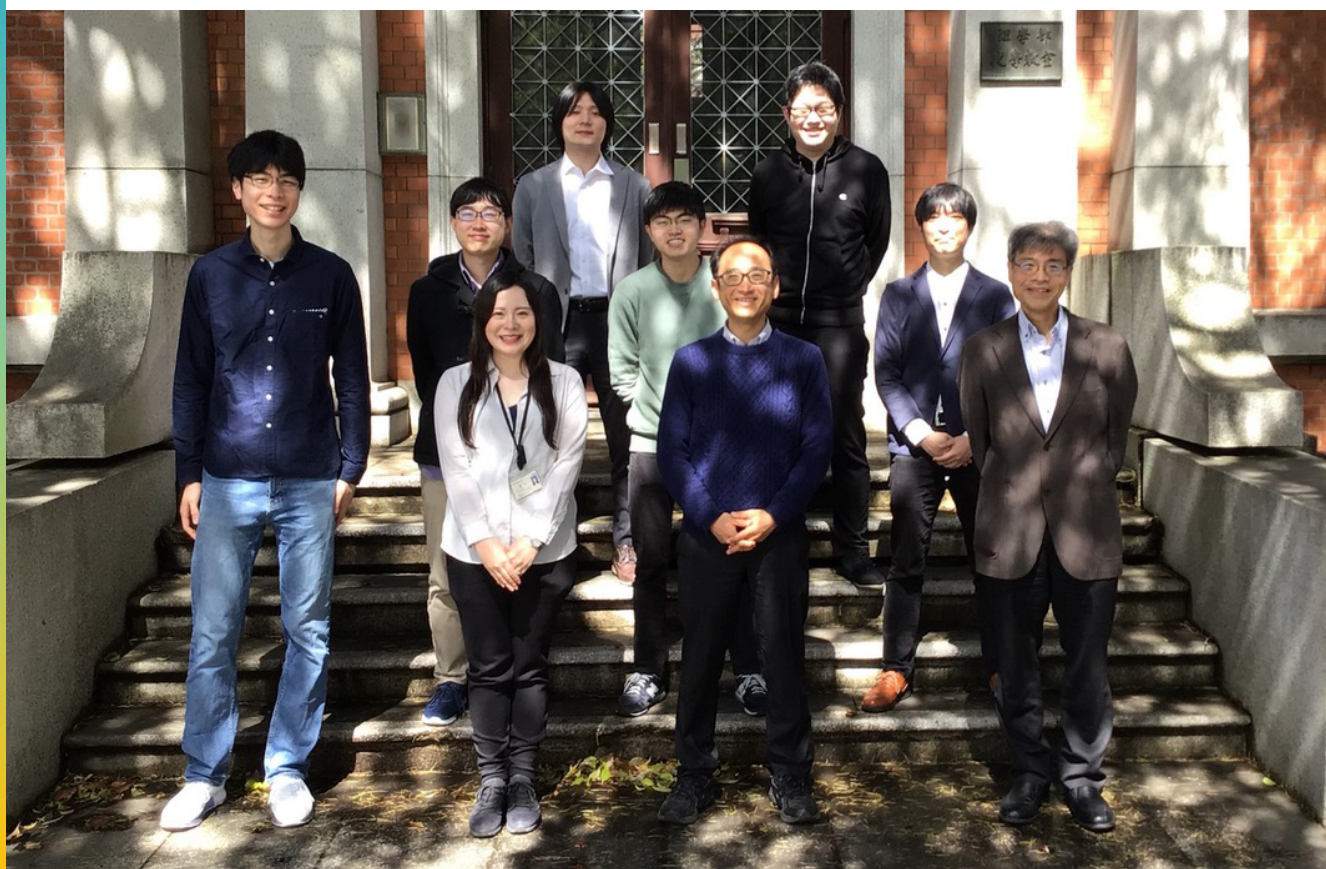


ソフトクリスタル

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.16

October, 2021



SOFT CRYSTAL TODAY

最終年度のソフトクリスタル―確立と新たな展開 (加藤 昌子).....	1
放射光 X 線等を用いたソフトクリスタルの状態遷移過程観測 (佐藤 文菜)	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 (龔 劍萍)	5

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

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

FRONTIER

ソフトクリスタルの計算化学と結晶系の分子軌道法の開発 (中谷 直輝).....	11
超弾性発光クロミズムを示す有機結晶 (務台 俊樹).....	12
結晶性分子ローターを基軸とした発光性ソフトクリスタル (陳 旻究)	13
ソフトクリスタル的キラル超分子の動的構造解析 (服部 伸吾).....	14

最終年度のソフトクリスタル —確立と新たな展開

加藤 昌子

関西学院大学生命環境学部・教授

(領域代表・A01 班班長・A01-01 研究代表者)



本領域研究もあと半年余を残すのみとなり、研究の総括をする時期となっています。領域活動としては、まず、ソフトクリスタルのコンセプトをまとめた論文を2019年当初に Chemistry, A European Journal 誌に発表しました。¹⁾ おかげさまで、論文引用数は、2021年8月31日現在 112 (SciFinder) となり、皆様のご支持に感謝するとともに、引き続きさらなるご協力を期待しております。また、様々な学術誌にソフトクリスタルの特集号を掲載していただきました。2020年6月に、日本画像学会誌において、特集 Advanced Technology としてソフトクリスタルが取り上げられました。^{2a)} また、日本化学会「化学と工業」誌 2021年8月号に特集「ソフトクリスタルが開く新しい科学の世界」が掲載され、^{2b)} 2021年2月には日本結晶学会誌に、特集「ソフトクリスタル」が組まれました。^{2c)} 領域の多くの先生方が招待記事を寄稿され、それぞれの紙面を飾りました。様々な分野の方々にソフトクリスタルを知っていただくのに大いに効果を発揮したと思います。ご尽力いただいた編集担当の先生方に心より感謝します。また、国内のみならず海外に向けての発信も重要ですが、コロナ禍で2020年以降、国際会議は中止や延期を強いられています。そんな中、2020年12月には、ソフトクリスタル領域も連携した英国化学会主宰の Faraday Discussion がオンラインで行われました。³⁾ また、2021年6月には、電気化学会の 239th ECS Meeting におけるシンポジウム Light Energy Conversion with Metal Halide Perovskites, Semiconductor Nanostructures, and Inorganic/Organic Hybrid Materials で、Soft Crystal セッション設けていただきオンライン国際会議を楽しむことができました。⁴⁾ また、1年延期となっている国際会議 (3rd International Symposium on Soft Crystals, Hawaii) もハイブリッド開催に向けて準備中ですが、コロナの状況は不安定で落ち着かない日々です。一方、レビュー論文を集めたソフトクリスタルの特集号 (Special Issue on Soft Crystals) の編集が、光化学分野のレビュー誌、Journal of Photochemistry and Photobiology C において現在進行中です。投稿頂いた方々には心より感謝いたします。次には、領域研究の仕上げとして、「ソフトクリスタル」の成果が後世に残る本の出版も計画しています。日本語版、英語版ともに出版をめざしています。引き続き皆様のご協力をお願いします。

