

受賞講演・特別講演 | 受賞講演・特別講演：受賞講演・特別講演

📅 2025年3月27日(木) 9:00 ~ 11:35 📍 [F]4301(第4学舎 4号館 [3階] 4301)

[[F]4301-2am] 受賞講演・特別講演

座長：鬼村 謙二郎、今堀 博、田中 大輔、矢貝 史樹

🎤 日本語 🎤 進歩賞受賞講演

9:00 ~ 9:30

[[F]4301-2am-01]

機能性有機材料を基盤とする微小光共振器の構築と応用

○山岸 洋¹ (1. 筑波大)

9:30 ~ 9:35

休憩

🎤 日本語 🎤 進歩賞受賞講演

9:35 ~ 10:05

[[F]4301-2am-02]

柔らかいヘテロ元素縮環 π 共役系の構築と革新的光学機能材料への応用○権 正行¹ (1. 京大)

10:05 ~ 10:10

休憩

🎤 日本語 🎤 進歩賞受賞講演

10:10 ~ 10:40

[[F]4301-2am-03]

多孔性金属錯体の構造柔軟性を利用した機能の開拓

○大竹 研一¹ (1. 京都大学)

10:40 ~ 10:45

休憩

🎤 日本語 🎤 学会賞受賞講演

10:45 ~ 11:35

[[F]4301-2am-04]

分子組織化学の展開と光エネルギー変換分子システムの創出

○君塚 信夫¹ (1. 九州大学)

機能性有機材料を基盤とする微小光共振器の構築と応用

(筑波大数理¹⁾) ○山岸 洋¹

Development and applications of optical micro-resonators based on functional organic materials (¹*Institute of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba*) ○Hiroshi Yamagishi¹

Optical resonators are minute devices that can confine light inside its body via total internal reflection and are routinely produced by curving inorganic materials using photolithography. These inorganic resonators have been essential components for a series of sophisticated optical machinery and have been intensively studied in the field of optical engineering. However, they are now suffering from less compatibility to the recent research trend that is heading toward higher human-friendliness, where biocompatibility, stimuli responsibility, adaptability, and flexibility are priorities. Recently, I found that some methodologies that are established in the field of supramolecular chemistry are applicable to the formation optical resonators from organic materials. The resulting organic resonators can be harnessed with molecular functionalities and thereby serve as novel sensors, probes, and laser oscillators with chemical and biological functions.

Keywords : Optical resonators, Self-assembly, Functional organic materials

光共振器とは繰り返し起こる内部全反射によってその内部に光を閉じ込めることができる小さな素子であり、その多くは無機材料をフォトリソグラフィによって微細加工することで作成されてきた。しかしながら、それらの光共振器は生体適合性や環境調和性に乏しく、素子を生体中や環境中で利用する場合に支障をきたしていた。フォトレジストなどを利用すれば微細加工が可能となるが、精緻な光反応性が必要となるそれらの材料に化学的・生物学的な機能性を付け加えることは難しかった。

発表者は、超分子化学の分野で研究されてきた分子を自己組織化させる技術を応用することで、従来は利用が困難であった機能性有機材料化学から光共振器を作成することに成功するとともに、それらが化学的・生物学的な用途に応用可能であることを見出した。¹⁻³⁾この技術が適応可能な材料は分離膜材料からタンパク質まで多岐にわたる。本発表では共振器を作成するプロセスの基礎化学、および得られた光共振器の具体的な機能について紹介する。

- 1) Supramolecular methodologies for the assembly of optical microresonators from functional organic materials. H. Yamagishi, *Polym. J.* **2024**, 56, 887.
- 2) Molecular and Supramolecular Designs of Organic/Polymeric Micro Photoemitters for Advanced Optical and Laser Applications. Y. Yamamoto, H. Yamagishi, J.-S. Huang, A. Lorke, *Acc. Chem. Res.* **2023**, 56, 1469
- 3) Single-crystalline Optical Microcavities from Luminescent Dendrimers. K. Iwai, H. Yamagishi, C. Hertzberger, Y. Sato, H. Tsuji, K. Albrecht, K. Yamamoto, F. Sasaki, H. Sato, A. Asaithambi, A. Lorke, Y. Yamamoto, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, 59, 12674.

