

巻頭言

～有機結晶部会設立 20 周年を迎えて～

有機結晶部会の更なる発展を

東京工業大学名誉教授 大橋裕二

有機結晶部会設立 20 周年を心からお祝い申し上げます。

部会が設立されたのは 20 世紀末であったが、20 世紀の化学は「分子」の性質の解明に輝かしい成果を挙げた時代であった。様々な分子の特徴を識別し、その合成法やエネルギー状態を含む様々な化学的な性質を明らかにすることができた。しかし自然界に存在するとき分子は単独では存在せず、分子の集合体である固体で存在し、それぞれの分子の間に働く相互作用が固体の性質を決めている。来るべき 21 世紀には「分子間に働く相互作用を解明する世紀である」と言われてきた。

その 21 世紀も間もなく 5 分の 1 が過ぎようとしている。しかし同種の有機分子が規則的に三次元配列した構造を持つ有機結晶でも、その構造すら予測することは困難である。分子間に働く相互作用は分子内の原子間に働く相互作用と比べてはるかに弱く、しかもバラエティーに富んでいることに起因している。そのため、興味深い機能性や反応性が見つけられても、現段階ではその機構を解明し、その機能を制御することは困難である。

しかしこのような困難はこれまで科学の発展に常に見られたことであり、何らかの発見をきっかけにしてその困難を乗り越えてきたのである。その第 1 の原動力は、既成の概念に捕らわれず、観測した現象を正しく解析して新たな概念や方法論を見つけたことである。新しく進歩した測定装置が古い概念では予想もしない測定結果を示していることはよく知られたことである。最近の測定装置の進歩は驚くべきものがあり、10 年も経つとこれまで曖昧であった現象が明確に見えたり、全く違って見えたりすることがある。一見複雑そうに見えてもあきらめないことが肝要である。例えば、筆者の結晶構造解析の分野では、20 年前は一辺が 0.3mm の単結晶が必要であるとされてきたが、今では SPring-8 などの放射光施設で、0.01mm でも十分なデータが得られるようである。(これ以下の大きさでは粉末解析が可能になった。) また水素原子や重水素原子の位置を確定するための中性子解析も容易に利用できるようになった。20 年前は一辺が 1cm 近い結晶を使い、2～3 ヶ月の測定時間が必要であったが、今では東海村の J-PARC で、0.1mm 程度の結晶を使って 2～3 日で全データが測定できるようである。

第 2 の原動力は、分野間の交流を盛んにして、他分野で見つけられた新しい現象や知見を取り入れることである。これは本誌 39 号の巻頭言で佐藤直樹元部会長も述べられている。そして有機結晶部会に新たな研究者を呼び込むことも可能になってくるであろう。

若い研究者の皆さん方の新たな考え方が生かされて、有機結晶部会のこれからのダイナミックな発展を心から期待しています。

「有機結晶」との出会い

千葉大学名誉教授 小倉克之

これまでを振り返ってみると、「有機結晶」との大きな出会いが二度ありました。

学生時代の π 電子系の光化学、相模中研での硫黄の特性を活用した有機合成の研究を経て、1978年に千葉大学で教育と研究活動に携わり、新たに「分子間力を主題として分子認識」もテーマとして取り上げた。医農薬や香料などの生理活性物質にイソプロピル基などの一つの炭素に2個のメチル基を有する化合物が多いことに注目していたので、これらの基を認識する仕組みの解明が目的であった。まずは、単純蛋白のウシ血清アルブミンを相間移動触媒とするイソプロピルフェニルスルフィドの NaIO_4 不斉酸化が効率よく進行することを確認し、芳香環を有するアミノ酸、ジペプチド、トリペプチドの相間移動触媒系に展開した。*(R)*-フェニルグリニル-*(R)*-フェニルグリシン (**1**)と銅イオンの組み合わせで40% ee以上の*(R)*-イソプロピルフェニルスルホキシド [*(R)*-**2**]が得られたが、固相残渣に、*(S)*-**2**が極めて高いeeで包接されていることを見出した。更なる研究でジペプチド(**1**)自身が*(S)*-**2**との包接結晶を形成することがわかった。幸運にも単結晶も得られ、X線構造解析で包接の駆動力の一つに、*(S)*-**2**のイソプロピルの二個のメチル基から突き出た二個の水素と**1**のベンゼン環との相互作用によることが明らかになり、当初の目的を達成した。当時は現代のような便利な結晶構造の解明・表示ソフトがなくてパソコンで悪戦苦闘したが、解明できたのが1988年3月。これが有機結晶との最初に出会いであった。