さて、私の研究グループの4年間の成果も総括したいと思います。「発光性スマートソフトクリスタルの環境応答制御と機能化」の課題で、以前から主要テーマとしてきた発光性白金 (II) 錯体のクロミック特性について、深化と進化に注力しました。加えて、領域内共同研究者の皆様の力をお借りして、白金錯体結晶の新たなソフトクリスタル性の発現にも取り組みました。最終年度の中、超ソフトクリスタルも目指します。以下、最新研究成果を2例紹介します。

平面型錯体が集積・配列して金属間に電子的相互作用が生じると特有の発光が現れます。そん

な集積発光を示す白金 (II) 錯体は、鋭敏な刺激応答性を示すソフトクリスタルとして興味が尽きない物質群です。高効率発光系を目指して、強配位子場を与える *N*-ヘテロ環状カルベンを用いた一連の集積発光性白金 (II) 錯体結晶を作成しました。本系では、積層構造を置換基で精密制御することにより、金属-金属-配位子電荷移動 ($^3\text{MMLCT}$) 状態由来の強発光を赤から青まで制御することができました (図1)。⁵⁾ 本系においてはじめて青色 $^3\text{MMLCT}$ を実現したことは特筆されます。また、この結晶が単結晶-単結晶バイポクロミズムを示すことも見出し、構造転移過程の解明にも成功しました。

また、白金 (II) 錯体は異方的な集積性から柱状・針状結晶に成長しやすく、分子間相互作用を効果的に導入することで弾性変形が可能な系としても期待できます。そこで、弱い分子間相互作用を発現しうる置換基を持つ配位子を導入した白金 (II) 錯体結晶を探索し、結晶溶媒に依存して弾性変形を示す集積発光性結晶を見出しました (図2)。⁶⁾ 変形に伴って発光色変化が起こる系の構築へ研究を展開中です。

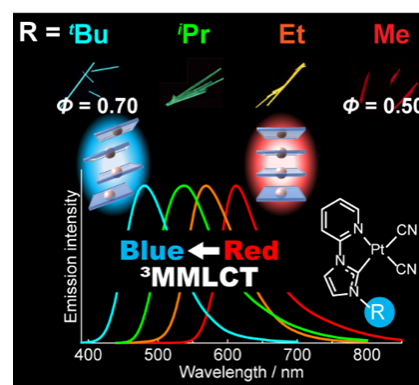


図1. 集積構造の精密制御による発光色制御と青色 $^3\text{MMLCT}$ 発光の実現。⁵⁾

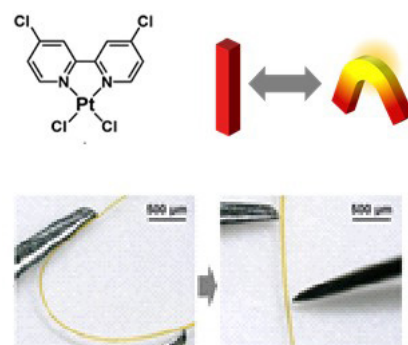


図2. 弾性変形を示す白金 (II) 錯体結晶。⁶⁾

1. M. Kato, H. Ito, M. Hasegawa and K. Ishii, *Chem. Eur. J.*, **25**, 5105–5112 (2019). DOI: [10.1002/chem.201805641](https://doi.org/10.1002/chem.201805641)
2. a) 加藤昌子, 日本画像学会誌 *J. Imag. Soc. Jpn.*, **59**, 286–291 (2020). DOI: [10.11370/isj.59.286](https://doi.org/10.11370/isj.59.286). b) 大久保ら, 化学と工業, 2020年8月号, 特集: ソフトクリスタルが拓く新しい科学の世界; 加藤昌子, **73**, 616–618 (2020). c) 関根ら, 「特集「ソフトクリスタル」にあたって」日本結晶学会誌 **63**, 1 (2021); 加藤昌子, **63**, 2–7 (2021).
3. *Faraday Discussion, Cooperative Phenomena in Framework Materials*: A. Kobayashi, S. Imada, D. Wang, Y. Nagao, M. Yoshida, M. Kato, *Faraday Discuss.* **225**, 184–196 (2021). DOI: [10.1039/d0fd00001a](https://doi.org/10.1039/d0fd00001a).
4. M. Kato, 249th ECS Meeting, Digital Meeting, B07 Wednesday Session 2: Soft Crystal. 2021.6.2.
5. D. Saito, T. Ogawa, M. Yoshida, J. Takayama, S. Hiura, A. Murayama, A. Kobayashi, and M. Kato, *Angew. Chem. Int. Ed.* **59**, 18723–18730 (2020). DOI: [10.1002/anie.202008383](https://doi.org/10.1002/anie.202008383)
6. M. Yoshida, Y. Makino, T. Sasaki, S. Sakamoto, S. Takamizawa, A. Kobayashi, M. Kato, *CrystEngComm*, **23**, 5891–5898 (2021). DOI: [10.1039/D1CE00459J](https://doi.org/10.1039/D1CE00459J)

放射光 X 線等を用いた ソフトクリスタルの状態遷移過程観測

佐藤 文菜

自治医科大学医学部・講師

(A02-03 研究代表者)



