における構造の詳細な観察と、合成 HAp の骨再生時における再利用を評価するために、骨組織へ埋植された、安定カルシウム同位体 ^{44}Ca をドーブした HAp/DN ゲルの同位体顕微鏡を行いました。この観察では、メジャーカルシウム ^{40}Ca と安定同位体カルシウム ^{44}Ca との比 $^{44}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$ をイメージングすることで、評価を行いました。その結果、埋植して最初の 2 週間で、合成 HAp は炎症によって速く溶解され、この溶解された HAp を再利用して幼稚な骨が形成されることが認められました。この結果は、埋植した HAp が骨再生に再利用されていること示す世界初の結果です。この成果は、骨吸収材の寿命や、ゲルの骨組織へ固定に寄与する無毒で自然な結合形成のメカニズム解明に役に立ちます。



A03 班 羽田 真毅 准教授らの論文が Accounts of Chemical Research に掲載され Back Cover に採用されました

Exploring Structures and Dynamics of Molecular Assemblies: Ultrafast Time-Resolved Electron Diffraction Measurements

Masaki Hada*, Yuta Nishina*, and Takashi Kato*

Accounts of Chemical Research, **2021**, 54, 731–743.

DOI: [10.1021/acs.accounts.0c00576](https://doi.org/10.1021/acs.accounts.0c00576)

超高速時間分解電子線回折法を用いた分子集合体のピコ秒の構造ダイナミクス計測に関する解説を執筆しました。



A03 班 グン 剣萍 教授らの論文が Proceedings of the National Academy of Sciences に掲載されました

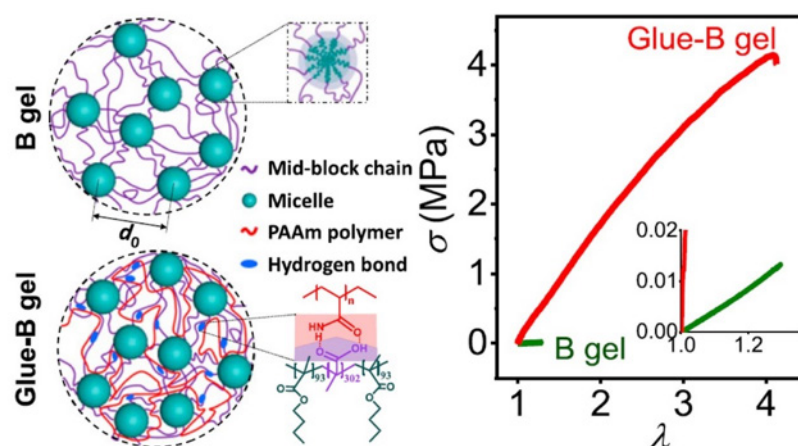
Molecular Mechanism of Abnormally Large Nonsoftening Deformation in a Tough Hydrogel

Y. N. Ye, K. Cui, W. Hong, X. Li, C. Yu, D. Hourdet, T. Nakajima, T. Kurokawa, J. P. Gong

Proceedings of the National Academy of Sciences, **2021**, 118(14), e2014694118 DOI: [10.1073/pnas.2014694118](https://doi.org/10.1073/pnas.2014694118)

ひずみ軟化を示さない強靱ゲルの分子論的変形機構

当研究室では、短距離秩序性を有する疎水性ドメインによって架橋されたハイドロゲルに「分子接着剤」を導入することで、ひずみ軟化を示さない強靱ハイドロゲルを合成しています。本論文では小角 X 線散乱などの手法により、本ゲルの特異な力学物性が架橋点の超多官能性および分子接着剤による局所的な応力集中の抑制に基づくことを解明しました。



A01 班 生越 友樹 教授らの論文が Chemical Science に掲載され、Back Cover に採用されました

Pre-regulation of the planar chirality of pillar[5]arenes for preparing discrete chiral nanotubes