その後、戸田先生から有機結晶の集まりにお誘いいただいた。大橋先生をはじめとした多くの先生方の活発な議論に私も引き込まれていき、そして20年前の有機結晶部会の設立を迎えました。部会長を務めた折の思い出は、日本化学会でディビジョン制が敷かれ、19のディビジョンの一つとして「有機結晶」が認められたことです。「有機結晶」はいろいろな化学分野を横断型に結び合わせ、多面的かつ総合的に発展させるのもで、化学の中で独特の分野を形成していることを多くの方にご理解いただきました。

研究の方は π 系機能材料の開発へとさらに展開し、有機EL材料として2,5-ジチエニル-1-(*p*-トリル)ピロールにトリシアノエチル基を導入した化合物(**3**)を合成したところ、見事な金色結晶に遭遇した。分子(**3**)の π 電子系が平面配座をとり、それぞれが相互作用して見事な二次元の平面を形成し、これが積み重なって結晶となっている。平面に並んだ分子配列に沿って平面偏光を照射するとその反射率は極めて高く、有機 π 電子系と無機金属の関わりを連想させてものであった。これが有機結晶との第二の大きな出会いでした。

実は、有機結晶との出会いに導いてくれた分子**1**と分子**3**は当時は新規化合物であり、新規な分子が新規有機結晶、さらに新規機能を創出した幸運を実感している次第です。

最後になりましたが、「有機結晶部会」の益々の発展を祈念しております。

たかが分散力、されど分散力

京都大学 佐藤直樹

有機結晶部会の設立 20 周年目に発行されるニュースレター41 号の巻頭言を、歴代の部会長をお務めくださった先生方と共に記させていただけることに、部会創設者で初代の戸田芙三夫先生もご一緒であったならと思いつつ、感謝いたします。20, 24, 39 号の巻頭言の執筆を単独で仰せつかったときに比べれば肩の力を抜いて臨める気もしますが、20 年の重みと部会の今後に期する思いが頭をよぎると、また緊張感を覚えることも事実です。

有機結晶部会は、日本化学会の五つの部会のうち、片仮名英語をそのまま冠しているバイオテクノロジー部会を除けば、唯一、部会名に「化学」を含んでいません。これは、有機物質の結晶相の構造と反応に端を発しながら、既に部会創設期から、結晶に限らず分子の集合体、生物や物理に及ぶ関心事、学術的興味から社会実装までの視野など、軸足こそ「有機結晶構造」に置くもの実に多岐にわたる概念の許容・涵養を企図していたからに相違ありません。部会活動の筆頭に挙げられる「有機結晶シンポジウム」を「有機結晶“部会”シンポジウム」と称してはいないことも、それを端的に反映している次第です。

こうした特長をもつ有機結晶部会は、私にとって特別のものです。有機半導体薄膜の構造と電子物性の相関について電子構造解析を主法として追究してきましたが、部会活動、特に有機結晶シンポジウムを通じて、様々な分野の専門家との出会いがあつてこそ得られたものがそれを強く後押ししてくれたように思います。分子集合体の物性は当然のことながら分子間力が鍵を握りますが、それに関して「たかが分散力、されど分散力」という思いを強くしたのも有機結晶部会のお蔭です。

有機結晶部会の今後一層の発展を信じて止みませんが、それにはやはり若い方々の新鮮で屈託のない考えと行動力が不可欠です。そうした俊英を惹きつける魅力は十分にあると思っていますので、部会の皆様には、それを広く伝える努力を惜しむことなく、さらなる前進に努めてくださるよう、僭越ながらお願いしたいと思います。