これまで、A02-03 班は放射光を用いた X 線結晶構造解析、X 線吸収分光、フェムト秒レーザーを用いた光電子顕微鏡等を用いてソフトクリスタルの定常状態、及び外場応答過程の構造、電子状態を観測することを目標に掲げ、領域内外の皆様と多様な共同研究を行ってきました。X 線を用いた測定には、高エネルギー加速器研究機構 (KEK) 内の放射光施設である Photon Factory (PF) のビームライン群を利用しています。たとえば、A02-02 班・平野先生、松橋博士、公募班・植草先生との共同研究では、化学発光に伴う結晶構造遷移の過程をその場観測することに成功しました¹。この実験では、比較的高強度の X 線を照射し、読み出し速度の速い 2 次元検出器を使って、時々刻々と変化するソフトクリスタルの状態をリアルタイムで観測しています。結晶内で熱化学反応により発光を示すソフトクリスタルとして設計されたアダマンタン系発光基質は、*syn* 体と *anti* 体で発光強度や発光寿命が異なります。発光が終了し、最終的に結晶が融解するまでの時間スケールは 10-20 分と比較的長いため、30 秒間の X 線照射で粉末回折イメージを数分おきに取得しました。この際、X 線による試料のダメージを抑えるため、X 線強度を 10 分の 1 にしています。すなわち通常であれば 1 枚当たり 3 秒程度で十分な回折イメージが得られることになります (回折強度の強い単結晶の場合は、0.1 秒程度の X 線照射時間でも回折イメージの取得が可能な場合も

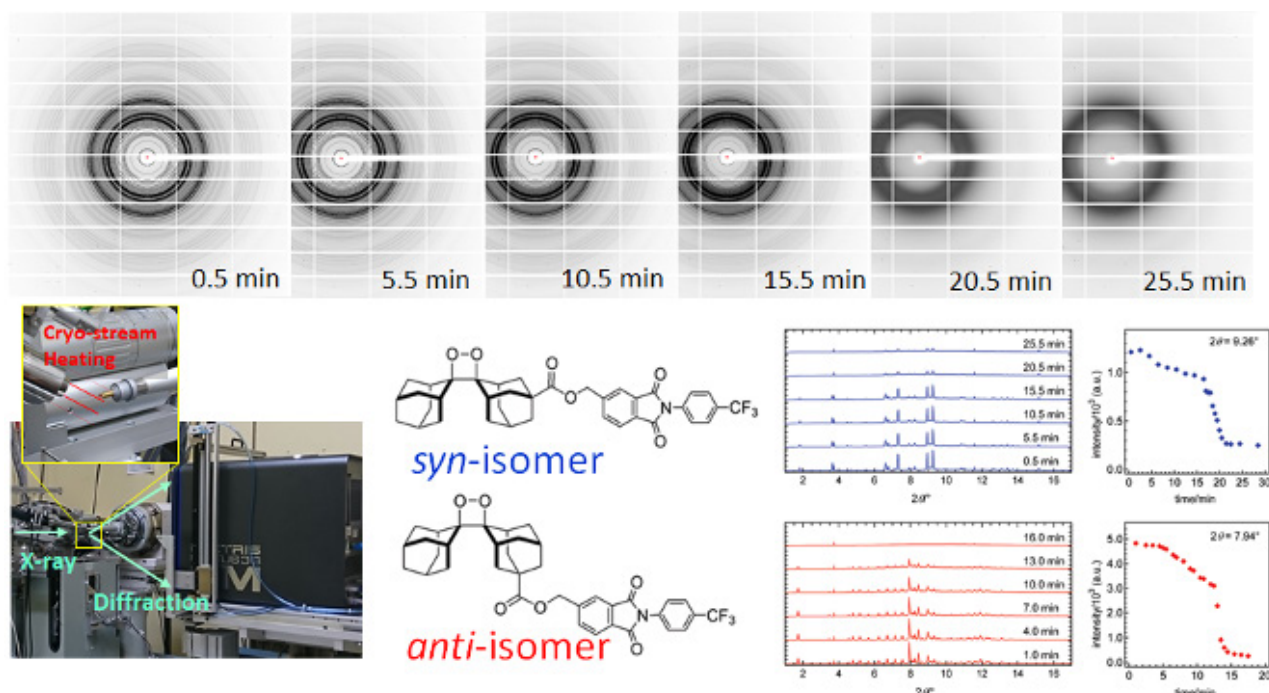


図 1. 高強度 X 線を利用したその場観測

あります)。syn 体と anti 体それぞれ熱刺激を与えてから結晶融解までを観測し、どちらも化学発光の最中は結晶状態を保っていることが明らかになりました。

また、A01-01 班・務台先生との共同研究では、放射光 X 線のパルス性を利用してポンププローブ測定を行っています。UV 照射により量子効率の高い発光を示す 6CN-HPIP (6-Cyano-2-(2'-hydroxyphenyl)imidazo[1,2-a]pyridine) は、発光過程に複数の中間状態があり、最終遷移状態の寿命は 5 ナノ秒程度であることが示唆されています。このような速い反応中の分子構造を観測するには、パルスレーザーをポンプ光（励起光）、パルス X 線をプローブ光（検出光）として、両パルス間に遅延時間（150 ピコ秒～）を

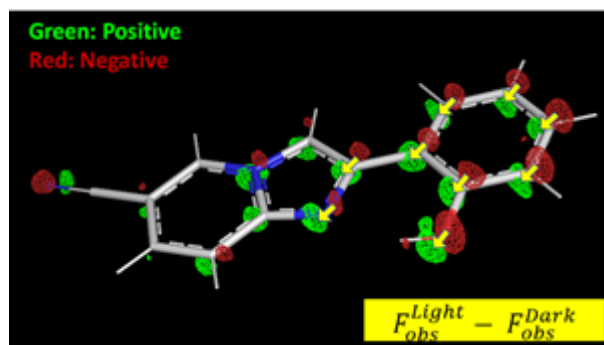


図 2. 6CN-HPIP の差フーリエ電子マップ

設けることにより、着目する時間領域での構造情報を選択的に抽出する手法が有効です。光照射による構造変化が小さい場合は、光照射前後の差フーリエ電子マップ等を用いて構造変形を検出することを試みます。この方法は、励起分子の割合が低いときなどにも利用できます。6CN-HPIP の測定では、遅延時間 150 ピコ秒で、差フーリエ電子マップ上での構造変形を観測することができました²。図 2 で、電子密度の減少・増加した部位を、それぞれ赤色・緑色で示しています。X 線は電子によって回折されるため、電子密度の増減は原子位置のシフトとみることができます。この例では、赤色から緑色方向に原子が移動し、分子全体が少し歪むような構造が現れています。

