

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.18

April, 2022



SOFT CRYSTAL TODAY

上質なサイエンス「ソフトクリスタル」(石井 和之)	1
ソフトクリスタル解析法の確立に向けて (後藤 仁志)	3
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)	5

TOPICS	7
--------------	---

PERSONEL	9
----------------	---

AWARDS	10
--------------	----

REPORT

The 3rd International Symposium on Soft Crystals, pre-symposium of the Pacifichem 2021 の開催について	11
Pacifichem 2021 シンポジウム: Photofunctions of Soft Crystals Constructed with Coordination Compounds の開催について	16
第8回公開シンポジウムの開催について	19
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	22

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)	25
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)	26
結晶内における準安定・過渡的状态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)	27
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)	28

■ 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。

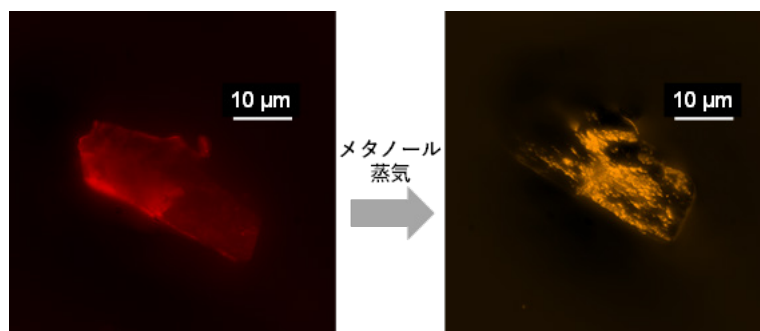
まず初めに、本申請を採択いただいた審査員の先生方、及び研究助成をしてくださった文部科学省に感謝を申し上げたいと思います。本研究助成によって計画班・公募班の研究が大きく進展し、多様な共同研究・fruitfulな議論を経て、新しい学術領域が日本で芽吹き、大きく発展したと言えます。今後、“ソフトクリスタル研究会”として更なる活動をしていきたいと考えています。続いて国内外の評価者・リーディングサイエンティストの先生方に感謝したいと思います。お忙しいところ、領域会議や公開シンポジウムにご出席いただき、大変貴重なご意見をいただきまして本当に感謝しています。

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のでしょうか。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も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氣的性質・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も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）⁽²⁾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](https://doi.org/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

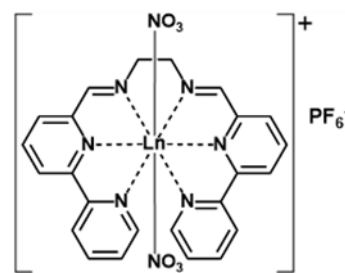
(A02-04 研究代表者)



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させていただき、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、学术论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のではないと思われるかもしれませんが、研究とはそういうものだとも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、擦るとか曲げるとい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。



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。

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

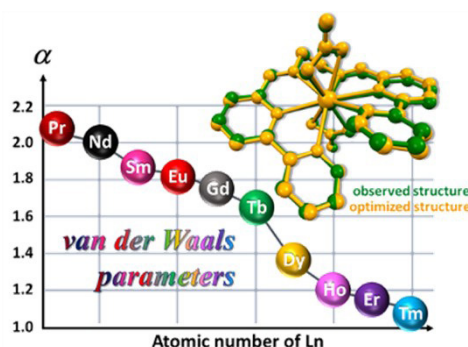
ここで、 R_{ij} は原子 i と j の距離、 ε_{IJ} と R_{IJ}^* は原子 i と j の原子タイプ I と J で決まる定数で、前者がポテンシャルの深さ、後者が vdW 距離です。つまり、原子タイプ I と J は、ちょうど R_{IJ}^* だけ離れた距離に位置する時に最も安定な状態にあり、無限遠に離れた状態より $-\varepsilon_{IJ}$ だけ安定になることを意味します。さらに、 R_{IJ}^* は同じ原子タイプ間の vdW 距離 R_{II}^* から導かれます。

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

$$\gamma_{IJ} = (R_{II}^* - R_{JJ}^*) / (R_{II}^* + R_{JJ}^*)$$

$$R_{II}^* = A_I \alpha_I^{1/4}$$

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 α_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-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 ε_{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](https://doi.org/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、お礼を述べさせていただきます。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¹⁾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いただきます。

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 α -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。²⁾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、³⁾さらにはECL素子が構築できます。橙色発光Ru(bpy)₃²⁺錯体を電気泳動的にDNA膜に導入したDNA/Ru(bpy)₃²⁺複合膜ITO

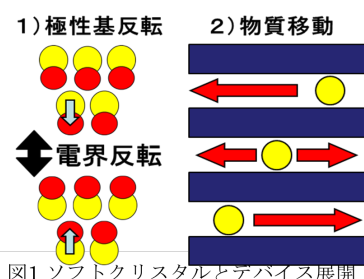


図1 ソフトクリスタルとデバイス展開

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 μ 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)₃²⁺ 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⁾