科学技術の進歩とこれから

東京理科大学 黒田玲子

有機結晶部会設立 20 周年、おめでとうございます。20 年前の 1997 年から、社会構造は大きく変わりました。大統領、閣僚といった国のトップの地位の人まで「つぶやく」ようになった twitter サービスが始まったのは 2006 年です。生命科学の分野においても、2005 年以降に開発・発見された標的遺伝子改変技術 ZFN、TALEN の可能性をさらに大幅に広げた CRISPR/Cas9 は、その可能性が示唆されたのが 2012 年 8 月というのに、すでに、多くの分野で応用に用いられ始めています。受粉しなくても赤く実るトマトなどは耳にした人もいらっしやるでしょう。筆者が巻貝を使った発生段階のキラリティー研究を始めてほぼ 20 年経ちますが、巻型を決める母性由来の単一遺伝子を昨年論文発表しました。その遺伝子に対する CRISPR/Cas9 にも成功したところで、有機結晶が専門の私にもできる技術だということです。これらの科学技術の進展と社会への影響のスピードとインパクトの大きさに驚くばかりです。振り返って、有機結晶分野はどうでしょうか？

BT, IT ほど激しく、速い変化はないようですが、それでも、着実に結晶分野の面白さが広がっていていると思っています。結晶は 3 次元の周期構造を持ったリジッドなものであるという古い概念を覆す事象が報告され始めたのは前世紀のそれもかなり前のことです。その後、ジアリールエテンを組織化した結晶が光照射によって色を変えたり、屈曲して結晶の重さの 500 倍以上の鉛の球を持ち上げたりする様子（九大入江教授らの研究）をビデオで見たとき、結晶の面白さを再認識したものでした。自らも、複数の異なった結晶の共粉砕による、溶液反応とは異なる新しい化合物の生成、熱・蒸気による結晶変換などの研究にも従事しています。比較的最近の出来事ですが、結晶のキラリティー情報の伝搬を研究している時に、どうしても大きな単結晶ができず、粉末 X 線回折像の比較から空間群を決定しようとしたことがあります。粉末 X 線回折像を取るために結晶を軽く粉砕するだけで、空間群が変化してしまっていたことにしばらくして気づき、とてもびっくりしました。

タンパク質などの生体高分子の構造解析は、X 線回折実験はシンクロトロンセンターで行い、大学や研究所はクライオ電子顕微鏡で行うようになってきていると感じています。逆に、有機結晶分野では、簡便な卓上型単結晶 X 線構造解析装置が開発され、一方、HPC (Hybrid Photon Counting) 検出器、1 光子検出型ハイブリッドピクセル検出器等で測定感度が大幅に上昇し、小さな結晶でも短時間で構造が明らかになる時代が来ています。粉末化による結晶変換も心配しなくて済むようになるかもしれません。科学技術の進歩と相まって、結晶分野で、これまでの概念を覆すような新発見、あるいは、環境問題、エネルギー問題の解決に寄与できるような新しい研究成果が出てくるのが楽しみです、自らもその研究集団の中にいたいと思っています。

有機結晶とともに～新しい現象を目指して～

千葉大学大学院工学研究院 坂本昌巳

有機結晶部会が設立された 20 年前が私にとっても大きな転機となりました。部会発足当時は溶液系の有機合成や光反応を専門としており、結晶化学にはほとんど知識がありませんでしたが、戸田先生の特定領域研究に参画させていただいたこと、部会での様々な分野の先生方との出会いが自分を大きく前進させてくれたものと非常に感謝しています。X 線結晶構造解析技術が格段に進歩し、簡便に迅速に結晶中の分子配列や配座を知ることができるようになり、自信を持って結晶化学の分野に足を踏み入れることができました。20 年の間にはもちろん苦い経験もありましたが、それ以上に大きな喜びを有機結晶関連の研究から得る事ができました。

