# 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.18

April, 2022

Science and Photofunctions of Flexible Response

### Contents



SOFT	CRYSTAL	TODAY
JOI 1		-100/11

上質なサイエンス「ソフトクリスタル」(石井 和之)
ソフトクリスタル解析法の確立に向けて(後藤 仁志)
らせん高分子組織化ソフトクリスタルの電子・光機能デバイス展開
(小林 範久)
TOPICS
PERSONEL
AWARDS
REPORT
第8回公開シンポジウムの開催について1
第9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14
FRONTIER
2種の異なるメカニズムに基づき結晶がジャンプする金錯体分子結晶
(関 朋宏) 1
結晶相反応を利用した可視光によるフォトクロミック物性
―その場制御可能な新光機能性物質の開拓と機構解明―(関根 あき子) 18
結晶内における準安定・過渡的状態のトラップを指向した
分子間相互作用の制御方法の開拓(吉田 将己)19
可視光励起可視発光型ランタニド錯体の構造と温感特性(大曲 仁美) 20



#### 上質なサイエンス「ソフトクリスタル」

石井 和之 東京大学生産技術研究所・教授 (A03 班 班長・A03-01 研究代表者)



新学術領域「ソフトクリスタル」が 2021 年度をもって終了することとなりました。最終の公 開シンポジウム、領域全体会議を終え、この原稿を書いています。この「ソフトクリスタル」は、 構想2年、新学術領域として4年9カ月活動したことになります。

まず初めに、本申請を採択いただいた審査員の先生方、及び研究助成をしてくださった文部科 学省に感謝を申し上げたいと思います。本研究助成によって計画班・公募班の研究が大きく進展し、 多様な共同研究・fruitful な議論を経て、新しい学術領域が日本で芽吹き、大きく発展したと言え ます。今後、"ソフトクリスタル研究会"として更なる活動をしていきたいと考えています。続い て国内外の評価者・リーディングサイエンティストの先生方に感謝したいと思います。お忙しい ところ、領域会議や公開シンポジウムにご出席いただき、大変貴重なご意見をいただきまして本 当に感謝しています。

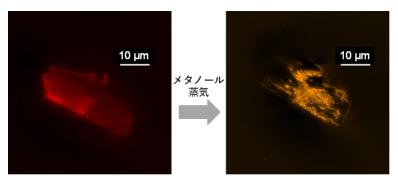
改めて振り返ると、この新学術領域「ソフトクリスタル」の特長として、合成化学、光科学や 熱科学などの物性科学、ソフトマター、計算化学、電気電子デバイス、理論物理など様々な分野 の研究者の参画が挙げられます。これは、本領域立ち上げ当初に挙げられた"ソフトクリスタル のキーワード"の多様性と、それらが連結した"現象の複雑さ"から、様々な分野の研究者が連 携したチームを形成する必要があったためです。これをサッカーチームに例えると、点取り屋の FW、試合を作る MF、失点を防ぐ DF・GK などでチームは構成されますが、本領域の事務局とし ては、多様な研究者の皆さんが居て欲しいところに居る"ボランチ"として機能するように心掛 けた5年間でした(元来は"炎のストライカー"だと信じていますが)。

100名を超える多くの研究者が集った新学術領域「ソフトクリスタル」ですが、その吸引力は"上 質なサイエンス"であったと感じています。公開シンポジウム、領域全体会議、共同研究推進会議、 もしくは物性解明会議で次々と発表される新しい研究成果や新たな視点・意見は、私自身の好奇 心を大いに刺激しただけではなく、底流にある原理を解明したいという意欲もかきたてられまし た。参加された研究者の方々においてもそうであったのではないでしょうか。まさしく、"ソフト クリスタルという新しい学術領域は多くの研究者の皆様方と一緒に創り上げられた"と言える点 です。このような雰囲気で本領域が推進されたのは、偏に加藤昌子領域代表のお人柄とリーダー シップによるところであり、5年間(もしくは7年間)、楽しく研究を推進できたことを深謝して おります。

さて私自身は、本プロジェクトでは、「ソフトクリスタルの準安定状態創製技術の開発と相転移 現象の解明」という研究課題に取り組みました。その研究の一つとして、超解像顕微鏡を用いた "ソフトクリスタル現象"の観測を紹介します。通常は細胞観察などに用いられる構造化照明顕微 鏡(SIM)を適用し、メタノール蒸気に応答した固体結晶化の様子をメゾ / マイクロスコピックで



可視化することができました(下図)(1)。



有機蒸気応答ソフトクリスタルの超解像顕微鏡観察

最後に、「ソフトクリスタル」の位置付けについて、私見を述べたいと思います。私自身はこれ までに、"光励起多重項状態の創製と磁気的性質・光反応の制御"、"生命のホモキラリティー起源 の候補、有機化合物の磁気キラル二色性を初観測"などの基礎研究から、"放射性セシウム除染布 の開発"といった社会実装研究まで幅広く行ってきました。基礎研究の場合、微に入り細に入り 蛸壺化し過ぎることに気を付ける必要があるかもしれません。一方、応用研究のみの場合、行き 詰まりを感じることがあるかもしれません。本新学術領域では、これまでの結晶・液晶・ソフト マターとは異なる新たな物質群"ソフトクリスタル"のコンセプトを提案していることから、大 きな未踏領域を開拓したと捉えることができます。また、結晶の秩序性と液晶の柔らかさを併せ 持つことから、液晶の代替材料等としての今後の発展も期待できます。そのため、大学等が研究 を推進すべき適切な領域であったと言えるでしょう。液晶の発見(1888年、F. Reinitzerから O. Lemann への発見に関する手紙)<sup>(2)</sup> と発展の歴史(1968年における世界初液晶表示デバイスのプ レス発表と、その後の年間1億台を超える液晶モニタ出荷)を踏まえると、本新学術領域「ソフ トクリスタル」が、数十年後に極めて重要なランドマークとして認識されることを祈念して本稿 を終えたいと思います。

