ソフトクリスタル： 高秩序で柔軟な応答系としての集積発光性白金(II)錯体

北海道大学大学院理学研究院 加藤昌子

Masako KATO: Soft Crystals –Luminescent Platinum(II) Complexes as Flexible Response Systems with High Structural Order

Soft crystals, which are defined as flexible response systems with high structural order, respond to gentle stimuli such as vapor exposure and rubbing but maintain their ordered structures and exhibit remarkable visual changes in their shape, color, and luminescence. This article focuses on the soft crystals composed of platinum(II) complexes bearing aromatic ligands that exhibit characteristic luminescence by assembly. When the complex units are stacked with short Pt···Pt contacts, a new emission state called ³MMLCT (*i.e.* metal-metal-to-ligand charge transfer) are generated on the basis of the Pt···Pt electronic interaction, and the ³MMLCT energy can change by the slight deformation of the stacking structure in response to gentle stimuli. These properties make platinum(II) complexes soft crystals, and the precise control of the Pt···Pt interaction and other intermolecular interactions enables the precise control of photofunctions beyond the existing limitation.

1. はじめに

刺激応答性材料として本誌の読者が真っ先に思い浮かべるのは液晶かもしれない。液晶は、配向性と柔軟性を備えたソフトマターとして、温度、圧力、電場など、さまざまな外部刺激に応答して分子の集積状態を制御可能な系として応用されている。また、光応答性のフォトクロミック分子は、溶液や結晶における挙動のみならず複合材料の中で光感応トリガー分子としても重要となっている。

光は刺激の観点からも非常に重要な因子であることは言うまでもないが、最近では、そのほかのさまざまな微弱な刺激に応答する結晶にもおおいに注目が集まっている。三次元秩序構造をもった安定な結晶が、時に柔軟に変化して特異な性質を発現すれば、揺らぎの少ない応答系として期待される。例えば、図1のイラストに示されるように、①特定の蒸気雰囲気下に置くと結晶性を保ったまま色や発光が変化する、②軽く触れるだけで結晶相が変わり発光変化が起こる、③結晶性を保持したまま変形して光学特性が変化するなど、ごく弱い刺激によって構造が変化して、色や発光などの物性変化を示す結晶である。このような現象は、有機化合物、金属錯体、無機化合物、配位高分子などの主として分子から組み立てられる幅広い物質群において見出される。共通して見出される特徴は、高い構造秩序と柔軟な構造変化という一見相反する性質を併せもっていることで、このような物質群を「ソフトクリスタル」と呼ぶ。¹⁾ここで注目する

「ソフトクリスタル」は、刺激による構造変化が、目に見える現象として捉えることができるという特長をもつ。この特長は、高度な秩序性をもつ次世代の刺激応答性材料として、高精度なセンサー、発光、電子デバイスへ

図1 刺激に応答して物性変化を示すソフトクリスタルの例 (イメージ図).¹⁾ (Schematic explanation and examples of soft crystals.) (左上) 特定の蒸気雰囲気下で色や発光が変化, (下) 軽く触れるだけで相転移して発光色に変化, (右上) 結晶性を保持したまま変形する有機結晶.

の応用も期待される。今回の「ソフトクリスタル」の特集の中で、本稿では、まず、新しい学術領域として活発に研究が進んでいる「ソフトクリスタル」について、コンセプトの概要を説明し、具体的な研究例として、著者が長年取り組んできた、古くて新しい集積発光性の白金(II)錯体系結晶の最新研究を紹介したい。

2. ソフトクリスタル：高秩序で柔軟な応答系

はじめに、高秩序で柔軟な応答系である「ソフトクリスタル」の具体的な定義について考える。“Soft Crystal”で文献検索すると種々の論文にその言葉が見出される。鉄などの固い金属結晶でも高温にすればやわらかくなり、ついには融解する。融点付近の結晶はソフトクリスタルとも言え、物質の拡散などに特異な現象が現れるため最近でも活発な研究が行われている。²⁾ また、室温付近でも岩塩(塩化ナトリウム)の結晶(イオン性結晶)は、つぶせば粉々になるから金属結晶に比べればやわらかいと言えるかもしれない。有機分子や金属錯体からなる結晶も同様に機械的強度は一般的に弱い。加えて、中性分子からなる結晶は、融点も低くソフトである。高分子になるとやわらかいのは当たり前で結晶化は困難な作業となる。液晶分野では、スメクティック液晶相の1つとして結晶相との境界にソフトクリスタル相を定義した報告もある。³⁾ 物質の硬さ・軟らかさは、構成要素の原子、イオン、分子の結合状態や集合状態に依存し、ファンデルワールス力や水素結合などで形作られる分子結晶は、本質的にソフトな結晶となりえる。

しかし、本稿で取り扱うソフトクリスタルは、単に機械的にやわらかい結晶のみを意味するものではない。では、ソフトクリスタルとは何か、という問いに対して、われわれの考えを説明したい。図2は、結晶、液晶、ゲル、ガラス、液体など、さまざまな凝集体について、縦軸を構造秩序の度合い、横軸を構造変化の活性化エネルギー($\Delta G^\ddagger$)としてプロットしたものである。おおまかには、

図2 凝集系の構造秩序と構造変化の活性化エネルギー($\Delta G^\ddagger$)の関係を示す模式図。¹⁾ (Schematic drawings showing the structural order in condensed matter and the activation energy of structural transformations, $\Delta G^\ddagger$.)