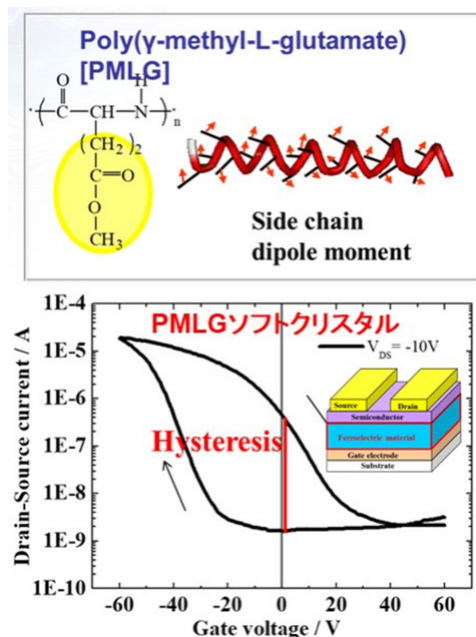


図 2 PMLG ソフトクリスタル OTFT メモリー

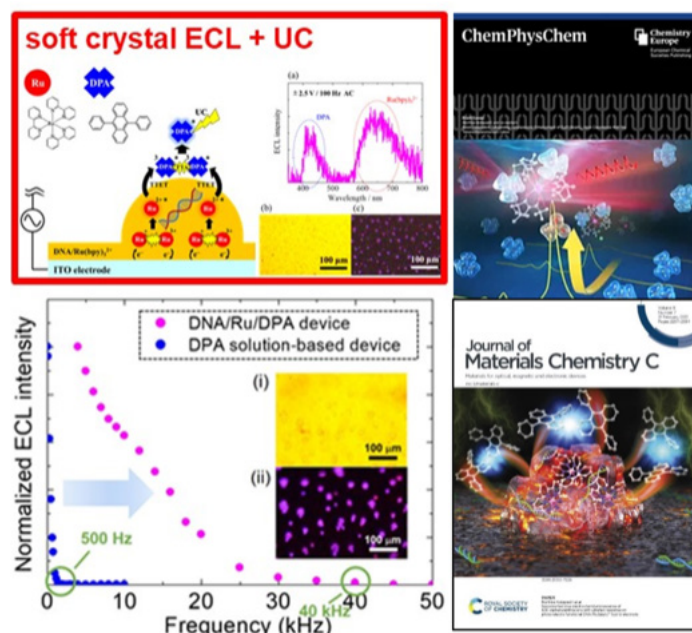


図 3 DNA/Ru(bpy)₃²⁺ 複合膜 ECL 素子におけるアップコンバージョン発光と英文誌 cover 図

- 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](https://doi.org/10.3390/molecules25030499)
- 3) Z. Li, H. Minami, K. Nakamura, N. Kobayashi, *ChemPhysChem*, **2021**, 22, 2511. DOI: [10.1002/cphc.202100609](https://doi.org/10.1002/cphc.202100609)
- 4) R. Ozawa, H. Minami, K. Nakamura, N. Kobayashi, *J. Mater. Chem. C*, **2021**, 9, 2252. DOI: [10.1039/D0TC05651K](https://doi.org/10.1039/D0TC05651K)

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

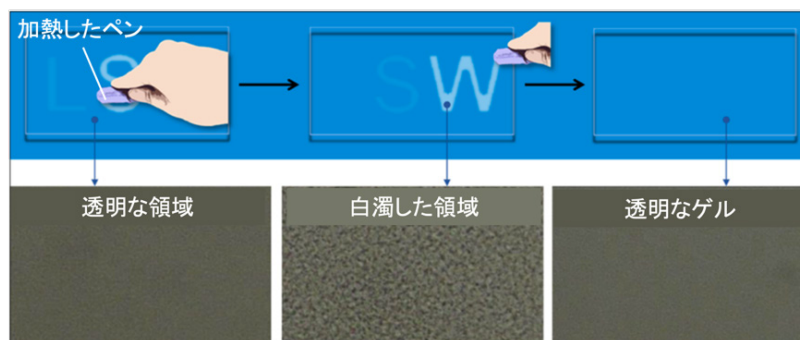
Structure Frustration Enables Thermal History-Dependent Responsive Behavior in Self-Healing Hydrogels

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](https://doi.org/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>



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](https://doi.org/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。



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。



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

A03 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靱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）

The 3rd International Symposium on Soft Crystals, pre-symposium of the Pacifichem 2021 の開催について