- (1) K. Ishii, et al., J. Phys. Chem. C, 2021, 125, 21055. DOI: 10.1021/acs.jpcc.1c06139
- (2) F. Reinitzer, Monatsh. Chem., 1888, 9, 421.



### |ソフトクリスタル解析法の確立に向けて

#### 後藤 仁志

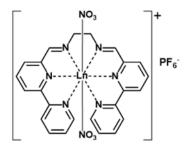
豊橋技術科学大学情報メディア基盤センター・教授 (A02-04 研究代表者)



新学術領域研究「ソフトクリスタル」も終了の時を迎えることになりました。数多くの共同研 究に取り組ませていただき、計算化学の適用範囲を大幅に広げることができました。正直に言う と、新しい計算技術を導入することでうまく解析が進み、学術論文として公表できた研究テーマ は、ほんの一握りでしかありません。残念ながら、未だ技術的な困難があり、解決していない課 題も数多く残っています。プロジェクトが終わるのに課題を残しているということは、計画通り に進んでいないではないかと思われるかもしれませんし、研究とはそういうものだと開き直って もよいかもしれません。ただ、この4年半の間に取り組んできたソフトクリスタルの物質としての、 そして現象としての多様性を考えれば、計算化学の適用範囲を着実に(計画通りに?)広げるこ とができました。特に、有機化合物や有機金属錯体の固体材料物性の課題は、計算機への負荷が 大きく、これまでは数種類の「凍った」結晶構造を扱うので精いっぱいでした。本プロジェクト では、観測では見つからない多数の結晶多形を見つけ出し、特定の温度や圧力での状態や、それ らが変化する状態を計算で評価・解析できるようになりました。また、擦るとか曲げると言った 非等方的な外力を加えた状態を計算する技術の開発にも取り組んできました(現在も開発中)。こ のように、ソフトクリスタル現象の解析法の確立に向けた様々な取り組みは、これまで単分子を 対象にして高精度化してきた計算化学を、固体材料の物性研究に汎用的に適用するための基盤技 術となって、今後もさらに発展していくことになります。

前置きが長くなりましたが、ここでは、最近まとまった希土類錯体の結晶計算に必要な力場パ ラメータの決定についてご紹介します。

発光ランタニド(Ln)錯体(右図)は、相転移を伴うベイポクロミ ズムや摩擦発光現象を示すソフトクリスタルで、発光デバイスやバイ オイメージングプローブなどへの応用が期待されています。これらを 計算化学で扱うには、結晶力場によるエネルギー評価や動力学的解析 が有効です。しかし、Ln イオンの配位数は 6~12 まで広く、配位子 のわずかな変化がパッキングに大きな影響を及ぼすことから、これま



で、Ln 錯体結晶を扱うことのできる結晶力場を構築することが困難でした。今回、青山学院大の 長谷川先生のグループ(A03-02)が決定した6座ビピリジン誘導体を配位子とする10種類のLn 錯体 (Ln = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm) の結晶構造を再現するように Ln イオンの結晶中 における vdW パラメータを決定することができました $^{1}$ 。

この論文で注目して欲しいことの一つは、教科書でおなじみのランタニド収縮を、最新の高精 度な vdW ポテンシャル式(次式)に基づいて実証することができたことです。

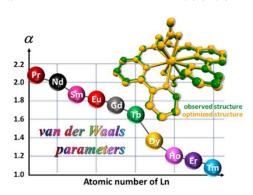
$$E_{vdw,ij} = \varepsilon_{IJ} \left( \frac{1.07R_{IJ}^*}{R_{ij} + 0.07R_{IJ}^*} \right)^7 \left( \frac{1.12R_{IJ}^{*7}}{R_{ij}^7 + 0.12R_{IJ}^{*7}} - 2 \right)$$



ここで、 $R_{ij}$  は原子 i とj の距離、 $\varepsilon_{IJ}$  と  $R_{IJ}^*$  は原子 i とj の原子タイプ I と J で決まる定数で、前者がポテンシャルの深さ、後者が vdW 距離です。つまり、原子タイプ I と J は、ちょうど  $R_{IJ}^*$  だけ離れた距離に位置する時に最も安定な状態にあり、無限遠に離れた状態より  $-\varepsilon_{IJ}$  だけ安定になることを意味します。さらに、 $R_{IJ}^*$  は同じ原子タイプ間の vdW 距離  $R_{IJ}^*$  から導かれます。

$$R_{IJ}^* = 0.5(R_{II}^* + R_{JJ}^*) \left(1 + 0.2\left(1 - \exp(-12\gamma_{IJ}^2)\right)\right)$$
$$\gamma_{IJ} = (R_{II}^* - R_{JJ}^*) / (R_{II}^* + R_{JJ}^*)$$
$$R_{II}^* = A_I \alpha_I^{1/4}$$