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

Chemical Science, 2021, 12 • 10, 3483-3488. DOI: [10.1039/D1SC00074H](https://doi.org/10.1039/D1SC00074H)

事前に面性不斉を制御したピラー [5] アレーンを基にしたディスクリートなキラルナノチューブ形成

本研究では、初めにピラー [5] アレーンの面性不斉を外部刺激により誘起した。その次に誘起された面性不斉ピラー [5] アレーンをビルディングブロックとし、非共有結合によりナノチューブを形成したところ、事前に誘起された面性不斉は保たれたままキラルなナノチューブを形成した。一方でナノチューブを形成した後に外部刺激により面性不斉を誘起したところ、面性不斉は効率的には誘起されなかった。以上のことから、柱状環状分子であるピラー [5] アレーンの面性不斉を事前に制御した後に、チューブ構造を形成することで、キラルなナノチューブ形成を達成した。





領域代表 加藤 昌子 先生が 関西学院大学 生命環境学部 環境応用化学科 教授 に就任いたしました

領域代表 加藤昌子先生が 2021 年 4 月 1 日付で、関西学院大学 生命環境学部 環境応用化学科 教授 に就任いたしました。

A03 班 小林 範久 教授が日本画像学会 学会賞を受賞しました

2020 年 6 月 26 日受賞

A03 班 小林 範久教授が日本画像学会 学会賞を受賞しました

表彰：TKP 市ヶ谷カンファレンスセンター /Teams 会議



☆学会賞 第22回) 1件

小林範久 (こばやし のりひさ) (千葉大学)

研究題目：『電気化学素子を主体とした画像表示技術に関する研究』

受賞理由：電気化学的手法による表示素子、発光素子の研究を初めとして、多くの画像表示技術に関連する研究を進めている。カラー電子ペーパーの有力候補として有機エレクトロクロミック材料に関する研究を精力的に行い、シアン、マゼンタ、イエロー、ブラックに着色する材料を見出し、積層構造によりフルカラー表示を可能にした。銀析出型エレクトロクロミック素子、ピスマス電着型エレクトロクロミック素子などに関する活発な研究活動も展開しており、画像表示技術における貢献は極めて大きい。

A01 班 生越 友樹 教授が第 17 回 (令和 2(2020) 年度) 日本学術振興会賞を受賞しました

2020 年 12 月 17 日受賞

A01 班 生越 友樹 教授が第 17 回 (令和 2(2020) 年度) 日本学術振興会賞を受賞しました。

<受賞論文タイトル>

「柱型環状分子ピラー [n] アレーンの創成と機能性空間材料への展開」

生越 友樹 (京都大学大学院工学研究科 教授)



■ 第7回公開シンポジウムの開催について

2021年6月11日（金）に本領域「ソフトクリスタル」の第7回公開シンポジウムを、長谷川美貴先生のご協力を得て、青山学院大学相模原キャンパスでの現地開催とWebex オンラインおよびニコニコ生放送を使ったハイブリッド形式により開催いたしました。本領域の研究者に加え、多くの企業関係者を含む一般の方々にもご参加いただき、170名以上の多数の参加登録を頂きました。加えまして、シンポジウムの様子を配信したニコニコ生放送では、延べ6,000名近くの方に視聴していただき、広く一般の方々にも本領域の研究を知っていただく貴重な機会となりました。