その他にもたくさんの先生方と共同研究をさせていただいております³。この領域も本年度で最終年度となりましたが、引き続き領域内共同研究を推進していきたい所存です。

1. C. Matsushashi, T. Ueno, H. Uekusa, A. Sato-Tomita, K. Ichiyanagi, S. Maki, T. Hirano, *Chem. Commun.*, **56**, 3369-3372 (2020) DOI: [10.1039/C9CC10012A](https://doi.org/10.1039/C9CC10012A)
2. 佐藤文菜, 梅名泰史, 一柳光平, 深谷亮, 引田理英, 松垣直宏, 務台俊樹, *日本結晶学会誌*, 第 63 巻 1 号 24-30 (2021) DOI: [10.5940/jcrsj.63.24](https://doi.org/10.5940/jcrsj.63.24)
3. R. Yano, M. Yoshida, T. Tsunenari, A. Sato-Tomita, S. Nozawa, Y. Iida, N. Matsunaga, A. Kobayashi, M. Kato, *Dalton Transactions* **50**, 8696-8703 (2021) DOI: [10.1039/D1DT00269D](https://doi.org/10.1039/D1DT00269D)

■ 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

龔 劍萍

北海道大学大学院先端生命科学研究院・教授
(A03-03 研究代表者)



ソフトクリスタルとは、柔軟な機械特性を持つ有機結晶のことを指す^[1]。我々は、~100 nm スケールの積層周期構造を巨視的に一軸配向した脂質二分子膜 DGI を PAAm ハイドロゲル内に導入し、その構造と機能の相関を研究してきた。本ゲルは超小角 X 線で離散的な回折パターンを示し、格子定数が ~100 nm の一次元単結晶と見なすことができる^[2]。本ゲルは、層状脂質分子膜の多重干渉によって美しい構造色を発現するため、フォトニックソフトクリスタルゲルという。本ソフトクリスタルゲルは、従来のアモルファス構造のゲルにない多数の新奇な物性と機能を示す^[3]。最近我々は、二分子膜ラメラ相の配向を空間的に変調させることによって、フォトニックソフトクリスタルゲルのマクロスケールの形態制御に成功したので紹介する^[4]。

1. ラメラ層の配向制御

我々のこれまでの研究でラメラ相の配向はゲルの前駆体溶液にずり応力を加えることで制御できることを解明している。今回空間的に変調するずり場を作るために、並行円盤のレオメーターを改造し、ずり応力を加えた前駆体溶液がその場で UV 重合できるようにした (Figure 1)。円盤の中心部から外に向かって、ずり応力が増大するため、前駆体溶液に変調したずり応力でラメラ相に異なる配向を与えることができる。

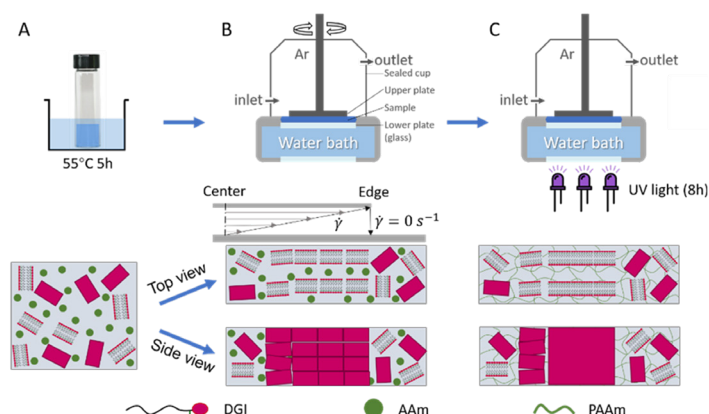


Figure 1. Schematic diagram depicting the preparation of a photonic hydrogel flower by controlling the structure of the DGI molecule using a parallel plates rheometer.

2. ラメラ層の配向構造解析

合成したフォトニックソフトクリスタルゲルのラメラ相配向の空間変調は SAXS と膨潤異方性によって解析した (Figure 2)。それによって、ラメラ相がずり方向へ配向する臨界ずり応力を初めて定量的に求めることができた。さらに、重合時間を遅延させることで、前駆体溶液におけるラメラ相マイクロドメインの緩和時間を求めることができた。これら

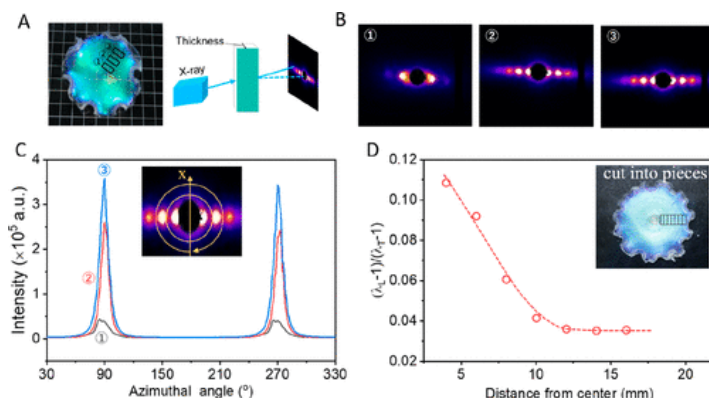


Figure 2. Characterization of the modulated structure of the photonic hydrogel flowers.

の知見をもとに、ラメラ相を空間的に変調するゲルを創製し、その膨潤・変形と構造との相関を解明した。

3. ゲル形態の動的応答

臨界ずり応力以上の部分はラメラ相がゲル表面と平衡に配向することに対して、ずり応力が小さい円盤中心部とずり応力がない外輪部分はラメラ相がランダムに配向する。ラメラ相配向の空間変調がゲルの内部で異なる膨潤をもたらした結果、ゲルを水中に入れると内部応力で変形し、構造色を示しながら花が咲くように開くことを観測した（図3）。高浸透圧の溶液中ではゲルが収縮するので、ゲルをPEG 溶液中に入れると構造色が消えながら花が閉じる可逆的な挙動を見出した。

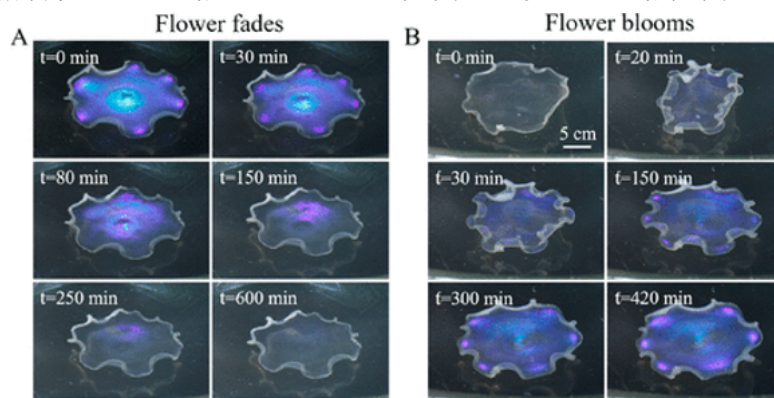


Figure 3. Solvent-triggered flower fades and blooms.