 $A_I$ は周期表で決まる定数で、ここではヨウ素と同じ値(3.08)を用います。そして、我々が決定したパラメータは $\alpha_I$ は原子分極率に相当します。原子分極率は電場による原子の歪み(原子一電場間相互作用)を表現する最も基本的な量の一つであり、vdW ポテンシャルの深さ  $\varepsilon_{IJ}$  を決定するパラメータでもあります。これは量子化学でも算出困難な量ですが、今回、系統的に X 線結晶構造を決定できたおかげで「経験的に」求めることができました。その結果、10 配位系 Ln イオンにおける Ln 収縮を初めて実証することができました(下図)。



もう一つ注目したいことは、Ln イオンと他の配位子との vdW 相互作用も評価できるようになったことです。実際この研究でも、類縁化合物ではありますが、配位子を変えても同程度の精度で X 線結晶構造を再現することができました。今後、構造相転移を伴う結晶動力学研究などにも、発展的に取り組めるようになったと言えるでしょう。

#### 参考文献

1) Nakayama, N.; Hijikata, M.; Ohmagari, H.; Tanaka, H.; Inazuka, Y.; Saito, D.; Obata, S.; Ohta, K.; Kato, M.; Goto, H.; Hasegawa, M.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2021**, *94*, 2973–2981. DOI: 10.1246/bcsj.20210339



### らせん高分子組織化ソフトクリスタルの 電子・光機能デバイス展開

小林 範久

千葉大学大学院工学研究院·教授 (A03-04 研究代表者)

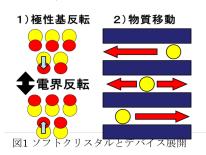


時のたつのは早い・・の言葉通り、2017年より始まった新学術領域「ソフトクリスタル」も 2022年3月で一つの区切りを迎えようとしています。この領域に加えさせて頂き、加藤先生を始 めとする多くの先生方の高い activity と優れた研究成果に触れ、多くの刺激を受けさせて頂きまし た。まずはこれまでに皆様から教えて頂いた多くのことに感謝、お礼を述べさせて頂きます。ま た若い方が多いので、この領域の今後の更なる発展を期待しています。

さて、我々は「らせん生体高分子組織化ソフトクリスタルの創製と革新的光・電子機能素子開発」 の研究タイトルで検討を行ってきました。ソフトクリスタルの定義は加藤先生らの論文リでなさ れておりますが、我々はソフトクリスタルをデバイス展開する上で、①刺激による極性基等の反 転を可能とするソフトな結晶相、および②構造中でのイオン等物質移動を可能とするソフトな結 晶相、もソフトクリスタルに含まれると拡大解釈し(図1)、①では有機薄膜トランジスタ(OTFT) メモリー、②では電気化学発光 (ECL) 素子について検討を行ってきました。DNA やポリペプチド

はらせん状の特徴的な構造を持ち、様々な機能性分子を分子内に 規則配列できると共に、ソフトマターでありながら棒状分子の特 性を生かし高分子鎖間の相互作用に立脚した"ソフト"なクリス タル状態を形成できます。ここでは OTFT メモリーと ECL 素子 に関する最近の成果を述べさせて頂きます。

OTFT メモリーでは ON-OFF 状態を可逆的に制御し、無電力で その状態を保持できるようにするため強誘電材料の開発が重要で



す。ポリペプチド Poly(γ-methyl-L-glutamate) (図2上: PMLG) はらせん状の $\alpha$ -ヘリックス構造をとり、 主鎖方向に大きな双極子が誘起されるため、一軸配列した固体膜は強誘電材料として知られてい ます。一方、溶液法より製膜した薄膜もコレステリック液晶状配列を固体薄膜状態で取らせた場合、 配向処理等を行わなくとも強誘電性が得られます。この特性に着目し、図2下に示す Top Contact 型 TFT 素子を作製したところ、素子の伝達特性 (図2下) に明瞭なヒステリシス挙動が観測され、 OTFT メモリーとして機能することが明らかとなりました。<sup>2)</sup>PMLG 膜の結晶性を上げるとこの機 能は失われます。結晶ではなくソフトクリスタル状の PMLG 集合状態が OTFT メモリーとしての デバイス機能発現に重要であることを示しています。

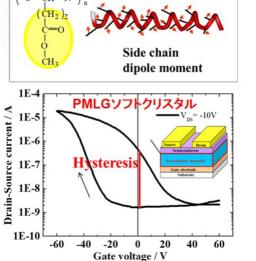
発光デバイスとしては OLED が有名ですが、ECL もイムノアッセイなど高感度定量分析で実用化 されており、発光デバイスとしても期待されています。DNA は様々な発光性金属錯体を構造中に 規則的に取り込むことができ、発光強度増強と高円偏光発光性の実現、<sup>3)</sup> さらには ECL 素子が構築 できます。橙色発光 Ru(bpy),<sup>2+</sup> 錯体を電気泳動的に DNA 膜に導入した DNA/Ru(bpy),<sup>2+</sup> 複合膜 ITO