2021 年 12 月 11 日～12 月 15 日に、ソフトクリスタルの 3 回目となる国際会議「The 3rd International Symposium on Soft Crystals」を、環太平洋国際化学会議 2021 (Pacifichem 2021) のプレシンポジウムとして、ヒルトンハワイアンビレッジ (ホノルル・ハワイ) での会場とオンラインとのハイブリッド形式にて開催いたしました。今回のシンポジウムの組織委員会は、領域代表の加藤昌子 先生 (関西学院大生命環境) の他、領域メンバーである石井和之 先生 (東大生研)、長谷川靖哉 先生 (北大院工) に加え、日本からは石田 斉 先生 (関西大化学生命工)、海外からは Garry S. Hanan 先生 (Univ. Montreal, Canada)、Kenneth Kam-Wing Lo 先生 (City Univ. of Hong Kong, China)、Peter C. Ford 先生 (Univ. of California, Santa Barbara, USA) で構成されました。本シンポジウムは、ソフトクリスタルの領域研究者の他に、日本および海外から 147 名 (うち海外研究者 82 名) と、多くの参加がありました。

シンポジウムでは、領域研究者からの発表 14 件を含め、合計 51 件の発表がなされ、金属錯体結晶、配位性高分子、ヒドロゲルなどの様々な材料、化学発光や光エネルギー変換、トリボルミネセンスなどの興味深い光機能、高速分光や計算化学などの構造解析技術、TFT デバイスや生体模倣系など、多岐にわたる研究発表が行われ、様々な参加者の興味を満たすシンポジウムであったと感じました。ソフトクリスタルの概念を国内外の研究者で共有するとともに、その学理の醸成と、幅広い分野への横展開につながる指針が示され、「ソフトクリスタル」が次世代の化学を牽引する重要なキーワードとなることを期待するシンポジウムとなりました。

最後に、本シンポジウムの開催にあたり、組織委員会の先生方、ならびに現地にてご対応くださいました、石井和之先生、長谷川美貴先生、長谷川靖哉先生、そしてソフトクリスタル事務局の皆様は厚く御礼申し上げます。

(文責 宮武 智弘 (A03 分担研究者))

The 3rd International Symposium on Soft Crystals Program

Dec. 12, Sun

14:00 Opening Remarks

14:05 **Hideki Hashimoto (Kwansei Gakuin Univ., Japan)**

Redox mediator to enhance the photovoltaic performance of chlorophyll-based bio-inspired solar cells

14:30 **Chiasa Uragami (Kwansei Gakuin Univ., Japan)**

Investigating the photoprotective mechanisms of the core LH1 antenna pigment-protein complex from the purple photosynthetic bacterium, *Rhodospirillum rubrum*

14:50 **Hitoshi Tamiaki (Ritsumeikan Univ. Japan)**

Self-Aggregation of Bacteriochlorophyll-c/d Analogs as Models of Photosynthetic Light-Harvesting Antennas

15:15 **Kenneth Kam-Wing Lo (City Univ. of Hong Kong, China)**

Utilization of Photofunctional Transition Metal Complexes in Bioorthogonal Labeling, Bioconjugation, Imaging, and Photocytotoxic Applications



- 15:40 Coffee Break
- 16:00 Soft Crystals Opening Remarks
- 16:05 **Masako Kato (Kwansei Gakuin Univ., Japan)**
Intense Red-Blue Luminescence Based on Superfine Control of Metal–Metal Interactions for Self-Assembled Platinum(II) Complexes
- 16:30 **Jagadees J. Vittal (National Univ. of Singapore, Singapore)**
Dynamics Effects in Coordination Polymers
- 16:55 **Yoshinori Yamanoi (The Univ. of Tokyo, Japan)**
Solvato- and Mechanochromic Luminescence of Disilane Bridged D-A-D Molecule Derived from Dual Fluorescence
- 17:20 **Keith Man-Chung Wong (Southern Uni. of Science and Technology, China)**
Experimental and Theoretical Studies of Tetracationic Diiridium(I) Complexes with Unsupported Ir(I)–Ir(I) Bond