柔らかいヘテロ元素縮環 π 共役系の構築と革新的光学機能材料への応用

(京大院工) ○権 正行

Creation of Flexible Heteroatom-Fused π -Conjugated Systems and Their Application to Optical Functional Materials (*Graduate School of Engineering, Kyoto University*)

○Masayuki Gon

The performance of π -conjugated compounds has been improved by constructing “rigidity” into the π -conjugated system through heteroatom-fused structures. In contrast, I found that the heteroatom-fused structures can also introduce “flexibility” to the π -conjugated system, in which the structural change can be caused by external stimuli. The ring-fused but flexible structures have excellent ability to sense alterations in the surrounding environment, which can be output as chromism. In this presentation, I will explain two strategies for providing flexibility to the π -conjugated systems: first, the combination of tridentate ligands and tetracoordinated boron, and second, the use of higher coordination with hypervalent states.

Keywords : Ring-fused structure; Conjugated Polymer; Luminescence; Chromism; Heteroatom

π 共役系化合物はヘテロ元素縮環による「硬い」共役系を構築することで、高性能化が図られてきた。本研究では逆に、外部刺激により構造変化可能な「柔らかさ」をヘテロ元素導入により付与することで、周囲の環境変化を感じ取る能力に優

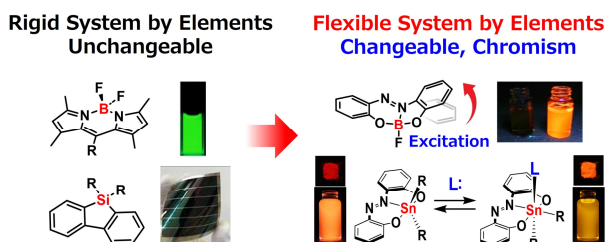


Figure 1. Illustration of concept of this research.

れ、クロミズムを示す縮環 π 共役系の構築に成功した(Figure 1)。主に 2 つの戦略によって、 π 共役系に柔らかさ付与を行った。1 つ目の戦略として、三座配位子を四配位ホウ素で縮環し、 π 共役系に歪みを作り出すように設計した。その結果、刺激により π 共役系が屈曲するという柔らかさが発現した。2 つ目の戦略として、スズ縮環によって配位自由度の高い超原子価 π 共役系を基盤とし、高配位化によって π 共役系の運動性が増すという柔らかさを付与した。加えて、他の重元素縮環による超原子価 π 共役系においても、元素の違いを π 共役系の柔らかさに反映できることを見いだした。

1. ホウ素縮環による屈曲運動を示す分子の発見

錯体に歪みを導入した縮環型アゾ/アゾメチンホウ素錯体を構築し、溶液状態では発光性を示さず、凝集状態および結晶状態で高効率発光を示す凝集誘起型発光 (AIE) 性および結晶化誘起型発光 (CIE) 性を示すことを発見した^{1,2)}。理論計算の結果、励起状態で屈曲することで消光につながる一方で、固体などの束縛環境では高効率発光を示すことが分かった。特に、分子骨格の歪みが異なる結晶多形を作り、歪みの変化を光学特性の違いへと反映させられることが分かった³⁾。さらに、結晶—結晶転移によって発光色を変えながら結晶が飛び跳ねる発光クロミズムとサーモサリエント効

果を同時に観測する現象など、ユニークな物性を発見することができた(Figure 2A)。

2. 高分子化による高効率薄膜発光と発光クロミズムの両立

π 共役系高分子は溶液状態で高い発光性を示す一方で、薄膜状態で発光性が低下する濃度消光が課題とされる。濃度消光を抑制するためには高分子鎖を隔離する必要があり、高効率薄膜発光と刺激応答性はトレードオフの関係にある。そこで、歪みを持つホウ素錯体を π 共役系高分子化することで、ホウ素錯体の固体発光性に由来する高効率薄膜発光と溶媒蒸気曝露による発光クロミズムの両立を実現した(Figure 2B)^{4,5)}。

3. スズ縮環による超原子価 π 共役系の配位応答性の発見

スズ縮環により構築された超原子価 π 共役系は、硬い共役系に由来する優れた発光性を示す。一方で、配位性溶媒蒸気の着脱によって、5~7 のスズの配位数を可逆的に変化させ、同時に光学物性が大きく変化することを発見した⁶⁻⁹⁾。この変化は高分子薄膜においても有効であり、配位性溶媒蒸気に応答して可逆的なクロミズムを示す薄膜材料を創出することができた(Figure 2C)¹⁰⁾。関連技術は金属酸化物の表面状態を検査する手法として、社会実装に至っている。