1969 年にプロキラルなカルコンの形成するキラル結晶が初めて不斉反応に用いられ、それ以後も固相光反応による不斉反応が報告されましたが、例外的な現象とも考えられていました。私たちは 1989 年からこの研究に取り組み、分子内の光反応を中心に多くの不斉反応を開発しました。キラル結晶化する化合物は少なく、発見したときの喜びは大きいのですが、光反応に不活性な分子配座や配列であったときの落胆も大きいものでした。それならいっそ結晶化によって分子の配座にキラリティーだけを付与して、反応は溶液系で行えば良いと考えました。ちょうど 20 年前のことです。1999 年には学会等でも最初の例を報告していましたが、分子構造が複雑であったために、もう少し発展性のある分子系を用いて最初の報告をと考え、論文の投稿は控えていました。ところが、2002 年にドイツ人化学者によって同じようなコンセプトの報告がなされてしまいました。我々は慌てて執筆し、さらに 2003 年から多くの例を報告し、この手法をフローズンキラリティー法と名付けました。当時の悔しい思いを忘れることができませんが、未だに論文執筆には時間が掛かってしまいます。

最近では、結晶の特性を生かしてなるべく単純な手法による不斉反応の開発を心がけています。プロキラルな原料を溶液中で攪拌して結晶化させるだけで不斉合成が達成できるといった、人を驚嘆させられるような有機結晶の持つ新たな魅力を模索しています。これは不斉中心を形成する反応と動的結晶化を融合させた手法で、外的不斉源を用いることなく簡単に不斉反応が達成できます。この最初の例は 2010 年の **Pacificchem** でも報告していたのですが、最近になってやっと論文投稿したところです。その後、メソ体からの非対称化反応や可逆的共役付加反応、溶液系の光異性化反応と動的結晶化を組み合わせた不斉反応を報告しました。現在も新しい反応系の開発に取り組み、趣味の結晶化学を継続しています。

30 年近く結晶のキラリティーの魔力に魅せられてきましたが、まだまだその魅力は尽きることがありません。今後も微力ながら部会の発展に貢献できれば幸いです。

機器分析法の進歩とともに

京都大学大学院 田村 類

戸田英三夫先生（初代部会長）と有機結晶化学の共同研究を開始した時から、早 25 年の歳月が経過した。この研究では、偶然発見したラセミ体の医薬品結晶が示す自然光学分割現象（優先富化現象と命名）のメカニズムの解明と一般的なラセミ結晶への応用をテーマとしてきた。当初、この異常な現象が示すキラル対称性の破れのメカニズムについては皆目見当がつかなかった。1995 年頃、M. M. Waldrop 著「複雑系」を読んで、どうやら非平衡・非線形の複雑系現象に違いないと目星がかった。その場合、対称性の破れが発現するためには、相転移現象が起こることが条件となるので、結晶化の過程でなんらかの多形転移が起こることが予想された。幸いなことに、in situ ATR-IR 装置が販売され始めた時期だったので、代理店に頼んで何度もデモ機を拝借して測定し、過飽和溶液からの結晶化の際に多形転移が起こることが判明した。この in situ ATR-IR 手法は、今日、結晶化の際の多形転移の有無を判別する簡便かつ有力な手段となっている。次に、析出した粉末結晶の構造解析であるが、Kenneth Harris 先生が開発した粉末 XRD データから実空間法を用いて結晶構造をシミュレートするソフトウェアが販売され始めた時期でもあったので、助成金を集めて購入し、これまでに 30 件余りの構造解析を達成した。解析用の高分解能 XRD データを得るために、SPRing-8 の BL02B2 に度々お世話になった。最近では、Stéphane Veessler 先生との共同研究により、温度調節可能な in situ ビデオ顕微鏡装置を用いて、直接多形転移の様子を観察することができた。さらに、Gérard Coquerel 先生との共同研究により、温度調節可能な時間分解 in situ XRD 装置を用いて、実際に過飽和溶液中で予想した多形転移が起こることを証明できた。