今回のシンポジウムでは、はじめに青山学院大学理工学部長の長秀雄先生より丁寧なご挨拶をいただき、ソフトクリスタルという新しい研究の概念から、新しい現象や新材料の発見がなされ、大変興味深い領域研究であるとお言葉を頂戴しました。お忙しいところご挨拶いただき、誠にありがとうございました。続いて加藤昌子領域代表より本領域研究の趣旨説明、およびこれまでの特筆すべき研究成果について講演頂きました。その後、A01 班の班長でもあります加藤先生、A02 班班長の伊藤肇先生、A03 班班長の石井和之先生より、各班の研究の概要とこれまでの研究成果に関する興味深い講演が行われました。前半の部が終了した後、会場にお越しくださいました報道関係の方からの質問に答えながらプレス対応を行い、後半の部では6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。加藤先生と伊藤先生による多彩なクロミズム現象についての報告と、学理探求に向けたコンセプトについての説明には非常に感銘を受けました。また、生越先生によるピラーアレーンを用いた包摂型ソフトクリスタル研究や、佐藤先生による状態遷移過程をリアルに観測する手法など、物性解明研究が報告されるとともに、長谷川先生と龔先生による新たなソフトクリスタルの機能発現に関する報告など本研究領域の多様性を示す講演会となりました。本領域「ソフトクリスタル」も最終年度の5年目を迎えており、今回の公開シンポジウムではソフトクリスタルについての理解が大きく進み、これまでの多彩な研究成果を学理確立に向けた一つのコンセプトモデルに纏める方向性についての議論と、これまで明らかにしてきたソフトクリスタルの新機能を光デバイス・電子デバイスへと発展させた後に、いかに産業界へ紹介していくかなどの難しい課題を考える機会にもなりました。

講演会の後には、評価グループの徳丸克己先生、井上晴夫先生、西原 寛先生より講評を賜りました。先生方からは、この本領域研究期間に多くの興味深い研究の進展が見られたことを高く評価するとのコメントを頂戴しました。また、これまでの研究成果をまとめた形の新たなコンセプトレビューの作成のご提案や、学理としてのソフトクリスタルについての体系化を残りの期間で取り組むなどのご助言もいただきました。先生方からの本領域研究に対する高い評価と今後への高い期待を頂戴し、本研究領域の研究者にとって最終ゴールに向けたラストスパートに対する大きな励みとなりました。そして、評価者の先生方を始め、本シンポジウムに関係するすべての皆様への感謝と、今後の領域研究のさらなる発展への決意を述べられた加藤代表の挨拶をもって閉会となりました。

最後に、本シンポジウムの開催にあたり、講演会場およびオンライン配信をご準備ください



ました長谷川美貴先生および研究室メンバーの皆様、青山学院大学関係者の皆様、ソフトクリスタル事務局の皆様に厚く御礼申し上げます。

(文責 塩塚 理仁 (A01-01 分担研究者))

【プログラム】

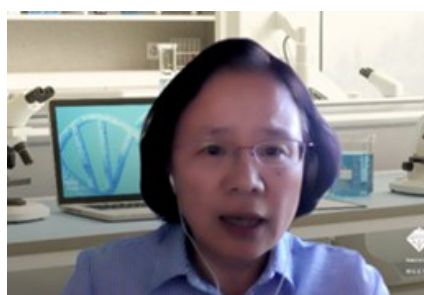
新学術領域研究「ソフトクリスタル」第7回公開シンポジウム

日時：2021年6月11日

- 13:00-13:05 ご挨拶 山学院大学理工学部長 長秀雄 先生
- 13:05-13:20 領域説明 加藤 昌子 (関西学院大生命環境)
- 13:20-13:35 A01 班の説明 加藤 昌子 (関西学院大生命環境)
- 13:35-13:50 A02 班の説明 伊藤 肇 (北大院工)
- 13:50-14:05 A03 班の説明 石井 和之 (東大生産研)

休憩 / プレス対応 (プレスリリース)

- 14:35-15:05 A01-01 加藤 昌子 (関西学院大生命環境)
「高秩序で柔軟な応答系としての集積発光性白金 (II) 錯体」
- 15:05-15:35 A01 生越 友樹 (京大院工)
「柱型環状分子ピラー [n] アレーンを基にしたソフトクリスタルの創成」
- 15:35-16:05 A02-01 伊藤 肇 (北大院工)
「金錯体のソフトクリスタル：成果と展望」
- 16:15-16:45 A02-03 佐藤 文菜 (自治医大医)
「放射光 X 線を用いたソフトクリスタルの状態遷移過程観測」
- 16:45-17:15 A03-02 長谷川 美貴 (青学大理工)
「界面の変調に伴う発光性希土類錯体のソフトクリスタル特性」
- 17:15-17:45 A03-03 龔 劍萍 (北大院先端生命科学)
「ソフトフォトニッククリスタルゲルの応力誘起構造変化と機能発現」
- 17:45-18:00 講評