4. 重元素縮環による超原子価 π 共役系の多様な物性の開拓

スズに加え、他の重元素縮環による超原子価 π 共役系を構築することで、構造多様性、反応性、酸化数変化といった各元素に特有の方法で π 共役系に柔軟さを付与し、多様な光学物性の導出を実証した。例えば、3 価のビスマス縮環では、広範な配位空間による高分子の官能基認識を達成した(Figure 2D)¹¹⁾。アンチモン縮環では、アンチモンが 3 価と 5 価を安定に形成することを利用し、酸化剤との混合による吸収波長の短波長化・長波長化といったメカノクロミズムの方向性を制御することに成功した¹²⁾。

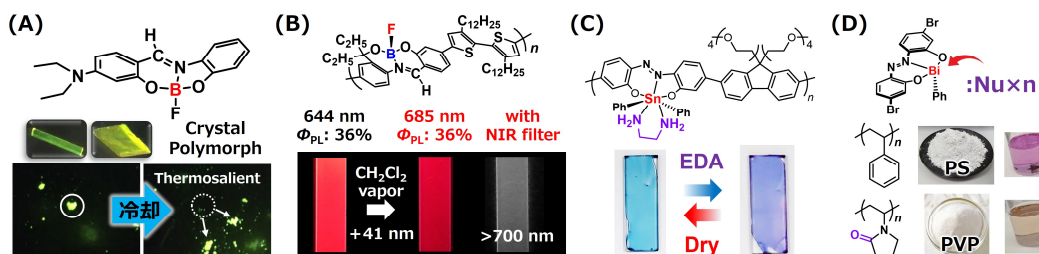


Figure 2. Illustration of the research outlines.

1) Gon, M.; Tanaka, K.; Chujo, Y. *Chem. Rec.* **2021**, 21, 1358. 2) Gon, M.; Tanaka, K.; Chujo, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 6546. 3) Ohtani, S.; Gon, M.; Tanaka, K.; Chujo, Y. *Chem. Eur. J.* **2017**, 23, 11827. 4) Ohtani, S.; Yamada, N.; Gon, M.; Tanaka, K.; Chujo, Y. *Polym. Chem.* **2021**, 12, 2752. 5) Kanjo, M.; Gon, M.; Tanaka, K. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* **2023**, 15, 31927. 6) Gon, M.; Tanaka, K. *Eur. J. Org. Chem.* **2024**, 27, e202400738. 7) Gon, M.; Tanaka, K.; Chujo, Y. *Chem. Eur. J.* **2021**, 27, 7561. 8) Gon, M.; Morisaki, Y.; Tanimura, K.; Tanaka, K. *Dalton Trans.* **2024**, 53, 11858. 9) Tanimura, K.; Tanaka, K.; Gon, M.; Tanaka, K. *Chem. Sci.* **2024**, 15, 17950. 10) Gon, M.; Morisaki, Y.; Tanimura, K.; Tanaka, K.; Chujo, Y. *Mater. Chem. Front.* **2023**, 7, 1345. 11) Tanimura, K.; Gon, M.; Tanaka, K. *Inorg. Chem.* **2023**, 62, 4590. 12) Tanimura, K.; Gon, M.; Tanaka, K.; Chujo, Y. *Adv. Funct. Mater.* **2025**, Early View. (DOI:10.1002/adfm.202418600)

多孔性金属錯体の構造柔軟性を利用した機能の開拓

(京大 iCeMS¹) ○大竹 研一¹

Exploring Unique Functions Enabled by Structural Flexibility of Porous Coordination Compounds (¹iCeMS, Kyoto University) ○Ken-ichi Otake¹

Porous coordination polymers (PCPs), also known as metal-organic frameworks (MOFs), are crystalline framework materials composed of metal ions or clusters coordinated with organic ligands. Among these, structurally flexible MOFs stand out due to their ability to adopt multiple interconvertible structures in response to external stimuli such as temperature, pressure, or the presence of guest molecules. We have successfully developed a range of flexible MOFs that exhibit unique properties in sorption, separation, catalysis, and sensing, attributed to their inherent flexibility. For instance, we recently demonstrated that introducing intraframework π - π interactions can stabilize the porous activated structure and enable the formation of different guest-free forms depending on the activation method. This approach allows for diverse sorption properties tailored by the activation process. Moreover, we have enhanced separation properties by designing diffusion regulation mechanisms within the pores, achieving distinctive sorption behaviors. These include isotopologue separation, exclusive CO₂ sorption, and crossover-type sorption, where gas affinity changes with temperature. Additionally, we have explored the flexible properties of MOFs in thin-film systems. By utilizing operando GIXRD measurements under sensing conditions, we investigate the origin of the chemiresistive sensing response in MOF thin films. In this presentation, we will discuss our recent advancements in the development of these fascinating flexible MOFs, highlighting their potential for a wide range of applications.