一方、結晶の高温多形である液晶は、外部刺激にたいして感応性を示す場合が多く、この性質を利用することにより、様々な外部刺激応答性のソフトマテリアルの開発が可能となる。ニトロキシドラジカルを分子中央部にもつキラル有機ラジカル液晶が、弱い磁場中で強い分子間磁気相互作用 ($\bar{J} > 0$) を発現することを発見した（正の磁気液晶効果と命名）。計算の結果、液晶相の磁気異方性による分子配向の影響は非常に小さく、この現象を説明できないことが判明した。現在のところ、液晶中での分子間の収斂的集団運動とスピン分極により、スピングラス様の不均一な強磁性的相互作用を示すユニークな磁気ドメイン構造が形成された可能性が高いと考えている。液晶相の同定には小角 X 線散乱 (SAXS) 測定が、磁性の測定には SQUID 磁束計と EPR 分光計が、不可欠であった。その後、本研究は、磁気共鳴画像 (MRI) 法により追跡可能なドラッグデリバリーシステム (DDS) の開発を目的とする、抗ガン剤を内包した安定なメタルフリー磁性ナノエマルジョン (平均粒径 17 nm) の調製へと発展し、小角中性子散乱 (SANS)・動的光散乱 (DLS)・MRI の各測定装置の恩恵にあずかってきた。

以上のように、この 25 年間の研究は機器分析法の進歩と共に歩んできた感があり、各種測定を通じて共同研究をさせていただいた国内外の研究者の皆様に感謝申し上げます。

BACK TO 1997

北海道大学大学院 理学研究院 化学部門 佐田和己

部会の皆様、有機結晶部会設立 20 周年おめでとうございます。部会長として、お祝いの企画である「20 年前の私」に参加させていただきます。当時は宮田幹二先生（現阪大名誉教授）の研究室の助手になり 8 年目、岐阜大学から大阪大学に異動して 2 年が経過したところで、第二子も生まれ、留学とか昇進とか人生にまだまだ夢と希望、野望に満ちあふれた頃です。研究としては、岐阜大学時代から宮田先生と共に進めてきた胆汁酸ステロイド（コール酸）をベースにした①新規ホストの探索、②不斉ナノ空間を利用した分子認識、③ナノ空間内へのゲストの動的挙動（挿入・脱離）の解析、④結晶場としてのナノ空間を利用した包接重合などを行なっていました。これらの研究と並行して、自分自身のオリジナルな新しい研究をどのように展開するか？が個人的には大きな問題となっていました。

そのような状況の中、コール酸に包接される有機化合物をすべて洗い上げる研究を行っており、一連の脂肪族アミンがゲストにならないかを調べることになりました。当然のことながら、両者を混合すると、必ず 1 : 1 の比率の結晶が生成します。これらは塩であり、脂肪族アミンは包接されないという結果に終わりました。しかしながら、生成する塩はコール酸とは異なる結晶構造と包接能力を持つはずであると考えるに至りました。一般化して考えると、有機塩を用いることでコンビナトリアル化学的に多数のホスト候補を容易に調製できることになります。実際に、10 種のカルボン酸と 10 種のアミンを混合して、100 種の有機塩を作成し、2-propanol から再結晶して、ホストになる有機塩を探索したところ、数多くの有機塩がホストになりました。この成果は 1997 年 9 月に岩手大学工学部で開催された第 2 回の有機結晶部会シンポジウムでのポスター発表（有機結晶部会ニュースレターの No.2 の 3WA34）になっています。さらに、一方の成分を固定して、もう一方の成分のサイズ・形を連続的に変化させると、わずかに分子構造が異なる一連の塩を作成できる点も魅力に感じました。これを利用して、包接空間を炭素 1 個レベルで調整することに成功し、筆者にとって、最初の *J. Am. Chem. Soc.* 誌の論文となりました。