Dec. 13, Mon

- 8:30 **Gareth Williams (Durham Univ., UK)**
When Two are Better than One: Optimizing the Near-Infrared Emission of Dinuclear Platinum and Iridium Complexes
- 8:55 **Thierry Verbiest (Univ. of Leuven, Belgium)**
In-situ study of the supramolecular aggregation process of conjugated polymers by linear and harmonic light scattering
- 9:20 **Dario Bassani (Univ. of Bordeaux and CNRS, France)**
Supramolecular interactions on the excited state as a route towards CPL materials
- 9:45 **Luisa DeCola (Univ. of Milano, Italy)**
Light-responsive (nano)structures
- 10:10 Coffee Break
- 10:30 **Giorgio Facchetti (Univ. of Milano, Italy)**
Luminescent amphiphilic Pt(II) complexes and their assemblies
- 10:50 **Isabella Rimoldi (Univ. of Milano, Italy)**
Self-assembly in vivo: imaging and reactivity
- 11:10 **Justin Wilson (Cornell Univ., USA)**
Biological and Photobiological Effects of Rhenium(I) Carbonyl Complexes
- 11:35 **Wenfang Sun (North Dakota State Univ., USA)**
Far-Red/Near-Infrared Absorbing Neutral Ir(III) Complex Micelle as Dual-Mode Anticancer Therapeutic Agent for Photodynamic/Photothermal Therapy
- 12:00 Lunch
- 14:00 **Hajime Ito (Hokkaido Univ., Japan)**
Mechano-responsive Au(I)-isocyanide complexes
- 14:25 **Bart Khar (New York Univ., USA)**
Transport in Straight Versus Twisted Crystalline Charge Transfer Complexes
- 14:50 **Takashi Hirano (The Univ. of Electro-Communications, Japan)**
Thermal Reaction-Induced Phenomena in Soft Crystals Found with 1,2-Dioxetane Chemiluminescence
- 15:15 **Yu-Wu Zhong (Chinese Academy of Sciences, China)**
Control of morphology and photofunctions of micro/nano crystals of coordination compounds



- 15:40 Coffee Break
- 16:00 **Hitoshi Goto (Toyohashi Univ. of Technology, Japan)**
Computational Chemistry in Soft Crystals
- 16:25 **Wei Lu (Southern Univ. of Science and Technology, China)**
Spontaneous Mirror Symmetry Breaking in Reaction-Crystallization of a Phosphorescent Dinuclear Pd(I) Complex
- 16:50 **Norihisa Kobayashi (Chiba Univ., Japan)**
Organic Thin Film Transistor Memory with Helical Polymer Soft Crystal as Gate Dielectrics
- 17:15 **Jian Ping Gong (Hokkaido Univ., Japan)**
Self-Evolving Hydrogels by Mechanical Training
- 17:40 **Chilla Malla Reddy (Indian Institute of Science Education and Research, India)**
Crystal engineering of adaptive smart materials: from mechanical bending to self-healing

Dec. 14, Tue

- 8:30 **Panče Naumov (New York Univ. of Abu Dhabi, UAE)**
How Soft are Soft Crystals?
- 8:55 **Leonard R. MacGillivray (Univ. of Iowa, USA)**
Crystal Engineering the Covalent Bond: Organic Synthesis to Materials Science
- 9:20 **Kazuyuki Ishii (The Univ. of Tokyo, Japan)**
Meso/Microscopic Single Particle Analyses of Vapochromic Solid-State Crystallization in $\text{Pt}(\text{CN})_2(\text{H}_2\text{dcbpy})$
- 9:45 **Miki Hasegawa (Aoyama Gakuin Univ., Japan)**
Triboluminescence of Rare Earth Complexes Relating to the Pillar Formation in the Soft-Crystalline State
- 10:10 Coffee Break
- 10:30 **Aude Demessence (Univ. Claude Bernard Lyon 1, France)**
Thermally induced multiphase changes in photoluminescent gold thiolate coordination polymers
- 10:55 **Yasuchika Hasegawa (Hokkaido Univ., Japan)**
Thermo-Sensitive Luminescence of Amorphous Eu(III) Coordination Polymers
- 11:20 **Marc Robert (Univ. de Paris, France)**
Visible Light-driven Molecular Catalysis of CO_2 Reduction. From Mechanistic Studies to Hybrid systems and Photoelectrodes
- 11:45 **Garry Hanan (Univ. de Montreal, Canada)**
Light-triggered Assembly of a Discrete Tetraruthenium Metallocycle
- 12:10 Lunch
- 14:00 **Osamu Ishitani (Tokyo Institute of Technology, Japan)**
Photocatalytic reduction of low concentration of CO_2
- 14:25 **Tohru Wada (Rikkyo Univ., Japan)**
Photochemical Water Oxidation Catalyzed by Doubly N-Confused Hexaphyrin Complexes
- 14:50 **Atsushi Kobayashi (Hokkaido Univ., Japan)**
Interfacial Electron Flow Control by Double Nano-architectures for Efficient Ru-dye-sensitized Hydrogen Evolution
- 15:10 **Matthieu Chollet (SLAC National Accelerator Laboratory, USA)**
Free Electron Laser as a potential tool for complex systems studies