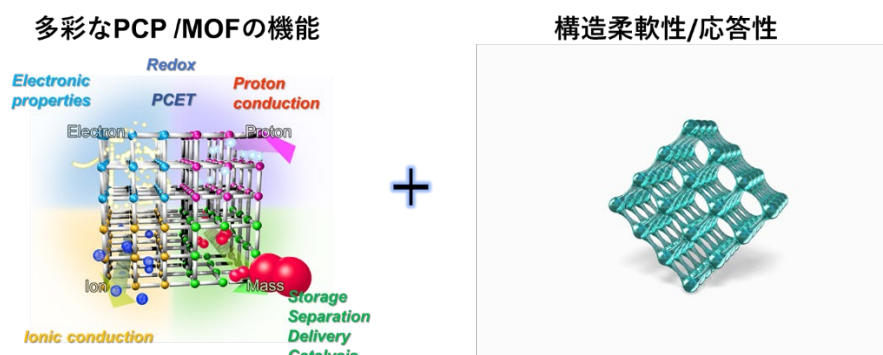
Keywords : Metal-Organic Frameworks; Porous Coordination Polymers; Structural flexibility; Crystal structures

多孔性配位高分子(Porous Coordination Polymer : PCP、もしくは Metal-Organic Framework : MOF)は、金属イオンと多座配位子から構成される、錯体化学を基盤とする多孔性材料である。MOF の特徴として、多様な構成要素(配位子、金属イオン等)や合成条件の調整による高い構造設計性や、高い結晶性が挙げられる。MOF の中でも、骨格に柔軟性を持つものをフレキシブル MOF と呼ぶ。フレキシブル MOF は、ゲスト分子の吸脱着といった外部刺激に対し、構造変化を伴った応答をする。MOF の様々な特性(貯蔵・分離・触媒・イオン伝導性など)に構造柔軟性を組み合わせることで、その高機能化(スイッチング機能・外場制御・多重安定性など)や新機能創出が可能となる。我々は、このフレキシブル MOF の構造柔軟性を利用して、主に分離[1,2,3]・触媒[4]・センサ機能[5]における機能開拓に従事してきた。さらに、in-situ およびオペランド観察を通じた詳細な構造解明や動的挙動の機構解明に取り組んできた。

例えば、ピラードレイヤー型のフレキシブル MOF の配位子の側鎖に、芳香族からなる柔軟なペンダント基を導入することで、骨格とペンダント基の柔軟性の連動に

成功した。この連動は組み換え可能な骨格内 π - π 相互作用を形成し、活性化条件に応じた多様な乾燥構造を実現した。このため、活性化条件により異なるガス吸着・分離特性の分離を可能にできた[1]。また、分離機能の開拓では、速度論的な分離機構に着目した材料開発を行った。それにより、類似ガス分子 9 種類に対して CO_2 のみに対してゲートオープン挙動を示し分離する排他的な吸着挙動を持つ相互適合型のフレキシブル MOF や、低温域と室温域でのガス吸着の見かけ上の親和性が逆転する“クロスオーバー型”吸着挙動を持つ歪んだピラードレイヤー型のフレキシブル MOF など、珍しい吸着挙動を持つ新しい MOF の開発にも成功した[2]。さらには、動的な分子運動を示す分子を細孔中に分子ゲートとして導入し、細孔内を通過する分子間の速度差を生じさせることで、 H_2O と D_2O を分離する材料の開発にも成功した[3]。また、ナノ薄膜が、バルク状態とは異なる構造柔軟性を示すことに着目して、ナノ薄膜の構造柔軟性を活かしたケミレジスタ特性の研究にも取り組んだ。ケミレジスタ特性とは、周囲の化学環境の変化に応じて電気抵抗が変化する材料特性である。MOF におけるケミレジスタ特性の詳細な機構については、いまだ多くが未解明であった。我々は、配向を制御した薄膜を用いて電気伝導度をモニタリングし、ガス導入前後におけるセンシング特性と構造変化についてオペランド GIXRD 測定を用いて調べた。その結果、ナノ薄膜の配向に依存した構造変化を初めて確認した。