第7回ソフトクリスタル領域全体会議（共同研究推進会議）報告

2021年6月12日（土）、第7回の領域全体会議が前日の公開シンポジウムに引き続き、青山学院大学相模原キャンパスでのオンサイトとWeb会議システムを併用したハイブリッド形式で開催されました。同キャンパスが位置する神奈川県は非常事態宣言が当日は発令されておりませんが、まだ宣言下の地域も多く、10名が現地にて、81名がオンラインでの参加となりました。会議では、加藤 昌子 領域代表による開会の挨拶の後、青山学院大学学長 阪本 浩 先生よりご挨拶を賜り、ソフトクリスタル研究が未来の科学技術を創造する新しい学術体系となることを期待していますとの力強いお言葉を頂戴しました。

本会議では、領域研究者による計21件の報告が行われ、色調や発光色が変化する光機能を持つソフトクリスタル、弾性変形や塑性変形などの特異な力学的性質を持つソフトクリスタル、さらにはイオン性分子、金属錯体や金ナノ材料、 π 共役分子やその超分子系等新しい材料を使ったソフトクリスタルなど、新たな機能や性質を持つ多様なソフトクリスタルの創製が進み、また、ソフトクリスタルにおける微小領域の構造変化を測定、解析する手法や、計算化学を駆使したソフトクリスタル挙動のシミュレーション解析法の進展により、ソフトクリスタル現象の理解につながる成果を確認できました。加えて、新たな物質合成技術や発光素子の開発など応用研究でも進展が見られ、ソフトクリスタルが社会を支える技術となる可能性も示されました。最後に、会議にご参加下さいました評価グループの北川 進 先生、山下 正廣 先生、榊 茂好 先生から講評を賜り、「ソフトクリスタルの新しい現象や機能が次々と発見され、観測を専門とする研究者も多く、分子結晶の動的な挙動と定量的な評価も進んでいる。今後は本研究領域分野を体系的・発展的にまとめ、ソフトクリスタルの学理を確立するとともに、企業との連携等による社会実装への展開やデータサイエンスへの応用など、さらに進んだ展開が望まれる。」など、本領域研究の成果を高く評価いただくとともに、今後への大きな期待を寄せていただきました。また前日の6月11日の午前中には、領域内メンバーで「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報告しながら、今後の研究の進め方を話し合い、残りの領域研究での目標を確認することができました。

最後に、本会議は前日の公開シンポジウムに引き続き、青山学院大学理工学部 長谷川 美貴 先生ならびに同研究室の皆様、ソフトクリスタル事務局、青山学院大学の関係の皆様のご尽力にて開催することができました。改めまして、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7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6月12日（土）