ChemPhysChem

電極で電解質溶液を挟んだ ECL 素子は交流電圧 (±4.0 V) 印加により簡単に橙色発光が得られます。この発光は 40 kHz( 半周期 :13  $\mu$ s) でも観測され、電気二重層の充電を伴う電気化学系では驚くべき高速発光を達成しています。ソフトクリスタルとも言えるメゾスコピックな DNA/Ru(bpy) $_3^{2+}$  凝集体が高速発光に重要であることが分かっています。さらに電解液に青色発光分子ジフェニルアントラセン DPA を導入することで、DPA 単独駆動より低い Ru 錯体の発光駆動電圧で青色発光が可能となる ECL アップコンバージョンを ECL 素子として初めて実現しました(図 3)。 $_4$ 

soft crystal ECL + UC



Poly(y-methyl-L-glutamate)

[PMLG]

DNA/Ru/DPA device
DPA solution-based device
DPA solution-based device
Trequency (kHz)

DNA/Ru/DPA (kHz)

図 2 PMLG ソフトクリスタル OTFT メモリー

図 3 DNA/Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup> 複合膜 ECL 素子におけるアップ コンバージョン発光と英文誌 cover 図

- 1) M. Kato, H. Ito, M. Hasegawa, K. Ishii, Chem. Eur. J., 2019, 25, 5105.
- 2) L. Liang, W. He, R. Cao, X. Wei, S. Uemura, T. Kamata, K. Nakamura, C. Ding, X. Liu, N. Kobayashi, *Molecules*, **2020**, *25*, 499 (2020). DOI: 10.3390/molecules25030499
- 3) Z. Li, H. Minami, K. Nakamura, N. Kobayashi, ChemPhysChem, 2021, 22, 2511. DOI: 10.1002/cphc.202100609
- 4) R. Ozawa, H. Minami, K. Nakamura, N. Kobayashi, J. Mater. Chem. C, 2021, 9, 2252. DOI: 10.1039/D0TC05651K

### **TOPICS**



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

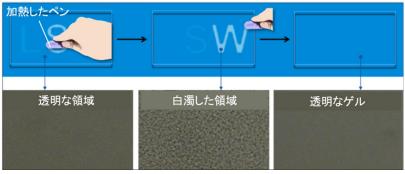
Structure Frustration Enables Thermal History-Dependent Responsive Behavior in Self-Healing Hydrogels

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

Macromolecules, 2021, 54(21), 9927-9936 DOI: 10.1021/acs.macromol.1c01461

#### 自己修復ゲルの構造フラストレーションによる熱履歴依存応答現象

生体軟組織は通常、非平衡下で機能を発現したり、ダイナミックな構造転移を示します。対照的に、機能性ゲルは主に静的で平衡状態の構造から構成されています。この論文では両性電解質高分子ゲルをモデル系として、ゲルの非平衡構造転移による新たな動的な機能(高速・非対称な熱応答、濁点制御、回復時間の制御)を示します。この機能は、熱平衡に基づく一般的な熱応答性ゲルとは全く異なります。構造変化は紫外可視光分光、小角 X 線散乱、粘弾性、力学試験を用いて評価しました。また、2 つのコンセプトアプリケーション(熱イメージングとセキュリティペーパー)を示しています。



#### ソフトクリスタル動画公開

ソフトクリスタルの研究成果を紹介する動画ができました。

https://youtu.be/1eOmNQyCzPY



### **TOPICS**



# A03 班 高江 恭平 特任講師らの論文が Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America に掲載されました

Emergent elastic fields induced by topological phase transitions: Impact of molecular chirality and steric anisotropy

K. Takae and T. Kawasaki

Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, Vol.119, no.14

DOI: 10.1073/pnas.2118492119

キラルな分子からなるソフトクリスタルにおいて、らせん構造と渦巻き構造(ハーフスキルミオン相)とを、分子形状によって制御可能な分子モデルを新たに提案し、コンピューターシミュレーションによって相転移を制御することに成功しました。分子がもつキラリティに由来して、隣り合った分子同士は、ねじれた配置をとるとき、安定になります。そこで、隣り合った楕円体分子間に働くねじれの強さを制御することで、上記のトポロジカル相を制御できることを明らかにしました。さらに、分子結晶においては、このような構造の発生は分子配向の変化を伴うので、相転移に伴い大きなひずみが発生し、また応力で相転移を制御することが可能です。我々はこのような、力学的な相転移制御の物理原理を提供しました。

### **PERSONNEL**



#### A02 班 杉安 和憲 先生が京都大学 教授に就任されました

2021年12月1日付でA02班 杉安和憲先生が、京都大学大学院工学研究科高分子化学専攻 教授に就任なさいました。

### **AWARDS**



#### A03 班 野々山 貴行 准教授が第 76 回(2021 年度)日本セラミックス協会進歩賞を受賞し ました

2021年11月25日受賞

A03 班 野々山 貴行 准教授が第76回(2021年度)日本セラミックス協会 進歩賞を受賞しました。 <受賞論文タイトル>

「生体無機 - 高分子ゲル融合体による骨形成機序と骨再生誘導の研究」 野々山 貴行(北海道大学大学院先端生命科学研究院 准教授)

#### A03 班 グン 剣萍 教授が第 74 回(2021 年度)日本化学会賞を受賞しました 2021年12月22日受賞

AO3 班 グン 剣萍 教授が第74回日本化学会賞を受賞しました。 <受賞論文タイトル>

「犠牲結合原理による多様な高靭性ソフトマテリアルの創出」 グン 剣萍 (北海道大学大学院 端生命科学研究院 教授)