これらの研究は有機結晶部会の関わる多くの先生方の研究に触発され、産み出すことができたもので、その後の有機塩の結晶の持つ興味深い構造や新しい現象の発見につながりました。シンポジウムでの先生方のご講演やご議論、ニュースレターなどが貴重な財産となっております。特に、ニュースレターは 1990 年代に日本発で始まった有機結晶の化学の新しい潮流を伝えるための生の資料として現在でも時折拝見しており、後世に正確に伝えることが必要と感じております。

20 年前はまだ駆け出しの研究者でしたが、現在では重責を担う立場へとかわり、連綿たる先達の業績を継承し、世界を変えるような大発見やインベーションにつながるよう、次の世代へこのバトンをしっかりとつなぎたいと思っております。

X線結晶解析の20年とこれから

東京工業大学理学院 植草秀裕

有機結晶部会20周年おめでとうございます。慌てて1990年代後半の有機結晶部会ニューズレターを取り出してページをめくりました。昔も今も必ず結晶構造解析の結果はニューズレターに掲載されていますし、件数はずいぶん増えた印象です。さすが有機『結晶』の部会です。今日はX線結晶解析の話をしたしたいと思います。

80年代（私は大学院の学生）、研究室に「4軸型自動回折計」という単結晶X線回折測定装置がありました。シンチレーションカウンターで回折点を1つずつ測定するために、測定は数日かかりが普通で、「化学の『測定』でこれほどのんびりしたものはない」と言われました。

90年代にX線検出器にイメージングプレート（IP）やCCDカメラを使った「迅速測定装置」が開発されました。回折データを二次元で記録でき、測定時間が一桁以上短くなりました。迅速化の流れは現在でも続いており、X線検出器はCCD、CMOSからリアルタイム測定が可能な半導体型へ進化し、X線シャッターも不要になって測定がますます短時間で終わるようになっていますが、現在の学生はこれがX線回折測定の当たり前で、「迅速測定」とはなんのことですか、とのことでした。

迅速測定により短時間で結晶解析ができるようになると、10個でも20個でも結晶解析を行って、楽々と多数の構造の比較を行う研究スタイルになりました。昔は1つの結晶構造を細かく議論するものでしたが、学生さんも忙しくなったものです。

では、未来はどうなるのでしょうか？ 新しい測定装置が発表されるたびに、これ以上はないだろう、と書いていたが進化は止みません。『測定』であるかぎり、より早く、より正確に、より困難な条件でも測定できるようにと進歩します。10年、20年後にどうなっているのかが楽しみです。もう少し近い未来には、X線検出器よりもX線発生装置の進歩で、小さい結晶、速い測定が可能になると思います。複数の検出器を持つような、また回折と分光を同時に行う装置もあるでしょう。電子線回折装置が広く使われるかもしれません。電子顕微鏡レベルのナノ結晶で測定ができます。これらの進化で超迅速測定が可能になり、実験室レベルで簡単に時分割測定（動的解析）ができるかもしれません。

研究スタイルは測定（装置）につれて変わります。新しい装置を開発すれば、見えなかったものが見えるようになる。より多くの結晶構造が見えるようになり、より豊かな構造の議論が展開され、それによってさらに高度な装置の開発が促進されるというサイクルがこれからも繰り返されることを期待しています。

戸田先生の思い出

富山大院理工 林 直人

有機結晶部会設立 20 周年、おめでとうございます。設立以来、ずっと部会に身をおいてきた者のひとりとして、まことに慶ばしく思います。

部会のこれまでをふり返ると、設立当時の戸田英三夫先生のことを思い出さずにはいられません。当時は有機結晶化学が耳目を集め、一般的な溶液相の化学との違いやそれに基づく特徴ある性質が広く認識されつつある時期であり、部会の船出にとどまらずそうした一般向けの啓蒙活動に、戸田先生はおおいにご多忙であったと拝察されます。そのかわり、先生はまだ駆け出しであった私のような者にも親しく声をかけていただき、多くの化学の話をしていただきました。奥道後で開かれたシンポジウムで、朝風呂の際にたびたびお会いして、世間話をされたこともまた、いい思い出です。いまにして思えば、そうした事々の心地よさに惹かれ、ずっと本部会から離れられずにいたような気がします。