当日は、フレキシブル MOF を利用した機能開発や、その動的挙動の機構解明における、我々の成果について紹介する。



- [1] P. Wang *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, 60, 7030–7035; P. Wang *et al.*, *ACS. Appl. Mater. Interfaces*, **2021**, 13, 52144–52151.; P. Wang *et al.*, *Chem. Lett.*, **2024**,
 [2] Y. Gu *et al.*, *Nature Commun.*, 2023, 14, 4245.; M. Shivanna *et al.*, *Commun. Chem.*, **2023**, 6, 62; M. Shivanna *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2023**, 62, e202308438
 [3] Y. Su *et al.*, *Nature*, **2022**, 611, 289–294.
 [4] P. Wang *et al.*, *Chem. Commun.*, **2022**, 58, 9026–9029.; Z. Xue *et al.*, *Chem. Mater.* **2024**, 36, 58907–5903; Z. Xue *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2024**, 63, e202401005
 [5] M. Yao *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, 59, 172; M. Yao *et al.*, *Dalton Trans.*, **2021**, 50, 13236–13245; Z. Xue *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2023**, 62, e202215234; M. Yao *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2023**, 62, e202303903; M. Yao *et al.*, *PNAS*, **2023**, 120, e2305125120

分子組織化学の展開と光エネルギー変換分子システムの創出

(九大院工¹・九大 CMS²・九大 K-NETs³) ○君塚 信夫^{1,2,3}

Innovation in Molecular Self-Assembly and Photon Energy Conversion Molecular Systems
(Kyushu University) ○Nobuo Kimizuka^{1,2,3}

The following developments in molecular self-assembly will be presented. [1] Development of nano-metal complexes whose electronic or spin structures are regulated based on self-assembly, and adaptive self-assembly in aqueous coordination nanoparticles. [2] Discovery of dissipative nanostructures. [3] Photo-thermal storage molecular systems based on photo-induced phase transitions [4] Development of photon upconversion molecular systems based on self-assembly. These studies have opened up a new research area between molecular organization, coordination chemistry and photochemistry, which led us to molecular systems chemistry.

Keywords : *Self-Assembly, Molecular Systems, Molecular Solar Thermal Fuel, Triplet-triplet annihilation, Photon upconversion*

分子の自己組織化は、この半世紀に化学の一分野として長足の進歩を遂げ、自己組織化により形成される秩序構造の利用が現在の潮流である。一方、量子サイズ効果が現れる金属や半導体のナノ粒子とは異なり、閉殻電子構造を有する有機分子や金属錯体はナノ次元構造に特有の電子的相互作用は想定されておらず、また自己組織化を基盤としてエネルギーランドスケープを制御し、**uphill** (有用) な仕事を示す分子システムの設計は発展途上にあった。さらに、従来の分子集合や超分子形成は、熱力学的平衡近傍を舞台とし、非平衡条件における分子組織化現象やその応用は未踏領域であった。我々は、自己組織化におけるこれらの未解決・未踏課題の解決に取り組んできた。本講演ではそれらの成果について紹介したい。

1. 低次元錯体の溶液化学と水中配位ネットワークによるアダプティブな自己組織化

固体物性科学の研究対象であった擬一次元金属錯体を溶液系ナノワイヤー錯体に変換する手法を開発し、ナノワイヤー錯体に固有の電子状態やスピン特性変化を実現した¹⁾。溶液分散系一次元 Fe(II) 錯体における著しい低スピン状態の安定化 (ナノ界面効果) と錯体鎖の解離-再集合に基づくスピンコンバージョン現象の発見²⁾、ハロゲン架橋複核ジルテニウム錯体の巨視的誘電配向、³⁾ヘテロポリ酸の自己組織化による巨大ナノシート形成と光マニピュレーション⁴⁾など、ナノ金属錯体組織体に独自の溶液機能化学を開拓した。また水中でスクレオチド-ランタニドイオンからなる配位ネットワークが様々な形・サイズを有するゲスト (色素、金属錯体、量子ドットなど) をアダプティブに包接したナノ粒子を形成し、配位ナノネットワークによる緻密な分子組織化が酸素バリア機能を示すことを見出した⁵⁻⁷⁾。

2. 非平衡界面における散逸ナノ構造の発見と金属ナノ構造の時空間自己組織化現象

非平衡解放系における散逸構造は巨視的スケールを有するが、ナノ次元の散逸構造の存在は知られていなかった。そこで水-有機二層界面における Au(III)錯体の光還元反応を検討し、非平衡条件において界面を隔てた分子フラックスの存在下でのみナ