参考文献

- [1] M. Kato, H. Ito, M. Hasegawa, K. Ishii, *Chem. Eur. J.*, **25**(20): 5105-5112 (2019). DOI: [10.1002/chem.201805641](https://doi.org/10.1002/chem.201805641)
- [2] M. A. Haque, K. P. Cui, M. Ilyas, T. Kurokawa, A. Marcellan, A. Brûlet, R. Takahashi, T. Nakajima, J. P. Gong, *Macromolecules*, **53**(12), 4711-4721 (2020). DOI: [10.1021/acs.macromol.0c00878](https://doi.org/10.1021/acs.macromol.0c00878)
- [3] Youfeng Yue, Jian Ping Gong, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, published online (2021).
- [4] Ya Nan Ye, Md Anamul Haque, Akane Inoue, Yoshinori Katsuyama, Takayuki Kurokawa, and Jian Ping Gong, *ACS Macro Lett.* **10**, 6, 708-713(2021) DOI : [10.1021/acsmacrolett.1c00178](https://doi.org/10.1021/acsmacrolett.1c00178)

A03 班 グン 剣萍 教授、A01 班 楽 優鳳 主任研究員らの共同研究の成果である論文が *Advanced Optical Materials* に掲載されました

Ultrahigh-Water-Content Photonic Hydrogels with Large Electro-optic Responses in Visible to Near-infrared Region

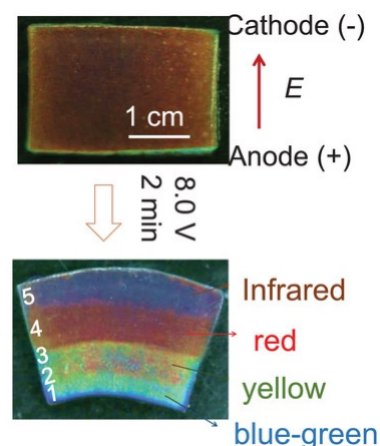
Y. Yue, Y. Noritake and J. P. Gong

Advanced Optical Materials, **2021**, 9(9), 2002198 (9 pages)

DOI: [10.1002/adom.202002198](https://doi.org/10.1002/adom.202002198)

可視光から近赤外光まで、電気で応答する高含水フォトニックハイドロゲル

刺激応答性ハイドロゲルへのフォトニック構造の導入は、光スイッチ、ディスプレイ、センサーなどの新しい応用を可能にするため、大きな関心を集めています。しかし、幅広い色の調整可能性、高速な電氣的応答、および繰り返し使用するための高い安定性を備えた、電氣的に制御可能なフォトニックハイドロゲルの製造は依然として困難です。ここでは、電氣的に調整可能なフォトニックハイドロゲルを、数千の高分子電解質-脂質二分子膜二重層ドメイン構造により達成しました。このゲルは、ゲル層の方向に平行または垂直に電界を印加することにより、多彩な色の調整が可能です。垂直電場が印加されると均一な色変化を示し、平行電場が印加されると、傾斜的に可視領域から近赤外領域に大きな虹のような電気光学応答を示します。



A03 班 グン 剣萍 教授らの論文が *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering* に掲載されました

Tough Double Network Hydrogel and Its Biomedical Applications

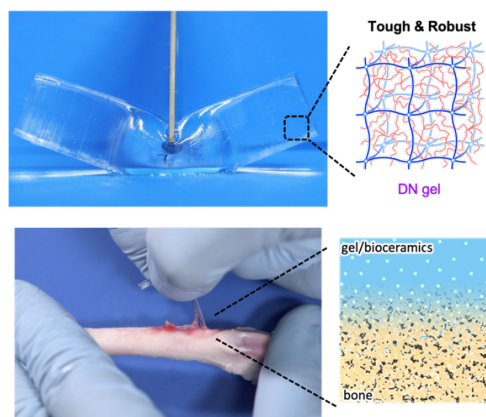
T. Nonoyama and J. P. Gong

Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering, **2021**, 12, 393-410

DOI: [10.1146/annurev-chembioeng-101220-080338](https://doi.org/10.1146/annurev-chembioeng-101220-080338)

強韌性ダブルネットワークゲルとその医療応用

ソフト&ウェットマターであるハイドロゲルは、既存の硬くドライ生体材料と比べて生体組織と多くの類似点がありますが、その機械的脆弱性が臨床応用における最大の課題の一つでした。ダブルネットワーク (DN) ハイドロゲル研究は、犠牲結合の原理に基づいた、強韌なゲル創製の普遍的な理解し、再生医療や軟骨、腱、靭帯などの大きな荷重が掛かる人工の軟結合組織へゲル材料を応用するために日夜シンボしています。このレビューでは、DNゲルの普遍的な強化メカニズムとその医学的応用がまとめられています。さらに、生体高分子と生体無機物からなる骨組織の研究では「犠牲結合」という用語がよく言及されており、初期の骨形成を理解し、骨の犠牲結合を模倣するためのゲル-生体鉱物複合材料の最近の研究も紹介されています。



A03 班 グン 剣萍 教授らの論文が ACS Macro Letters に掲載され Supplementary Cover Art に採用されました

Flower-like Photonic Hydrogel with Superstructure Induced via Modulated Shear Field

Y. N. Ye, M. A. Haque, A. Inoue, Y. Katsuyama, T. Kurokawa and J. P. Gong

ACS Macro Letters, 2021, 10(6), 708-713 DOI: [10.1021/acsmacrolett.1c00178](https://doi.org/10.1021/acsmacrolett.1c00178)