#### ■ 第8回最終公開シンポジウムの開催について

2022年3月11日(金)に本学術領域『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』の第8回最終公開シンポジウムを、吉川浩史先生、田中大輔先生のご協力を得て、関西学院大学西宮上ケ原キャンパスの現地開催と Zoom 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。本学術領域の研究者(現地参加者28名とオンライン参加者65名)に加え、関連する学協会の多くの研究者には Zoom オンラインからご参加いただき、65名の参加登録数を頂きました。また、シンポジウムの様子を配信したニコニコ生放送では、延べ数で8,464名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。特に一般の方々に「ソフトクリスタル」への理解を深めるために作成したビデオについては、ニコニコ生放送の視聴者の方々から非常に好意的なコメントがたくさん寄せられ、多くの方に興味をもっていただけたことを実感できました。

今回のシンポジウムでは、はじめに関西学院大学理工学研究科委員長の高橋 功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に対してご自身の研究分野との関連性からも大変興味深い研究領域であるとのお言葉を頂戴しました。年度末の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、各班の研究概要と幅広い研究活動の成果が報告され、本領域全体の説明が行われました。

全体説明が終了した後は、休憩をはさんで午後から各研究班の研究代表者による研究成果報告が行われました。まずは、A01 班の研究代表者である加藤先生、高見澤先生、山野井先生から金属錯体、有機結晶、ジシラン有機化合物といった多様な物質群から独自の「ソフトクリスタル」を探索研究した多くの成果について講演頂きました。次に、A02 班の伊藤先生、平野先生、佐藤先生、後藤先生の報告では、ソフトクリスタルの概念を応用したボールミルによる固相合成法や固体化学発光から放射光測定や理論計算に渡る多彩な研究成果に感銘を受けました。最後に、A03 班の石井先生、長谷川先生、龔先生、小林先生からは、キラリティーを有する有機分子薄膜や希土類錯体の発光、ソフトフォトニッククリスタル、光電子デバイスといった基礎から応用に渡る幅広い研究分野での成果報告があり、本研究領域からの多彩で素晴らしい成果を報告する講演会となりました。本領域「ソフトクリスタル」は、この3月で科学研究費助成事業期間を終え今回が最後の公開シンポジウムとなりましたが、今後もこの「ソフトクリスタル」という新しい研究領域が発展していくことを実感させるシンポジウムとなりました。

講演会の後には、3名の先生方より講評を賜りました。北川 進先生からは、この本学術研究の共同研究の多様さや一般社会への広報活動などを高く評価するとのコメントを頂戴しました。また、「ソフトクリスタル」の学理の更なる深化と数理データサイエンスとの融合等の今後に向けたご助言もいただきました。西原 寛先生から領域全体のチームワークの良さや「ソフトクリスタル」関連論文の急激な増加について高い評価をいただきました。そして今後もこの研究領域が発展していくことに期待するとのコメントを頂戴しました。山下 正廣先生からは、本領域研究の成果に対する高い評価と今後への高い期待を頂戴しました。パワーポイントをご準備くださり、本学術領域「ソフトクリスタル」を更に発展させ、新たな研究分野へと展開していくためのポイントを



お示しいただき、今後への期待を込めたコメントを頂戴しました。そして、本学術領域に関係し たすべての皆様への感謝と、世界に向けて提案した研究領域「ソフトクリスタル」の今後のさら なる発展への決意と期待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 加藤昌子先生、吉川浩史先生、田中大輔先生および研究室メンバーの皆様、関西学院大学関 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8回公開シンポジウム

日時: 2022年3月11日(金)

会場:関西学院大学西宮上ケ原キャンパス

ニコニコ生放送および Zoom を使ったハイブリッド形式

10:30~10:35 挨拶(関西学院大学理工学研究科委員長 高橋 功)

10:35~11:35 領域全体説明

11:35~13:00 休憩

13:00~13:25 A01-01 加藤 昌子 (関西学院大学)

「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」

13:25~13:50 A01-02 髙見澤 聡 (横浜市立大学)

「ソフトクリスタルと共に歩んだ有機超弾性」

13:50~14:15 A01-03 山野井慶徳(東京大学)

「ジシラン架橋 D-A-D 分子のメカノクロミック発光に関する研究」

14:15~14:40 A02-01 伊藤肇(北海道大学)

「金錯体のソフトクリスタルとその先へ」

14:40~14:55 休憩

14:55 ~ 15:20 A02-02 平野 誉 (電気通信大学)

「ソフトクリスタル化学発光系で築く結晶化学反応の学理」

15:20~15:45 A02-03 佐藤 文菜 (自治医科大学)

「多様なソフトクリスタルにおける状態遷移過程の X 線観測」

15:45~16:10 A02-04 後藤 仁志 (豊橋技術科学大学)

「計算化学によるソフトクリスタルの結晶構造と構造相転移の解析」

16:10~16:35 A03-01 石井和之(東京大学)

「準安定分子配列の創製技術開発と相転移現象の解明」

16:35 ~ 16:50 休憩

16:50~17:15 A03-02 長谷川 美貴(青山学院大学)

「希土類錯体ソフトクリスタルにおける界面の役割と発光発現」



17:15~17:40 A03-03 龔 剣萍 (北海道大学)

「ソフトフォトニッククリスタルの創製と機能」

17:40~18:05 A03-04 小林 範久 (千葉大学)