会場：青山学院大学相模原キャンパス B 棟 9 階 ビューラウンジ

09:30-09:35 開会の挨拶 領域代表 加藤 昌子（関西学院大生命環境）

09:35-09:40 ご挨拶 青山学院大学学長 阪本 浩 先生

09:40-09:55 A01 班 高見澤 聡（横浜市大生命ナノ）

09:55-10:10 A01 班 山野井 慶徳（東大院理）

10:10-10:25 A01 班 水野 元博（金沢大ナノマテリアル）

10:25-10:40 A03 班 石井 和之（東大生産研）

10:40-10:55 休憩

10:55-11:10 A01 班 中谷 直輝（都立大院理）

11:10-11:25 A01 班 谷口 卓也（早大データ科学）

11:25-11:40 A01 班 楽 優鳳（産総研）

11:40-11:55 A01 班 林 正太郎（高知工大環境理工）

11:55-13:00 意見交換会（昼食）

13:00-13:15 A02 班 平野 誉（電通大院情報理工）

13:15-13:30 A02 班 後藤 仁志（豊橋技科大）

13:30-13:45 A02 班 西堀 英治（筑波大数理物質）

13:45-14:00 A02 班 倉持 昌弘（茨城大院理）

14:00-14:15 A02 班 大津 博義・河野 正規（東工大院理）

14:15-14:30 A02 班 鈴木 修一（阪大院基礎工）

14:30-14:45 休憩

14:45-15:00 A02 班 小野 利和（九大院工）

15:00-15:15 A02 班 杉安 和憲（物質・材料研究機構）

15:15-15:30 A01 班 三宅 由寛（名大院工）

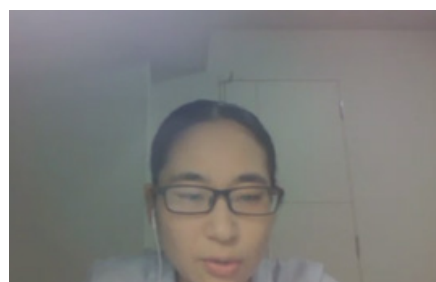
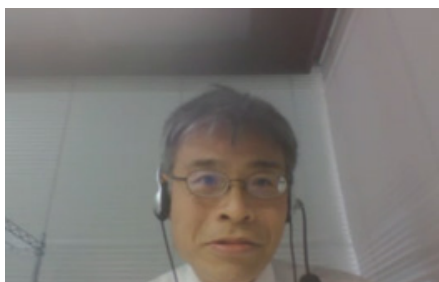
15:30-15:45 A03 班 小林 範久（千葉大院工）