戸田先生だけでなく、大橋先生など多くの先生方が部会の伝統を築いてこられました。今後はそうしたものを温めつつも、さらに新しいものへと挑戦し続ける部会であってほしいと思っています。

私のこの20年、今、そしてこれからの20年

大阪大学大学院工学研究科 藤内謙光

有機結晶部会が設立された20年前、私は20代半ば、博士後期課程2年生で、研究迷子になっていた。フォトレジスト材料の開発とその固化反応機構の解明に、モデル低分子を作成し結晶状態での光二量化反応を行っていた。その一方で、遺伝子治療を目指した人工核酸の設計と評価という研究も行っていた。核酸塩基という鍵分子が同じだけで、全く方向性の違う研究と同時に格闘していた。ただ、博士課程終了まで1年半しかない状態でどちらの研究も行き詰まり、不甲斐ない自分に苛立ちを覚えていた。失敗してもまだまだやり直しがきくと嘯いて、意地でも難しい研究課題に取り組んだ。結果は、やっぱり失敗。モノにならなかった。それでも何とか周りの支えのお陰で博士の学位を取得できた。

そんな中、懂れていた生命科学への興味を抑えきれず、大学卒業後、一旦化学をキッパリと辞めて、分子生物学、生化学の世界に飛び込んだ。新しい学問との出会いは刺激的ではあったが、また一から学び直すことも多く、同年代と比べて周回遅れの感じがした。遅れを取り戻すために昼夜無い、無茶苦茶な研究生活を送っていた。しかし充実していたと思う。あつという間に時間が過ぎた。

やっと新しい分野で結果が出始め、ますます生命科学研究が楽しくなって来た頃、大阪大学への誘いを受けた。生命科学への未練と化学研究でのブランクが不安になり大いに悩んだが、思い切って化学に戻る決断をした。ここから有機結晶の世界に軸足を置き、その研究に邁進するようになった。着任してしばらくは3年のブランクが大きかったけれども、異分野で得てきた経験と知識、何とかできるという自信はその後の大きな糧となっている。また同時に有機結晶部会に入会し、先輩方からアドバイスを貰ったり、同年代からは刺激を受けてきた。元々高分子の研究室なので、結晶学に関するほとんどのことは部会から教わった。それから現在まで有機結晶の新しい可能性を開拓すべく、様々な学問領域へスタンスを広げてこれた。

「失敗を恐れない」、「変化を恐れない」、「困難を恐れない」、20代から30代では色々なことに挑戦することができたと思う。回り道もあったけれど、それが貴重な経験にもなっていた。40代半ばになり、20年経った今でも混沌とした状況はあの当時とあまり変わらない。しかし積み上げた経験や知識は道標となることが多いが、他方で踏み出す一步を邪魔することもある。

研究者として今ちょうど折り返し地点に立っている自分に問い直してみたい。

「今も挑戦を続けているだろうか。」

「次の20年、恐れず新しい挑戦を続けていけるだろうか。」

発光する結晶

東京大学生産技術研究所 務台 俊樹

有機結晶部会設立 20 周年を心よりお祝い申し上げます。このたび「中堅の部会員として何か書くように」とのお達しがありましたので、ひと言述べたいと思います。

私が有機結晶シンポジウムに初めて参加したのは十数年前でしょうか。結晶多形に依存して発光効率が大きく変化する固体系を見つけたことがきっかけでした。当時、溶液中の蛍光物性を中心に研究を進めていた私にとって結晶は少々縁遠いものでしたが、シンポジウムで様々な発表をきかせていただく中で「結晶ってなかなかおもしろいものだな」と強く感じたことを記憶しています。その後、結晶-結晶相転移を利用した固体発光の on-off スwitching (*Nat. Mater.* 2005)、ピレン系化合物のメカノクロミック発光 (*JACS*, 2007)、そして結晶相転移による固体発光色の制御 (*Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008) といった成果を比較的早い時期に報告できたのも、有機結晶部会で多様な発想に触れて有益なディスカッションができたおかげと感謝しております。