「らせん生体高分子組織化ソフトクリスタルの電子・光機能デバイス展開」















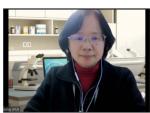






















#### ■ 第9回ソフトクリスタル領域全体会議(共同研究推進会議)報告

前日の関西学院大学で開催された最終公開シンポジウムに引き続き、2022年3月12日(土) ~13日(日)の2日間にわたり、第9回ソフトクリスタル領域全体会議をホテルヒューイット 甲子園でのオンサイトと、Web 会議システムを併用したハイブリッド形式で開催しました。未だ 全国的に新型コロナ感染者数が多いこともあり、オンラインを併用し、会場ではソーシャルディ スタンスの確保などの感染予防対策を取りながらの実施となりました。現地参加者27名、オンラ イン参加者 45 名の計 72 名の領域メンバーによる本会議では、領域代表 加藤昌子 先生の開会の 挨拶の後、会場およびオンラインで参加した領域研究者による 28 件の報告が行われました。公 募班の研究代表者による報告では、溶媒分子、ゲスト分子の分子結晶への出入りや、熱、光、力、 磁場などの外部刺激を与えながらの結晶構造の解析、ソフトクリスタルの成長過程の計測など、 ソフトクリスタルの動的な構造変化をリアルタイムに解明する技術、また計算化学の手法を用い たシミュレーションからソフトクリスタル現象を解明する技術において大きな進展が見られたこ とを確認するとともに、現状の課題についても共有することができました。加えて、外部刺激に 応答して構造、光物性、磁気的・電気的特性が変調する新しいソフトクリスタル物質群も次々と 見つかっており、デバイスに組み込むことで実用的な性質を引き出せることも本領域の共同研究 で見出されました。「ソフトクリスタル」が特定の物質を対象にするものではなく、多様な物質に 対して適応可能であり、これから更に応用できる概念であることを実証できたとともに、今後さ らなる発展が期待できることを認識しました。また会議の最後では、本学術領域評価者の徳丸克 己先生、井上晴夫先生、およびリーディングサイエンティストの榊 茂好先生から講評を賜りました。 本領域は、「代表の加藤先生のリーダーシップの下、総括班が適切に組織をとりまとめ、各研究者 が自由な発想で活動する中で研究者間の深い連携が生まれたことで、本領域が新しい学問体系の 構築の足掛かりとなり、期間終了後もソフトクリスタルの研究分野の更なる発展が期待できる。」 とのコメントをいただき、本領域研究の成果と今後の飛躍を期待する高い評価をいただきました。

最後に、本会議は新学術領域研究ソフトクリスタル事務局の石井和之先生および事務局スタッ フの皆様、関西学院大学の加藤昌子先生、吉川浩史先生、および両研究室のスタッフの皆様のご 尽力にて開催することができました。大変有意義な会議の場をご準備くださいましたこと、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】

新学術領域研究ソフトクリスタル 共同研究推進会議

会場:ホテルヒューイット甲子園

3月12日(土)

 $9:30 \sim 9:35$ 代表挨拶・連絡事項

植草秀裕(A01 班:東工大院理)  $9:35 \sim 9:50$ 



9:50 ~ 10:05	水野元博(A01 班:金沢大ナノマテリアル研)
$10.05 \sim 10.20$	酒田陽子(A01 班:金沢大院理工)
$10.05 \sim 10.20$	三宅由寛(A01 班:名大院工)
$10.35 \sim 10.50$	休憩
$10.50 \sim 11.05$	生越友樹(A01 班:京大院工)
$11:05 \sim 11:20$	谷口卓也(A01 班:早大データ科学)
$11:20 \sim 11:35$	楽優鳳(A01 班:産総研)
$11:35 \sim 11:50$	岩佐豪(A02 班:北大院理)
$11:50 \sim 13:00$	休憩
$13:00 \sim 13:15$	西堀 英治(A02 班:筑波大数理物質)
$13:15 \sim 13:30$	河野 正規(A02 班:東工大院理)
$13:30 \sim 13:45$	内橋 貴之(A02 班:名大院理)
$13:45 \sim 14:00$	鈴木 修一(A02 班:阪大院基礎工)
$14:00 \sim 14:15$	小野 利和(A02 班:九大院工)
$14:15 \sim 14:30$	休憩
$14:30 \sim 14:45$	杉安 和憲(A02 班:京大院工)
$14:45 \sim 15:00$	羽田 真毅(A03 班:筑波大エネルギー物質科学研究センター)
$15:00 \sim 15:15$	今井 喜胤(A03 班:近大理工)
$15:15 \sim 15:30$	武田 貴志(A03 班:東北大多元研)
$15:30 \sim 15:45$	平田 修造(A03 班:電通大院情報理工)
$15:45 \sim 16:00$	休憩
$16:00 \sim 16:15$	長谷川 靖哉(A03 班:北大院工)
$16:15 \sim 16:30$	中谷 直輝(A01 班:都立大院理)
$16:30 \sim 16:45$	伊藤 傑(A02 班:横国大院工)
3月13日(日)	
$9:35 \sim 9:50$	尾崎 雅則(A03 班:阪大院工)
$9:50 \sim 10:05$	森川 淳子(A03 班:東工大院物質理工)
$10.05 \sim 10.20$	吉川 浩史(A03 班:関学大理工)
$10.20 \sim 10.35$	大久保 貴志(A03 班:近大理工)
$10.35 \sim 10.50$	立川 貴士(A03 班:神戸大分子フォト)
$10.50 \sim 11.05$	倉持 昌弘(AO2 班:茨城大院理工)
$11:05 \sim 11:20$	松本 有正(A01 班:奈良女大自然)

































