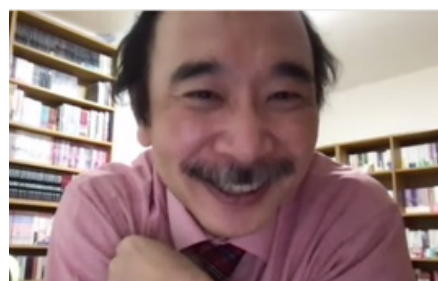
15:45-16:00 A03 班 森川 淳子（東工大院物質理工）

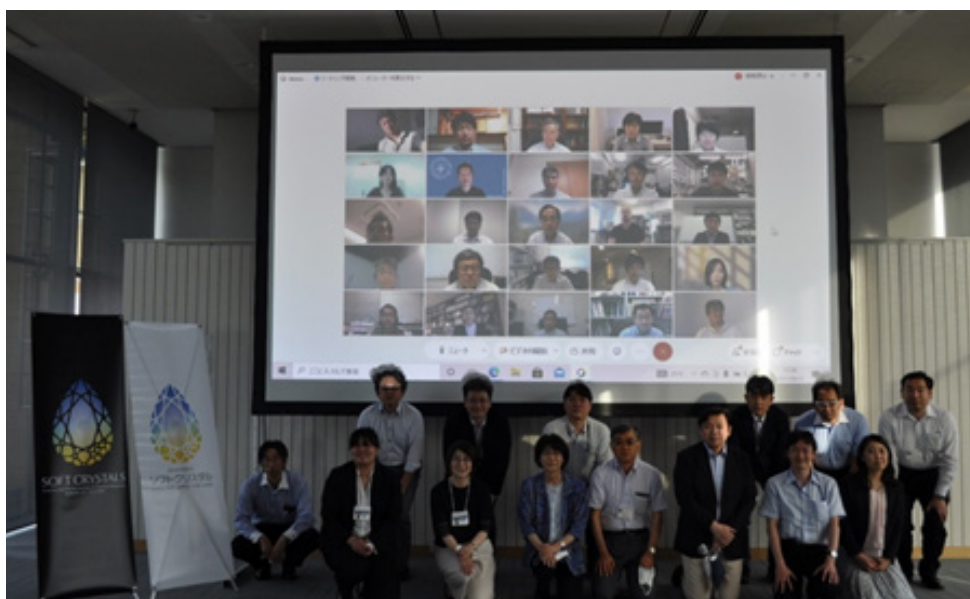
16:00-16:15 A03 班 武田 貴志（東北大多元研）

16:15-16:30 A03 班 今井 喜胤（近大理工）

16:30- 講評







集合写真（撮影時のみマスクを外しました）

■ ソフトクリスタルのな超分子集合体

杉安 和憲

物質・材料研究機構機能性材料研究拠点・主幹研究員
(A02 公募班 研究代表者)



分子が結晶化するプロセスでは、まず核形成が起こります。この核を起点として次々と分子が集合し、大きな結晶へと成長します。私たちが研究を進めている『超分子集合体』もまさに同様のメカニズムで成長しますが、結晶のように3次元方向には成長しません。つまり、1分子幅の針状結晶あるいは1分子厚みの板状結晶として超分子集合体を得られます。超分子集合体は比表面積が非常に大きいため、結晶の界面で起こるイベント（2次核形成や形態転移など）を精査する上で非常に適した物質であると考えています。

最近の研究をひとつ紹介します。Fig. 1aに示したポルフィリン誘導体は、核形成を経て1次元の超分子集合体を形成します。非常に興味深いことに、この1次元超分子集合体は環化し、トロイド構造を与えます（なぜ曲率が生じるのかについてはまだ明らかになっていません）。その後、このトロイド構造の界面で2次核形成が起こり、次々と分子が集合することによって、同心円トロイド状の超分子集合体へと成長しました（Fig. 1b,c）。この構造は結晶とは異なり並進対称性をもちません。結晶とソフトクリスタルの違いに迫る興味深い物質であると考えています。

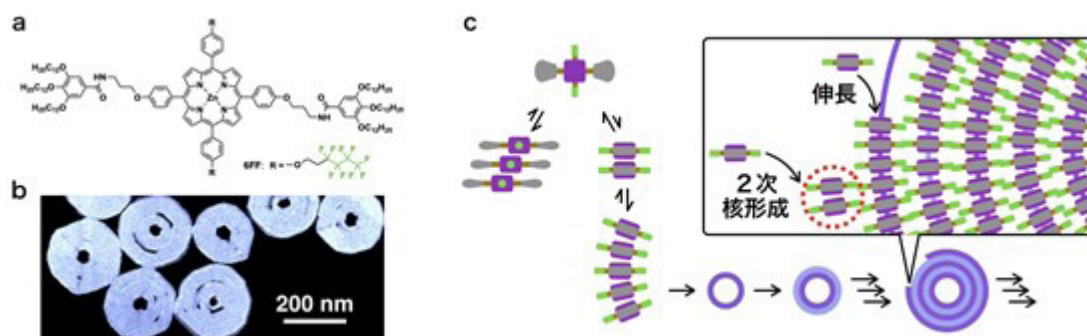


Fig. 1 同心円トロイド構造の超分子集合体が形成されるメカニズム

- 1) N. Sasaki, M. F. J. Mabesoone, J. Kikkawa, T. Fukui, N. Shioya, T. Shimoaka, T. Hasegawa, H. Takagi, R. Haruki, N. Shimizu, S.-i. Adachi, E. W. Meijer, M. Takeuchi, K. Sugiyasu, Nat. Commun. 11, 3578 (2020)
[DOI: 10.1038/s41467-020-17356-5](https://doi.org/10.1038/s41467-020-17356-5)

新学術領域「ソフトクリスタル」ニュースレター

第 15 号 令和 3 年 6 月 30 日発行

発行責任者：加藤昌子（関西学院大学生命環境学部）

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.