- 15:35 **Ayana Sato-Tomita (Jichi Medical Univ., Japan)**
Observation of a structural transition induced by external-field in the softcrystals using synchrotron radiation
- 16:00 Coffee Break
- 16:20 **Ken Onda (Kyushu Univ., Japan)**
Time-resolved Spectroscopic Studies on Elementary Processes in Photofunctional Metal Complexes
- 16:45 **Vivian Wing-Wah Yam (The Univ. of Hong Kong, China)**
From Simple Discrete Metal-Ligand Chromophores to Supramolecular Assembly, Nanostructures and Functions
- 17:10 **Akitaka Ito (Kochi Univ. of Technology, Japan)**
Spectroscopic Characteristics of Metal Complexes with A Six-Membered Chelate Structure
- 17:30 **Shinya Takizawa (The Univ. of Tokyo, Japan)**
Excited-State Interaction between Cationic and Anionic Ir(II) Complexes in Various Media
- 17:50 **Akinobu Nakada (Chuo Univ., Japan)**
Visible-Light-Induced Coupled Electron Transfer and Phase Migration of Ferrocene for Biphasic Photocatalysis

Dec. 15, Wed

- 8:30 **Leif Hammarström (Uppsala Univ., Sweden)**
Photoinduced Proton-Coupled Electron Transfer in Molecular Triads
- 8:55 **Sebastiano Campagna (Univ. of Messina, Italy)**
Photoinduced Water Oxidation in Chitosan Nanostructures Containing Covalently-linked Ru(II) Chromophores and Encapsulated Iridium Oxide Nanoparticles
- 9:20 **Vincent Artero (Univ. of Grenoble Alpes, France)**
Bioinspired Catalysis and Hydrogen Technologies: When Nanosciences and Electrocatalysis Flow Together
- 9:45 **Erwin Reisner (Univ. of Cambridge, UK)**
Solar-driven Synthesis of Fuels and Chemicals from Biomass and Plastic Waste
- 10:10 Coffee Break
- 10:30 **David E. Herbert (Univ. of Manitoba, Canada)**
The Curious Case of Phenanthridine as a Benzannulated N-Heterocyclic Ligand in Transition Metal Coordination Chemistry and Photophysics
- 10:55 **Hitoshi Ishida (Kansai Univ., Japan)**
Photoredox catalysis: from asymmetric photoreaction to artificial photosynthesis
- 11:20 **Alexis Ostrowski**
- 11:45 Closing Remarks
- Poster **Naofumi Nakayama (CONFLEX Corporation, Japan)**
Computational Studies for Crystal Structures of Helicate Lanthanide Complexes and Their Derivatives



Pacifichem 2021 シンポジウム：Photofunctions of Soft Crystals Constructed with Coordination Compounds 開催について

本領域総括班の加藤昌子先生、Vivian Yam 先生、Daniel Leznoff 先生、石井和之先生、長谷川美貴先生が Symposium Organizers に名を連ねた環太平洋国際化学会議 2021 (Pacifichem 2021) シンポジウム：Photofunctions of Soft Crystals Constructed with Coordination Compounds が、2021 年 12 月 19 日（ポスター発表）から 20 日（口頭発表）にかけてオンライン開催され、世界中から 70 名以上の多数の研究者が参加して研究発表について議論が交わされました。特に 20 日のシンポジウムでは、Leznoff 先生による Welcome remarks により幕を開け、世界中の参加者に向け本領域研究のコンセプトやシンポジウムの趣旨が説明されました。最初の Luisa De Cola 先生による講演から始まり、世界各国の研究者がソフトクリスタルに関する最新の研究成果を次々と報告し、ソフトクリスタル研究の奥深さと広がりを感じることができました。

今回のシンポジウムでは、本領域に参画いただいている研究者からの発表 18 件と学生発表 2 件を含めた計 33 件の口頭発表がなされ、その内容は、発光性キラル金属錯体、様々なクロミズム金属錯体、光機能性有機結晶、配位性高分子、ヒドロゲル等の高分子材料、光機能性材料等の多彩な物質群に関する研究から、高速分光や構造解析技術、ナノ結晶や OTFT 等のデバイス化を指向した研究など、多岐にわたる研究成果が発表されました。本シンポジウムは、本研究領域が打ち出した「ソフトクリスタル」の概念を国内外の研究者に広く発信し、その学理の熟成と幅広い科学分野への更なる展開を期待して開催されたものです。「ソフトクリスタル」に関する多様な研究が世界に向けて発信され、期待に応える素晴らしいシンポジウムとなりました。

最後に、本シンポジウムの開催にあたり、加藤昌子先生、石井和之先生、長谷川美貴先生をはじめとするシンポジウム組織委員会の先生方、および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））

Program

Photofunctions of Soft Crystals Constructed with Coordination Compounds (#254)

Symposium Organizers: M. Kato, V. Yam, D. Leznoff, K. Ishii, M. Hasegawa

December 20, 2021

- | | |
|-------------------|---|
| 03:00am - 03:05am | Daniel Leznoff |
| | Opening Remarks |
| 03:05am - 03:35am | Luisa De Cola |
| | Chiral and cell tracking luminescent complexes |
| 03:35am - 03:55am | Sandrine Perruchas |
| | Polymorphic copper iodide anions: Luminescence thermochromism and mechanochromism |
| 03:55am - 04:25am | Miki Hasegawa |
| | Enhancement of lanthanide luminescence property via the soft crystalline state |