傾斜せん断場によって形成された超構造を有する花びら様のハイドロゲルの創製

生体組織は複雑な超構造に起因する精緻な機能を備えています。一方で生体組織に近い合成材料であるハイドロゲルにおいて、分子配向を制御するための効果的な手法がないため、超構造を導入することは困難でした。この報告では、ポリマーネットワーク間に配向したラメラ二重層を挿入することでフォトニックハイドロゲルを作成する手法を紹介します。自作の回転レオメーターを用いて重合性脂質分子とモノマーにせん断応力を掛けると、ラメラ二重層が配向しながら形成されます。その状態で重合をするとフォトニックゲルが得られます。ラメラ二重層の配向度は、半径方向で異なり、それが膨潤度の違いを生み出します。その結果、鮮やかな構造色とともに、中央に膨らんだドームと、エッジに花びら用の構造を有する巨視的な花のような形状を示します。半径方向の膨潤異方性から、ラメラ二重層の一方向配向に必要なせん断速度が評価できます。この研究は、ハイドロゲルのラメラ構造を形成するために必要な、定量的なせん断速度を初めて明らかにしました。



A02-03 班 福本 恵紀 特任准教授らの論文が Advanced Optical Materials に掲載され、プレスリリースを行いました

Direct Observation of Photoexcited Electron Dynamics in Organic Solids Exhibiting Thermally Activated Delayed Fluorescence via Time-resolved Photoelectron Emission Microscopy

Yusuke Fukami, Masato Iwasawa, Masahiro Sasaki, Takuya Hosokai, Hajime Nakanotani, Chihaya Adachi, Keiki Fukumoto and Yoichi Yamada, Advanced Optical Materials, 2021 DOI: [10.1002/adom.202100619](https://doi.org/10.1002/adom.202100619)

時間分解光電子顕微鏡による、TADF 分子固体の光励起された電子ダイナミクスの直接計測

有機 LED (OLED) は、次世代のディスプレイ材料として期待されています。中でも、熱活性型遅延 蛍光 (TADF) と呼ばれる特異な発光を示す分子材料は、軽元素のみからなり、発光量子効率 100% の実現が可能であることから、次世代の OLED の中心を担う材料として大きく注目され、盛んに研究が進められています。TADF 材料の発光を支配するのは、励起状態の電子の動き (ダイナミクス) です。従来、電子のダイナミクスは、発光から間接的に推測されてきましたが、直接的な計測は困難でした。今回、改良した時間分解光電子顕微鏡 (TR-PEEM) を用いることで、構造がよく制御された TADF 材料の薄膜に対して、TADF 発光過程の電子のダイナミクスを直接観察することが初めて可能になりました。これにより、励起電子の生成から、発光による失活、また、濃度消光と呼ばれる特異な無輻射失活過程までの電子の動きを捉えることに成功しました。また、観察の結果、励起電子により生成された励起子が自発的に解離することで長寿命の電子が生成され、この電子が TADF の発光効率を低下させていることを突き止めました。本研究成果は、TADF 発光過程の本質を理解するための基礎的な知見となります。よく制御された薄膜中での励起電子のダイナミクスを系統的に研究することで、高性能の TADF デバイスの開発が加速されると期待されます。

A03-02 班 山中 正道 教授らの論文が Chem. Asian J に掲載され Front Cover に採択されました

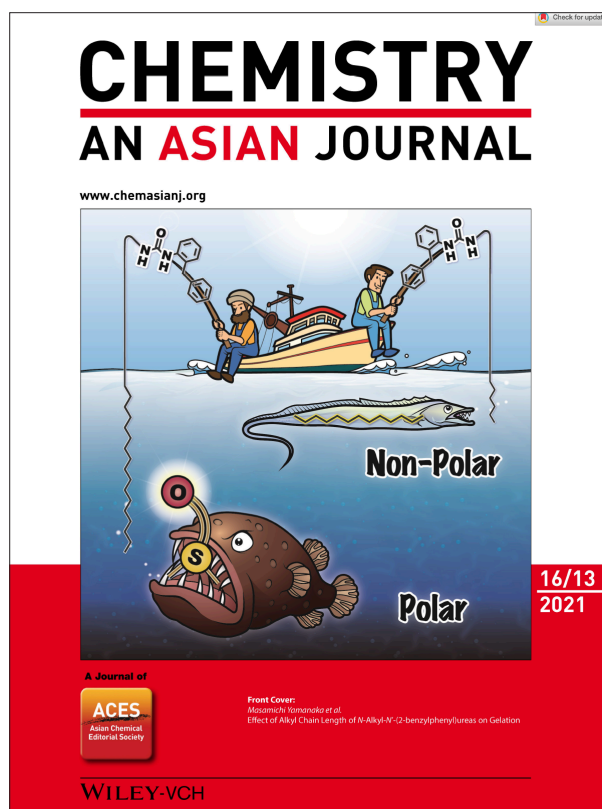
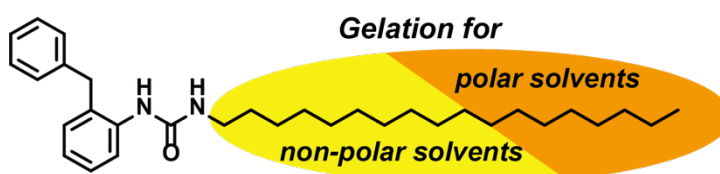
Effect of Alkyl Chain Length of *N*-Alkyl-*N'*-(2-benzylphenyl)ureas on Gelation

T. Komiyama, Y. Harada, T. Hase, S. Mori, S. Kimura, M. Yokoya and M. Yamanaka

Chemistry An Asian Journal, **2021**, 16(13), 1750-1755. DOI: [10.1002/asia.202100433](https://doi.org/10.1002/asia.202100433)

N-アルキル-*N'*-(2-ベンジルフェニル)ウレアのアルキル鎖長がゲル化に及ぼす効果

低分子量の有機分子が、自己集合することで形成する超分子ゲルは、柔軟性と設計性に優れ、次世代の機能性材料候補として注目されています。今回、様々なアルキル鎖長を有するウレア誘導体を合成し、それらの様々な有機溶媒に対するゲル化能を網羅的に調査した。その結果、高極性の有機溶媒のゲル化では長いアルキル基が、低極性の有機溶媒のゲル化では短いアルキル基が有効であることを明らかにした。