#### 2種の異なるメカニズムに基づき結晶がジャンプする 金錯体分子結晶

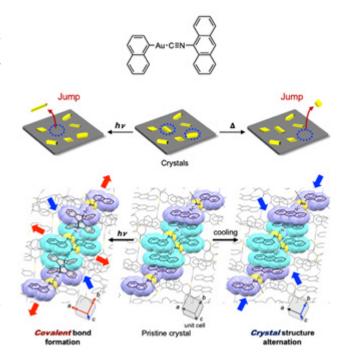
#### 関 朋宏 静岡大学理学部・講師 (A02-01 班 研究分担者)



サリエント効果とは、温度変化や光照射に伴って分子結晶が飛び跳ねる現象のことをいいます。 関連する分子結晶の機械的応答(屈曲など)と比較し、高速な材料の運動を誘起できる点が特徴 的です。一般的に、結晶ジャンプを誘起する刺激の種類に応じて、結晶構造が変化する様式が異 なります。光照射に応答しジャンプする結晶では、分子の光化学反応が起こり、結晶構造が変化 します。一方温度変化によって誘起される場合には、温度変化に伴う結晶格子のサイズ変化や分 子配列の変化(相転移)が鍵となります。結晶構造が変化する機構が異なるため、どちらの様式 の応答も示す単一の分子結晶はこれまでに未報告でした。

我々は、アントラセン骨格を有する金イソシアニド錯体が光照射と温度変化に対して、それぞ れ異なるメカニズムに基づき結晶がジャンプすることを見出しました。この錯体を再結晶し、ま ず室温で X 線構造解析を行いました。その単結晶構造では、隣接分子とのアントラセン環の間で  $\pi$  スタッキング相互作用 (3.891 Å) が確認されました。ここに 365 nm の紫外光を照射したところ、

サリエント効果が観測されました。光照射後の 結晶の単結晶構造解析を行ったところ、結晶構 造の変化とアントラセン部位の光二量化が確認 されました。一方、再結晶で得た単結晶を冷却 した際にも、頻度は少ないながらも結晶ジャン プが確認されました。そこで低温で X 線構造解 析を行ったところ、結晶構造の明確な変化は確 認されませんでした。しかし、結晶の単位格子 のサイズが異方的に収縮(20 ℃ と -140 ℃ の差:  $\Delta a = +0.003 \text{ Å } (+0.0\%); \Delta b = -0.058 \text{ Å } (-0.5\%); \Delta c$ =-0.210 Å (-1.5%)) していることが明らかにな りました。すなわち、光照射による共有結合の 形成と、温度変化に伴う結晶格子の異方的な収 縮という異なるメカニズムに基づくサリエント 効果が確認されました。



K. Kato, T. Seki, H. Ito, *Inorg. Chem.* **60**, 10849–10856 (2021). DOI: 10.1021/acs.inorgchem.1c00881.



#### 結晶相反応を利用した可視光によるフォトクロミック物性 - その場制御可能な新光機能性物質の開拓と機構解明 -

関根 あき子

東京工業大学理学院化学系·助教(A01公募班 研究協力者)



光照射により結晶中で分子が可逆的に変化するフォトクロミズムは、ソフトクリスタルの重要な例であり光記憶媒体等への応用も期待されます。この反応は結晶中の分子の構造と密接に関係するため、結晶構造解析により反応性・物性と構造との関係を明らかにしてきました。現在「フォ

トクロミズムのその場制御」をめざし、結晶への外部刺激によってフォトクロミック物性を変化させる結晶設計を行って研究を進めていますので紹介いたします。可視光により異性化する反応基(シアノアルキル基)を持つコバルト錯体に、紫外光で反応するフォトクロミック反応基を配位させたデュアル(二波長)光反応錯体を新しく合成し、異なる波長で2つの光反応を制御可能な結晶を作製しました [1] (図1)。この結晶では結晶格子を保ちながらコバルト錯体が異性化し結晶環境

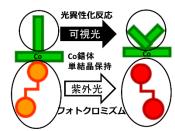


図1デュアル光反応錯体の 模式図

を変化させることで間接的に配位子のフォトクロミック物性を制御することが可能となります(図2)。これまでサリチリデンアニリン、アゾベンゼン、スピロピラン誘導体等のフォトクロミック分子を錯体に配位させ、光照射による錯体の光異性化反応により、フォトクロミズムの退色速度の加速・減速制御に成功しました。このメカニズムも結晶構造解析により解明しており、「結晶環境の光操作による物性制御」が可能な系を確立しました<sup>[2]</sup>。今後、本アプローチを固相反応の制御にも展開したいと考えています。

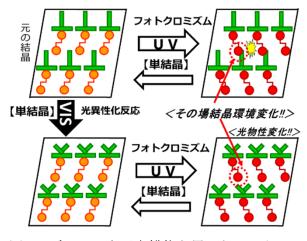


図 2 デュアル光反応錯体を用いたフォトクロ ミックその場制御の模式図

- [1] A. Sekine, S. Ina, K. Johmoto, H, Uekusa, CrystEngComm, 18, 7330–7338 (2017). DOI: 10.1039/C6CE01005A
- [2] A. Sekine, *J. Photochem. & Photobio. C: Photochem. Reviews*, **51**, 100480 (2022). DOI: 10.1016/j.jphotochemrev.2021.100480