- 04:25am - 04:45am Durga Prasad Karothu
Thermally actuating multifunctional molecular crystals
- 04:45am - 05:15am John Corrigan
Luminescent metal chalcogenide clusters with N-heterocyclic carbene ligands
- 05:15am - 05:35am Aude Demessence
Thermally induced multiphase changes in photoluminescent gold thiolate coordination polymers
- 05:35am - 06:05am Wenfang Sun
Multi-stimuli responsive Pt(II) and Ir(III) complexes
- 06:05am - 06:25am Kazuyuki Ishii
Phase transition dynamics of phthalocyanine-based chiral thin films prepared using macroscopic mechanical Rotations
- 06:25am - 06:55am Daniel Leznoff
Cyanoaurate-based coordination polymers as emissive sensory materials for toxic gases
- 08:00am - 08:30am Yu-Wu Zhong
Control of morphology and photofunctions of micro/nano crystals of coordination compounds
- 08:30am - 08:50am Munetaka Iwamura
Ultrafast spectroscopy of platinum(II) complex oligomers in solutions
- 08:50am - 09:10am Kazuki Nakamura
Electrofluorochromism based on inter-molecular excited energy transfer between photo-functional molecules
- 09:10am - 09:30am Masaki Hada
Ultrafast collective motions induced by the photoisomerization of liquid crystalline azobenzene molecules
- 09:30am - 09:50am Kazuteru Shinozaki
Dual emission from an Iridium(III) complex/counter anion ion pair
- 09:50am - 10:10am Motohiro Mizuno
Local structure and molecular motion analysis of vapochromic metal complexes using solid-state NMR spectroscopy
- 10:10am - 10:20am Shiori Miyazaki
Correlation between geometry of ligands and energy transfer mechanism of Eu(III) complexes having antenna ligands
- 10:20am - 10:30am Daisuke Saito
Vapor-induced single-crystal-to-single-crystal transformation of a highly luminescent Pt(II) complex bearing N- heterocyclic carbene: Reversible and selective vapochromic behavior
- 10:30am - 10:50am Kiyoshi Tsuge
Luminescence mechanochromism caused by defects and energy migration in bis(pyridyl)ethane bridged copper(I) coordination polymer
- 10:50am - 11:10am Taro Tsubomura
Luminescence of copper(I), palladium(0), platinum(0) complexes
- 11:10am - 11:30am Akiko Sekine
In situ photochromism control in cobaloxime soft crystals by light irradiation



- 11:30am - 12:00pm Hajime Ito
Versatile soft crystals: Aryl gold(I) isocyanide derivatives
- 01:00pm - 01:30pm Keith Man-Chung Wong
Ligand mediated luminescence enhancement in cyclometalated rhodium(III) complexes and their applications in efficient organic light-emitting devices
- 01:30pm - 01:50pm Masaki Yoshida
Liquid-liquid interface-controlled crystallization and luminescence of a hydrogen-bonded porous framework built from a platinum(II) complex
- 01:50pm - 02:10pm Hitomi Ohmagari
Multiple ligand-/Ln-centered luminescence of mononuclear lanthanide complexes with phenanthroline derivatives
- 02:10pm - 02:30pm Takashi Okubo
Crystal structures, physical properties and device applications of semiconducting soft crystals containing copper halides
- 02:30pm - 02:50pm Michito Shiotsuka
Vapoluminescence of platinum complexes with bis-TMS-, TES-, TIPS-ethynylphenanthrolines and arylethynyl ligands including fluoride substituents
- 02:50pm - 03:10pm Mingoo Jin
Novel platform of luminescent crystalline molecular rotors via N-heterocyclic carbene metal complexes: Engineering molecular rotations and luminescence in solid-state.
- 03:10pm - 03:30pm Tomoki Ogoshi
Soft crystals based on pillar-shaped macrocycles “pillar[n]arenes”
- 03:30pm - 03:50pm Yoshinori Yamanoi
Effects of substituents on the luminescence of disilane-linked donor/acceptor/donor triads
- 03:50pm - 04:10pm Yu Sun
Stimuli-responsive Cu-BTC MOFs: morphology, crystalline structure, and spin-state transformation
- 04:10pm - 04:30pm Takashi Takeda
Hydrogen-bonded assemblies of twisted tetra[3,4]thienylene tetracarboxylic acid with selective solvent sorption
- 04:30pm - 05:00pm Norihisa Kobayashi
Organic TFT memory with biopolymer soft crystal as gate dielectric



■ 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ヶ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、ソフトフォトリッククリスタル、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ヶ原キャンパス