液体から結晶へと秩序性が高くなるにつれて、活性化エネルギーが大きくなり、構造変化が起こりにくくなるという相関があると認められる。この図で、ガラスのような非晶質固体(アモルファス)は固いが秩序性が低いので、図2の右下に位置付けられるであろう。そうすると、図の左上の範囲に入るべき物質群が存在することに気づく。これがソフトクリスタルである。すなわち、ソフトクリスタルは、結晶としての高い秩序を保ちつつも構造変化の活性化エネルギーが小さい物質群である。そのため、弱い刺激により室温付近で容易に構造変化が起こり、物性に反映されるという特徴をもつ。特に、色や発光、光学特性、形態など、目に見える変化を示す場合、人々の興味を引き、視覚的に利用できる材料としての可能性も期待できる。

図2では、ソフトクリスタルの領域を漠然と描いている。読者の中には、ソフトクリスタルの境界はどこかという疑問をもつ方が出てくるであろう。縦軸の構造秩序としては、狭義には、結晶の定義、「離散的な回折パターンを示す固体」に準じる。一方、横軸の構造変化の活性化エネルギーは、具体的にはどのくらいの値と言えるのだろうか。図3に示すように、ソフトクリスタルの $\Delta G^\ddagger$ は、ハードクリスタルに比べて小さいとしている。結晶の相転移現象はいずれの結晶にも見られるが、ハードクリスタルの $\Delta G^\ddagger$ は結合の強さにより大きく依存する。例えば、炭素-炭素の共有結合からのみなるダイヤモンド結晶は、硬くて安定なハードクリスタルの王者であるが、室温大気圧下では準安定状態であり、ダイヤモンドからグラファイトへの変換は熱力学的には自発変化($\Delta G^\circ = -2.9 \text{ kJ mol}^{-1}$)である。幸い、非常に大きい $\Delta G^\ddagger$ (常圧下で $1,000 \text{ kJ mol}^{-1}$ 程度)^{4,5)}が、ダイヤモンドに永遠の輝きを与えている。ソフトクリスタルは室温で弱い刺激により構造変換を起こす結晶であり、 $\Delta G^\ddagger$ は非常に小さいことが予想される。ソフトクリスタルでは結晶多形が混在して生成しやすいことも特徴となる。ちなみに、結晶多形を制御することは、特に、薬剤の開発研究において重

図3 ソフトクリスタルとハードクリスタルのポテンシャルエネルギー曲線の特徴。¹⁾ (Energetic characteristics of soft crystals compared to those of conventional hard crystals.)

図4 本稿で紹介する集積発光性白金(II) 錯体 (Structural formulas of Pt(II) complexes described in this article.)

要な課題となってきた。キラリティも含めて同一分子なら、形態が異なっている、いったん体内に入ってしまうと同じではないかと思われるかもしれないが、結晶形態に基づく薬剤の安定性や、溶解度、溶解速度などは薬効にもおおいに関係してくるため、制御すべき重要な課題となる。このような要請から、近年、理論計算による結晶構造予測の研究が活発に行われている。⁶⁾ ファンデルワールス力や水素結合から成り立っている分子結晶では、格子エンタルピーが 100 kJ mol^{-1} 程度以下であり、典型的なイオン性結晶 (数百 kJ mol^{-1} 以上) よりずっと小さい。^{7,8)} そうすると、ソフトクリスタルの $\Delta G^\ddagger$ は、数〜数十 kJ mol^{-1} 程度と想定される。ソフトクリスタルの本質の解明に向けて、ソフトクリスタルの相転移ダイナミクスや構造の精密制御の研究がまさに進行中であり、本特集でも、さまざまなソフトクリスタルの最新研究が報告されるであろう。

以下では、著者の研究グループで長年取り組んできた集積発光性白金(II) 錯体 (図4) 結晶に絞って紹介する。

3. 集積発光性白金(II) 錯体

3.1 白金間相互作用と発光性

平面四配位型白金(II) 錯体は積層して白金間相互作用を生じることにより、特有の発光を示しうことは古くから知られている。著者は白金(II) 錯体に代表される金属間相互作用に基づく特異な発光を集積発光と呼び注目してきた。集積発光は、 d^8 電子配置をもつ白金(II) 錯体が積層することにより、近接した白金(II) イオンの d_z^2 軌道の重なりが生じて、 $d\sigma$ と $d\sigma^*$ 軌道に大きく分裂することに基づく (図5)。集積による白金間の電子的な相互作用は、HOMO のエネルギーの上昇をもたらす、その結果、単核錯体にはなかった新たな遷移状態が形成される。配位子に適切な芳香族化合物を導入しておくと、LUMO が配位子の π^* となるので、 $d\sigma^* \rightarrow \pi^*$ 遷移が金属-金属から配位子への電荷移動遷移 (metal-metal-to-ligand charge transfer, MMLCT) として可視領域に現れる。これが着色の原因であり、構造的に安定な集積錯体結晶

図5 芳香族配位子を搭載した白金(II) 錯体の模式的なMOエネルギー準位図。⁹⁾ (Schematic MO diagram for Pt(II) complexes with aromatic ligands showing effective Pt...Pt electronic interactions by stacking.