ノレベルの散逸構造“散逸ナノ構造”が形成されることを発見し⁸⁾、固一液界面系においてその一般性を確認した⁹⁾。さらに金ナノ結晶の形成を“酸化還元反応を伴う金属イオンの自己組織化”という視点で捉え、水中における光還元反応と溶存酸素を利用した酸化溶解反応が、時空間的に異なる速度論で進行し、花冠状やプロペラ状などの従来法では得られない特異かつ複雑な形状を有する金ナノ結晶が得られることを明らかにした(ナノ彫刻)¹⁰⁾。この現象は、“化学反応を伴う時空間レベルの自己組織化”という上位概念で説明され、散逸ナノ構造の発見は、界面非平衡系の活用に基づく分子組織化学、材料化学の分野を拓いた。

3. 自己組織化と光誘起相転移に基づく光蓄熱分子システム材料(STFs)の開発

光エネルギーを光異性化分子のひずみエネルギーとして貯蔵し、熱量として取り出す光蓄熱分子材料(STFs)は、溶液状態で研究されてきたが、希釈によるエネルギー密度の低下や異性化熱以上の熱量を貯蔵できない課題であった。そこでエネルギー密度を向上すべく分子凝縮系の液体アゾベンゼン化合物¹¹⁾や、光融解するイオン性アゾベンゼン結晶を開発し、後者においては *cis*→*trans* 異性化エネルギーに加え、*trans* 体のイオン液体—イオン結晶相転移に伴う潜熱を蓄積でき、従来の約2倍の蓄熱能を示すことをはじめて明らかにした¹²⁾。この分子凝縮系ならびに光誘起相転移型 STFs の開発は、世界の STFs 研究にパラダイムシフトをもたらした。

4. 分子組織化フォトン・アップコンバージョンの化学

自己組織化と三重項—三重項消滅に基づくフォトン・アップコンバージョン(TTA-UC)を融合した。大きな重原子効果を示す金属錯体を三重項増感剤として用い、アクセプター発色団を π 電子系液体¹³⁾、イオン液体¹⁴⁾、超分子ゲル¹⁵⁾、分子膜¹⁶⁾、有機ナノ粒子、一次元高分子錯体や高分子フィルムなどの様々な分子集積系で組織化させ、エネルギーマイグレーションに基づく分子組織化フォトン・アップコンバージョンの化学を展開した^{17, 18)}。分子組織化状態に依存して UC 特性の制御ならびに、溶存酸素共存下における UC を実現し、分子組織化に基づき励起状態のエネルギーランドスケープならびに三重項光化学を制御する方法論を創出した。また、分子組織化 UC において得られた知見をシングレット・フィッシュョン(SF)に展開し、キラルな分子組織化系で SF をはじめて実現し、キラル発色団配列に基づく SF の促進効果を見出した¹⁹⁾。

以上のように、独自の着想に基づき分子組織化学、金属錯体化学、非平衡化学、光機能化学の新たな融合分野ならびに、光機能性分子システムを創出した。

1) N. Kimizuka, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1461. 2) H. Matsukizono et al, *JACS*, **2008**, *130*, 5622. 3) R. Kuwahara et al, *JACS*, **2012**, *134*, 1192. 4) K. Ishiba et al, *ACIE*, **2017**, *56*, 2974. 5) R. Nishiyabu, *JACS*, **2009**, *131*, 2151. 6) R. Nishiyabu, *ACIE*, **2009**, *48*, 9465. 7) R. Nishiyabu, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4333. 8) T. Soejima et al, *Small*, **2009**, *5*, 2043. 9) T. Soejima et al, *Langmuir*, **2014**, *30*, 14219. 10) T. Soejima et al, *JACS*, **2009**, *131*, 14407. 11) K. Masutani et al, *Chem. Commun.*, **2014**, *50*, 15803. 12) K. Ishiba et al, *ACIE*, **2015**, *54*, 1532. 13) P. Duan et al, *JACS*, **2013**, *135*, 19056. 14) S. Hisamitsu et al, *ACIE*, **2015**, *54*, 11550. 15) P. Duan et al, *JACS*, **2013**, *135*, 19056. 16) T. Ogawa et al, *Sci. Rep.*, **2015**, *5*, 10882. 17) N. Yanai et al, *Chem. Commun.*, **2016**, *52*, 5354. 18) N. Kimizuka et al, *Langmuir*, **2016**, *32*, 12304. 19) I. Papadopoulos et al, *Adv. Sci.*, **2024**, *11*, 2405864