ニコニコ生放送および Zoom を使ったハイブリッド形式

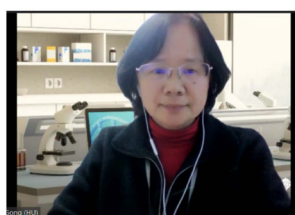
- 10:30 ~ 10:35 挨拶 (関西学院大学 理工学研究科委員長 高橋 功)
- 10:35 ~ 11:35 領域全体説明
- 11:35 ~ 13:00 休憩
- 13:00 ~ 13:25 A01-01 加藤 昌子 (関西学院大学)
「発光性スマートソフトクリスタルの環境応答制御と機能化」
- 13:25 ~ 13:50 A01-02 高見澤 聡 (横浜市立大学)
「ソフトクリスタルと共に歩んだ有機超弾性」
- 13:50 ~ 14:15 A01-03 山野井 慶徳 (東京大学)
「ジシラン架橋 D-A-D 分子のメカノクロミック発光に関する研究」
- 14:15 ~ 14:40 A02-01 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 劍萍 (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、磁氣的・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 ～ 9:35	代表挨拶・連絡事項
9:35 ～ 9:50	植草秀裕（A01班：東工大院理）



9:50 ~ 10:05	水野元博 (A01 班: 金沢大ナノマテリアル研)
10:05 ~ 10:20	酒田陽子 (A01 班: 金沢大院理工)
10:05 ~ 10:20	三宅由寛 (A01 班: 名大院工)
10:35 ~ 10:50	休憩
10:50 ~ 11:05	生越友樹 (A01 班: 京大院工)
11:05 ~ 11:20	谷口卓也 (A01 班: 早大データ科学)
11:20 ~ 11:35	楽優鳳 (A01 班: 産総研)
11:35 ~ 11:50	岩佐豪 (A02 班: 北大院理)
11:50 ~ 13:00	休憩
13:00 ~ 13:15	西堀 英治 (A02 班: 筑波大数理物質)
13:15 ~ 13:30	河野 正規 (A02 班: 東工大院理)
13:30 ~ 13:45	内橋 貴之 (A02 班: 名大院理)
13:45 ~ 14:00	鈴木 修一 (A02 班: 阪大院基礎工)
14:00 ~ 14:15	小野 利和 (A02 班: 九大院工)
14:15 ~ 14:30	休憩
14:30 ~ 14:45	杉安 和憲 (A02 班: 京大院工)
14:45 ~ 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 ~ 15:15	今井 喜胤 (A03 班: 近大理工)
15:15 ~ 15:30	武田 貴志 (A03 班: 東北大多元研)
15:30 ~ 15:45	平田 修造 (A03 班: 電通大院情報理工)
15:45 ~ 16:00	休憩
16:00 ~ 16:15	長谷川 靖哉 (A03 班: 北大院工)
16:15 ~ 16:30	中谷 直輝 (A01 班: 都立大院理)
16:30 ~ 16:45	伊藤 傑 (A02 班: 横国大院工)

3月13日(日)

9:35 ~ 9:50	尾崎 雅則 (A03 班: 阪大院工)
9:50 ~ 10:05	森川 淳子 (A03 班: 東工大院物質理工)
10:05 ~ 10:20	吉川 浩史 (A03 班: 関学大理工)
10:20 ~ 10:35	大久保 貴志 (A03 班: 近大理工)
10:35 ~ 10:50	立川 貴士 (A03 班: 神戸大分子フォト)
10:50 ~ 11:05	倉持 昌弘 (A02 班: 茨城大院理工)
11:05 ~ 11:20	松本 有正 (A01 班: 奈良女大自然)

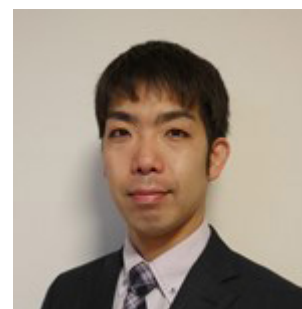


2種の異なるメカニズムに基づき結晶がジャンプする 金錯体分子結晶

関 朋宏

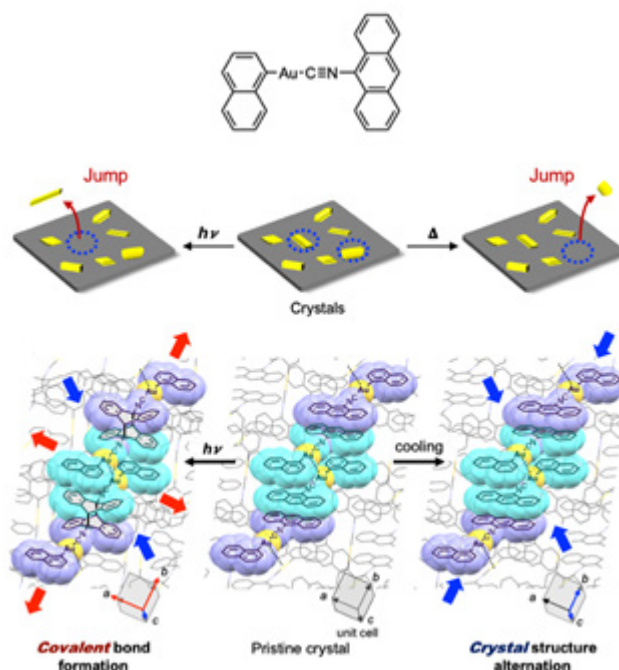
静岡大学理学部・講師

(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 π 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 °C と -140 °C の差: $\Delta a = +0.003$ Å (+0.0%); $\Delta b = -0.058$ 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](https://doi.org/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説明 –