・・・というわけで私の研究のオリジンは物性解析で X 線結晶構造解析はツールとして使う立場ですが、そんな私から見ると静的な結晶構造解析の技術や機器がかなり一般化してきた一方で、結晶のダイナミクス解析のさらなる発展を期待したい、という気持ちがあります。有機固体の発光機構を考える上で、結晶構造すなわち原子レベルで求められた分子の集合構造の情報が大変に有用なことはいうまでもありません。一方で発光との関わりでいえば、寿命が数十ピコ～数ナノ秒である励起状態をどう「見る」かは長年の課題です。残念ながら、励起状態の分子構造を知ることは現状ではなかなかできません。

時間分解結晶構造解析はすでにタンパク質の構造変化の観測などで実績があると理解していますが、近年では三重項の比較的寿命の長い励起状態も見えると聞いています。この辺りとの分野融合の可能性に期待したいところです。

さてご存じの通り有機結晶部会は会員数 200 名程度の小さなグループですが、秋のシンポジウムは数年前から 3 日間に拡大されることも増えました。過去 10 年ほどのプログラムを見返しますと、発表分野が年々拡大しているなど実感させられます。今後も本部会とシンポジウムの益々の発展を祈念し、私も微力ながら貢献していきたいと考えております。

有機結晶そして有機結晶部会との出会いに感謝…

広島大学大学院教育学研究科 網本 貴一

今回の寄稿にあたり、私の手元にある部会のニュースレターをさかのぼってみました。私が有機結晶部会に新入正部会員として記されているのが2001年春号のNo. 8, もう17年も本部会に育てていただいていることとなります。

私は学生時代、九州大学理学部化学科の稲津孝彦教授・宮原雄治助手のもとで、高対称性かご形テトラミンの合成研究をしておりましたが、その構造決定の決め手の1つになったのがX線結晶構造解析でした。当時の装置は理学電機製の四軸型回折計(AFC-7R)で、回折ピークを1つ1つ収集していたので時間はかかりましたが、それ故に構造が苦労の末浮かび上がってきた感動は今も鮮明に覚えています。折しも、有機結晶部会発足へとつながる前事業となる第2回有機結晶研究会シンポジウムが九州大学理学部化学教室で開催され、当時大学院生であった私はその末席で拝聴しておりました。考えてみれば、その頃から有機結晶部会との関わりは運命づけられていたのかもしれない。その後、結晶フォトクロミズムを研究対象としていた九州大学理学部化学科の川東利男教授に助手として採用され、結晶構造と光物性との相関に関する研究を進めるなかで、部会におられる有機結晶研究者の皆様と関わる機会を得ることができました。その後、広島大学の現所属に異動し、最近ではフォトクロミズムからフォトルミネッセンスに視点移動して、機能性有機結晶の構造-物性に関する研究を研究室学生とともに楽しく進めているところです。

有機結晶部会との関わりで最も思い出深いことは、2年前に広島大学で開催させていただいた第24回有機結晶シンポジウム(2015年11月1-3日)です。その数年前から、部会の中堅研究者が有機結晶シンポジウムをお世話する流れがありましたが、当時の部会長である坂本昌巳先生はじめ幹事の皆様からご指名いただき、広島で開催する機会を与えられました。その際、広報委員会委員長の藤内謙光先生はじめ広報委員の皆様と盛り上がりつつあった、若手育成事業を立ち上げようという機運に乗じて、第1回有機結晶プレシンポジウムも併催させていただくことができました。このあたりの経緯は、部会ニュースレターNo. 38をご覧ください。その後、2016年度に第2回を大阪大学で開催され、そして2017年度の第3回がこの度山形大学で行われます。プレシンポジウムが今後どのような若手育成事業へと発展していくか、10年後、20年後が楽しみです。部会とともに、私も発展していく所存です。今後ともよろしく願いいたします。



写真. 第1回有機結晶プレシンポジウム冒頭の一幕。左が指南講演者の植草秀裕先生、右が私。