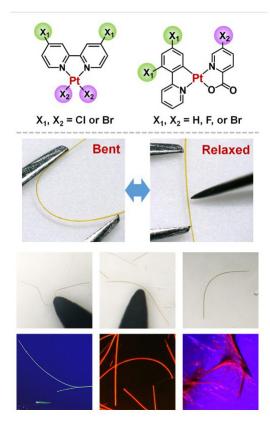
### 結晶内における準安定・過渡的状態のトラップを 指向した分子間相互作用の制御方法の開拓

吉田 将己 北海道大学大学院理学研究院·助教 (A01-01 班 研究協力者)



外部刺激によって自在に物性を変化させるソフトクリスタルを開発するためには、分子間相互 作用を精密に制御して準安定相や過渡的な状態をトラップする必要があります。我々は特にこの 分子間相互作用の制御方法に注目し、特殊な条件下でのみ得られる準安定相を活用したクロミズ ム発現などに成功してきました<sup>[1]</sup>。本稿では特に、横浜市立大の高見澤 聡 先生(A01-02 班)、高 知工科大の林 正太郎 先生(A01 公募班)との共同研究の成果をご紹介いたします。

従来、分子結晶は脆く折れやすいものであると考えら れてきましたが、近年、林先生のグループを筆頭に様々 な研究グループが弾性変形や塑性変形を可能とするフレ キシブルな分子結晶を報告しています。私は、金属間相 互作用に由来して発光する白金 (II) 錯体でこのようなフ レキシブルな結晶を作成すれば、力学的な変形に基づい て金属間相互作用と発光性とを過渡的に変化させられる のではないかと考えました。そこでまず、弱い相互作用 であるハロゲン間相互作用を多数導入した白金 (II) 錯体 を種々設計・合成し、右図のように弾性変形を示す結晶 を多数作成することに成功しました[2]。さらに、これら の中で金属間相互作用に基づく発光を示す結晶について は、狙い通り変形に伴う発光スペクトルの変化も確認す ることができました(論文執筆中)。現在もこれらの系 をさらに発展させ、分子間相互作用の自由自在な制御に 向けて研究を展開中です。



- [1] M. Kimura, M. Yoshida\*, S. Fujii, A. Miura, K. Ueno, Y. Shigeta, A. Kobayashi, M. Kato\*, Chem. Commun. 56, 12989-12992 (2020). DOI: 10.1039/D0CC04164E
- [2] M. Yoshida\*, Y. Makino, T. Sasaki, S. Sakamoto, S. Takamizawa, A. Kobayashi, M. Kato\*, CrystEngComm 23, 5891-5898 (2021). DOI: 10.1039/D1CE00459J



#### 可視光励起可視発光型ランタニド錯体の構造と温感特性

#### 大曲 仁美

青山学院大学理工学部 化学·生命科学科·助教 (A03-02 班 研究協力者)



紙幣の偽造防止のために用いられるセキュリティーインクや MRI の造影剤など私たちの身の回 りには希土類イオンを含む材料が多くあります。特に三価のランタニド (Ln) 錯体は、ミリ秒オー ダーの発光寿命を示すため、生体分子センシングやイメージングまで幅広い用途の可能性が期待 されています。光アンテナ効果を利用して発光する Ln 錯体の主な励起波長は紫外光ですが、励起 光の細胞毒性を考慮する必要があります。私たちの研究室では多座 N 配位の配位子を有する発光 性 Ln 錯体に着目して研究を進めており、生体安全性も確認しています[1]。

最近、分子内に新たに水素結合を組み込むことで青色の可視光を駆動力として発光する錯体 LnLNHを開発しました(図1)。LnLNHは配位子のphenolのO-HとpyridineのNが水素結合を形成し、 350 nm - 420nm にブロードな吸収帯を示します。Ln 錯体の発光は 4f 軌道間の電子遷移で起こるた め金属周りの対称性を崩し発光強度を上げることが重要ですが、LnLNH は対称性が比較的高いこ と及びドナー準位が低くなることから室温でほとんど光りません。一方、77 K では発光量子収率の 値は劇的に増加しました。Eu 錯体のこのような大幅な温感特性は、これまでほとんど報告があり ません。ボルツマン則を適用することで、励起子の分布は励起一重項よりも励起三重項に大きく傾 き、これが温感特性とかかわることもわかりました。以上から、可視励起発光を発現する Ln 錯体に、 分子内水素結合を組み込むことが有用な手段の一つであることが証明されました。

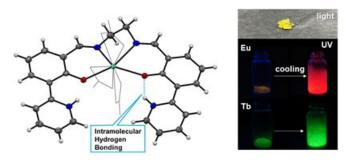


図 1. (左) LnLNH の実測の分子構造。Ln, C, N, O, H はそれぞれ緑, 灰, 青, 赤, 白色、3 つの硝酸 イオンは Wireframe style で表記。(右) LnLNH の発 光の様子(上から、錯体粉末の色、励起光照射下で の Eu および Tb 錯体の室温および低温の発光)。

[1] M. Hasegawa, H. Ohmagari, Chem. Lett., 49 (7), 845–854 (2020). DOI: 10.1246/cl.200184

新学術領域「ソフトクリスタル」ニュースレター

第18号令和4年4月25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©2022 Soft Crystal. All Rights Reserved.