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^[2]。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。

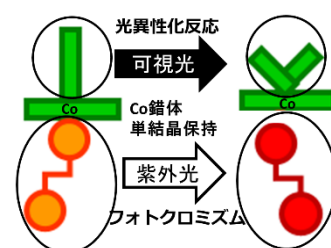


図1 デュアル光反応錯体の模式図

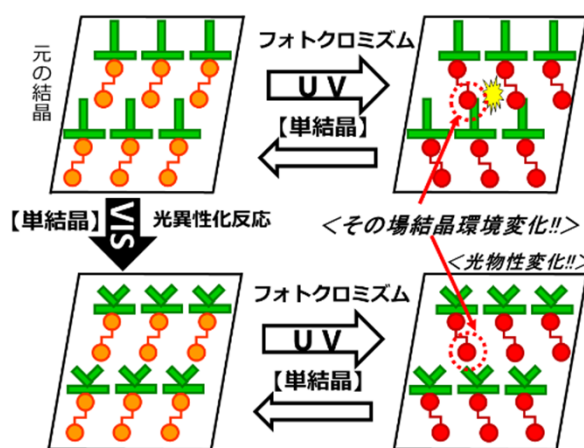


図2 デュアル光反応錯体を用いたフォトクロミックその場制御の模式図

[1] A. Sekine, S. Ina, K. Johmoto, H. Uekusa, *CrystEngComm*, **18**, 7330–7338 (2017). DOI: [10.1039/C6CE01005A](https://doi.org/10.1039/C6CE01005A)

[2] A. Sekine, *J. Photochem. & Photobio. C: Photochem. Reviews*, **51**, 100480 (2022).

DOI: [10.1016/j.jphotochemrev.2021.100480](https://doi.org/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

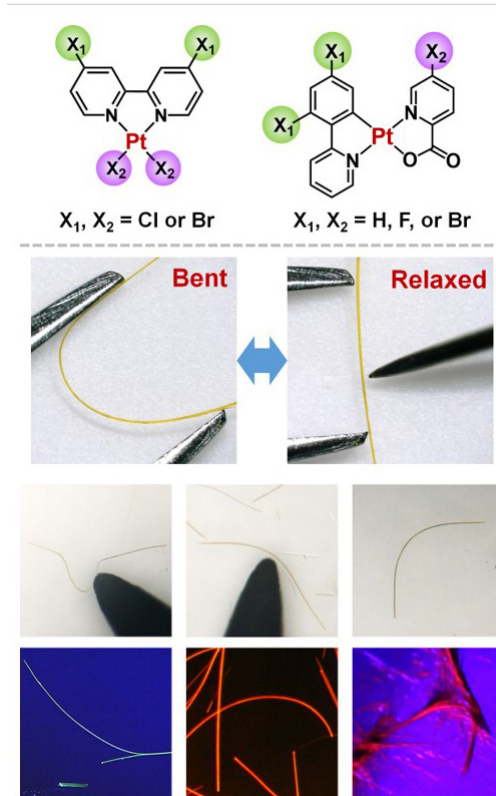
北海道大学大学院理学研究院・助教

(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^[1]。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](https://doi.org/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](https://doi.org/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。

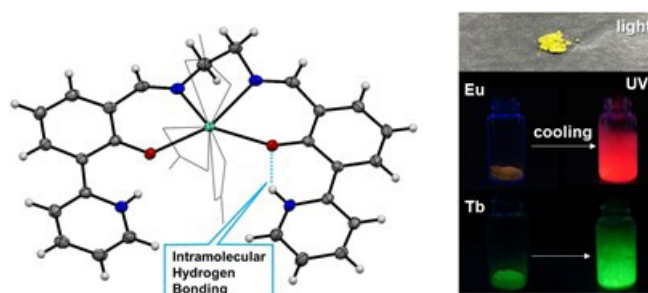


図1. (左) LnLNHの実測の分子構造。Ln, C, N, O, Hはそれぞれ緑, 灰, 青, 赤, 白色、3つの硝酸イオンはWireframe styleで表記。(右) LnLNHの発光の様子(上から、錯体粉末の色、励起光照射下でのEuおよびTb錯体の室温および低温の発光)。

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