A03 班 吉川 浩史 先生、田中 大輔 先生が関西学院大学 教授に就任されました

2021 年 4 月 1 日付で

A03 班 吉川 浩史先生が関西学院大学工学部物質工学課程 教授

A03 班 田中 大輔先生が関西学院大学理学部化学科 教授
に就任なさいました。

ソフトクリスタルの計算化学と 結晶系の分子軌道法の開発

中谷 直輝

東京都立大学大学院理学研究科・准教授
(A01 公募班 研究代表者)

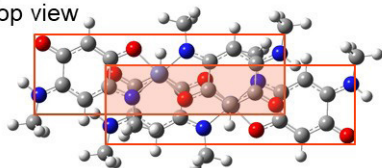


分子結晶の物性や構造は、分子由来の局所的な電子状態と分子間にはたらく様々な相互作用によって制御されています。分子の電子状態を分子軌道によって展開する分子軌道法は、孤立分子の構造や物性計算のための非常に強力なツールとして広く利用されていますが、結晶のような無限系の電子状態の記述には向いていません。青野・榊らが提案した周期的 QM/MM 法^[1]は、結晶中の周期的なクーロン相互作用を分子軌道計算に取り込むことで、分子結晶中の分子構造の精緻化や励起状態計算への応用が可能となりました。

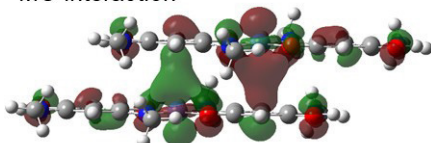
一方で、例えば北大・加藤らが報告したベイボクロミズムを示す Ni 錯体の分子結晶^[2]では、ゲ

Ni(II)-quinonoid complex in crystal

Top view



MO interaction



スト分子の有無によって分子間相互作用が変化し、これが鍵となって吸収・発光スペクトルが変化することが明らかになってきています（左図）。このような分子結晶中の非古典的な相互作用を考慮した計算は、現在でも理論化学分野の難しい研究課題となっており、前述の周期的 QM/MM 法だけでは取り扱うことができません。

そこで本研究課題では、行列積演算子^[3]を使って結晶系のハミルトニアンをユニットセルの分子軌道で展開することで、分子結晶中の非古典的な分子間相互作用を取り込んだ新しい分子軌道法の開発を目指して研究を行っています。

[1] S. Aono, S. Sakaki, *Chem. Phys. Lett.*, **544**, 77-82 (2012) DOI: [10.1016/j.cplett.2012.06.045](https://doi.org/10.1016/j.cplett.2012.06.045)

[2] P. Kar, M. Yoshida, Y. Shigeta, A. Usui, A. Kobayashi, T. Minamidate, N. Matsunaga, M. Kato, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **129**(9), 2385-2389 (2017) DOI: [10.1002/ange.201611085](https://doi.org/10.1002/ange.201611085)

[3] G. K.-L. Chan, A. Keselman, N. Nakatani, Z. Li, S. R. White, *J. Chem. Phys.*, **145**(1), 014102 (2016) DOI: [10.1063/1.4955108](https://doi.org/10.1063/1.4955108)

■ 超弾性発光クロミズムを示す有機結晶

務台 俊樹

東京大学生産技術研究所・助教

(A01-01 班 研究分担者)



熱や圧力などで発光が変化する刺激応答性ソフトクリスタルの開発は、本領域における重要な研究ターゲットです。本稿では、高見澤 聡 教授（A01-02 班 研究代表者 横浜市立大）との共同研究の成果¹⁾である「超弾性発光クロミズム」を紹介します。

分子内水素結合を有する 7Cl は、紫外光照射下、黄緑色 (YG) と橙色 (YO) の励起状態分子内プロトン移動 (ESIPT) 発光を示す二種類の結晶を形成します (Fig. 1 a,b)。結晶 YG の片側を金属ジグで押下すると、結晶の変形にともない橙色発光の結晶相 YO が現れ、応力を除くと結晶 YG を回復しました (Fig. 1 c-e)。本系は超弾性に基づく結晶—結晶相転移により、結晶を破壊せずに応力の大きさのみで二つの結晶発光を任意かつ可逆的に制御可能です。従来のメカノクロミック発光の概念を大きく拡張するもので、分子情報に基づく機械的センシングを実現するソフトクリスタルへの展開が考えられます。

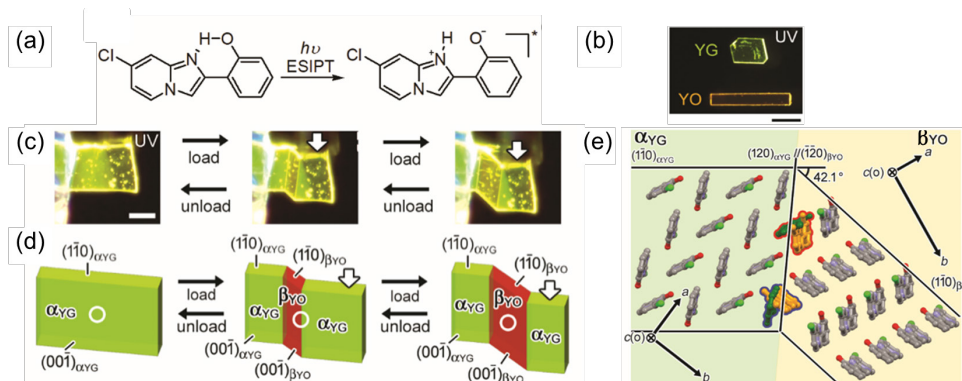


Figure 1. (a) Chemical structures of 7Cl and schematic representation of ESIPT. (b) Photos of YG (top) and YO (bottom) crystals under UV light (365 nm) irradiation (Scale bar: 400 μm). (c) Snapshots of superelastic deformation of a YG crystal under UV light (365 nm) (Scale bar: 100 μm). (d) Schematic representation of superelastic deformation and (e) estimated molecular correspondence at the interface.

1) T. Mutai, T. Sasaki, S. Sakamoto, I. Yoshikawa, H. Houjou, S. Takamizawa, *Nat. Commun.* **11**, 1824 (2020)

DOI: [10.1038/s41467-020-15663-5](https://doi.org/10.1038/s41467-020-15663-5)

結晶性分子ローターを基軸とした 発光性ソフトクリスタル

ジン ミング
陳 旻究

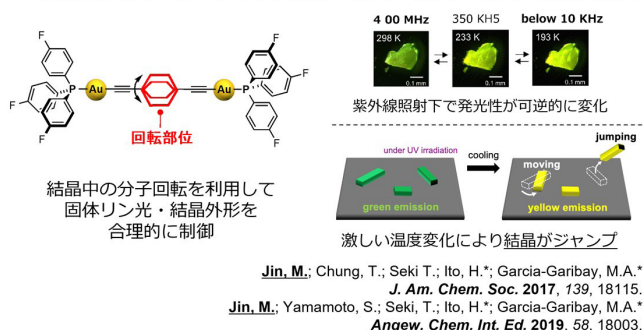
北海道大学 化学反応創成研究拠点 (WPI-ICReDD) ・ 特任助教
(A02-01 計画班 研究協力者)



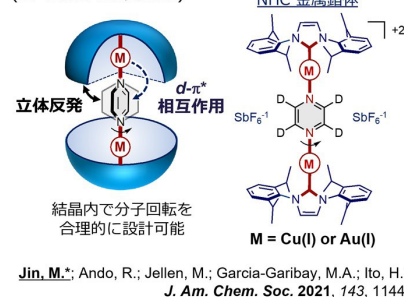
一般的に分子が結晶化すると、その分子は結晶内部で密にパッキングされ、制限された動きを示します。一方、高い結晶性を保ちながら、分子やその一部が高速に回転運動を示す「アンフィダイナミック結晶」と呼ばれる結晶性分子ローターがあります。最近我々は、この結晶中の分子回転と固体発光を結び付けた新たな発光性結晶材料の開発に成功し、精力的に研究を行っております (下図)。特に、金 (I) や銅 (I) などの遷移金属からなる分子性金属錯体を用いて、「結晶中の分子回転をデザインする」および「その回転運動が固体発光性を支配する」といった点が両立できるような分子設計を心がけています。最初の例では、多くのアンフィダイナミック結晶を形成し得る「ダンベル型分子」に「金 (I) 錯体の発光性」をハイブリットすることで、固体燐光が結晶中の分子回転により制御される発光性アンフィダイナミック結晶を見出しました (下図左)。ごく最近では、より合理的に結晶内の分子回転を制御可能なプラットフォームを構築すべく、NHC 金属錯体を持つ多様な立体的・電子的効果に注目した新規な結晶性分子ローターを開発しました。この NHC 錯体分子ローターは、金 (I) と銅 (I) を入れ替えることができ、それに伴って分子回転や固体発光性を変化できます (下図右)。

本研究を行う際にソフトクリスタルの海外派遣支援を受け、アンフィダイナミック結晶の創始者である Garcia-Garibay 先生 (カリフォルニア大学ロサンゼルス校) の研究室に留学したことで大きく研究を発展させることができました。この場を借りて心から感謝申し上げます。

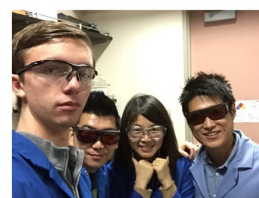
◆ 発光性アンフィダイナミック結晶 「結晶中の分子回転と固体発光性がリンクする」



(ごく最近の研究成果)



◆ ソフトクリスタル海外派遣事業の支援による研究留学 : Garcia-Garibay Group in University of California Los Angeles



■ ソフトクリスタルのキラル超分子の動的構造解析

服部 伸吾

横浜市立大学理学部・助教

(A03-01 研究協力者)



機械的回転によるキラル超分子の創製は、キラルソフトクリスタルを創製する上でも重要な知見になると考えられます。これまで機械的回転によるキラル誘起に関する報告が幾つかはなされていますが、機械的回転下で形成されるキラル超分子構造に由来する円偏光二色性 (CD) を測定したものに限られていました。一方、高調波の光散乱（第二高調波、第三高調波）を利用した高調波光散乱測定法では、キラリティ・サイズの変化を同時にその場観測することが可能であるため、キラル誘起過程において CD では得られない動的な構造変化に関する情報を得る手段として有用であると考えられます。

我々は、KU Leuven の Thierry Verbiest 教授との国際共同研究（筆者は本領域の国際活動支援を受け同教授の研究室にて活動）により、機械的回転下で誘起されるポルフィリンJ会合体のキラル超分子構造に由来する高調波光散乱信号の観測に初めて成功しました^[1]。本研究により、機械的回転により対称性を変えることなくキラル次元鎖構造が形成されること、ならびに回転停止による脱会合の過程が段階的に起こることが明らかとなりました (Fig. 1)。本手法は、外部刺激によってキラリティ・サイズが変化するソフトクリスタルのキラル超分子の動的構造解析として有用な手段であると考えています。

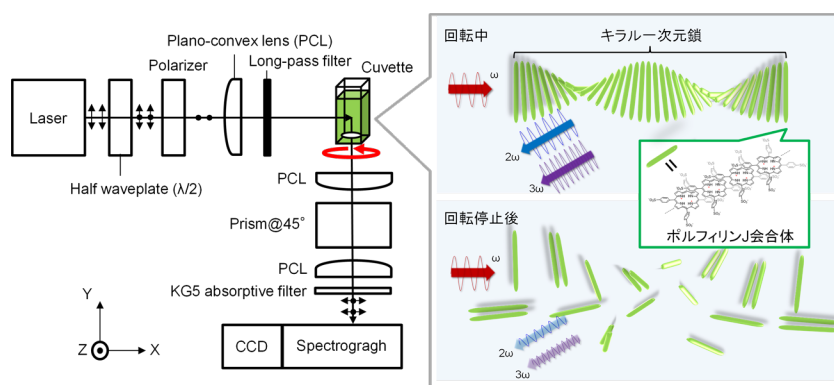


Fig. 1 高調波光散乱測定装置（左）と提案されたキラル超分子構造（右）

- [1] S. Hattori, M. Moris, K. Shinozaki, K. Ishii, T. Verbiest, *J. Phys. Chem. B* **125** (10), 2690-2695 (2021).
DOI: [10.1021/acs.jpcc.0c09733](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c09733)

新学術領域「ソフトクリスタル」ニュースレター

第 16 号 令和 3 年 10 月 20 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.