からは、しばしば対応する励起三重項状態³MMLCT由来からの強い発光が生じる。集積発光の興味深い点は、第1に、安定な集積構造を形成することにより、励起状態の無輻射失活が抑制されて強発光性が期待できること、第2に、自己集積により生じる白金間相互作用は容易に変化しうるので、発光色 (発光エネルギー) の制御が可能であることにある。図5の模式的な分子軌道エネルギー準位図からわかるように、MMLCT 遷移エネルギーは、白金間相互作用に依存して変化する。したがって、白金間相互作用の変化に鋭敏に応答して発光のエネルギーも変化することが期待される。

3.2 分子設計による白金間相互作用の精密制御

白金間相互作用に基づいて形成される³MMLCT 発光状態のエネルギーが、金属 d_z^2 軌道間の相互作用の強さにより左右されるのは前述のとおりであるが、LUMO となる配位子 π^* 軌道とのエネルギー準位との相対関係も当然、考慮しなければならない。³MMLCT 発光を示す白金(II) 錯体においては、ジイミン配位子やシクロメタレート配位子が良好な芳香族配位子として用いられてきた。図5からわかるように、白金間相互作用に基づくMMLCT 遷移エネルギーは、単核錯体における $\pi \rightarrow \pi^*$ (LC) 遷移や $d \rightarrow \pi^*$ (MLCT) 遷移より低エネルギーになり、従来の系では、³MMLCT 発光はおおむね赤色領域に観測された。³MMLCT 状態を最低励起状態として保持したまま、できるだけ白金間相互作用を弱めることができ

れば、発光エネルギーの高エネルギー変化(ブルーシフト)を実現できることになるが、弱い白金間相互作用を精密に制御することは、溶液などの柔軟な媒体中ではもちろん、結晶においても容易ではなかった。近年、LUMOの準位が相対的に不安定になるN-ヘテロ環状カルベン(NHC)配位子に用いた白金錯体で、黄色から緑色の³MMLCT発光を示す集積系が報告されたが、より短波長の青色発光を示す系は実現できていなかった。著者らのグループでは最近、NHCキレート配位子の置換基を系統的に変えることで赤から青まで発光色を自在に制御できることを見出した。これにより、従来の常識を打ち破る青色³MMLCT強発光を実現した。具体的には、一連の白金(II)-NHC錯体、 $[\text{Pt}(\text{CN})_2(\text{R-impy})]$ ($\text{R-impyH}^+ = 1\text{-alkyl-3-(2-pyridyl)-1H-imidazolium}$, $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, ^i\text{Pr}, ^t\text{Bu}$) (図4a)の集積錯体結晶を作製した結果、いずれも類似の積層構造を形成しつつ(図6a)、白金間距離が平均距離として $3.2 \text{ \AA}$ ($\text{R} = \text{Me}$) から $3.5 \text{ \AA}$ ($\text{R} = ^t\text{Bu}$)まで系統的に変化することが見出された。¹⁰⁾これらの結晶の発光は、いずれも高い発光量子収率($\phi = 0.5 \sim 0.7$)を示し、単調なスペクトル形状はいずれも電荷移動型の発光由来をもつことが示唆された(図6b)。単結晶X線回折測定により、白金間距離の温度変化を調べたところ、室温(298 K)から77 Kへの温度の低下による白金間距離の縮小が観測された。これは自己集積系の白金錯体にみられる傾向と同様で、結晶格子の温度低下に基づく異方的な縮小に対応する。したがって、低温になるほど白金間相互作用が強まることが期待される。ところが、発光スペクトルの温度変化は置換基の違いによって異なることを見出された。すなわち、4種の錯体すべてについて、白金間距離と³MMLCT発光エネルギーの温度変化を調べてみると、77 Kから298 Kへと温度が上昇するとともに、白金間距離(平均値 R_{ave})はいずれも増大するが、発光エネルギーの変化は異なっており、図6cのように、距離(R_{ave})に対する発光エネルギー変化の傾きが変わることが明らかとなった。 $\text{R} = ^t\text{Bu}$ の錯体では発光スペクトルのシフトがまったく観測されなかったことは、白金間相互作用の具体的な限界を明らかにしたことで、集積発光の本質にかかわる重要な成果と言える。このように、従来型の配位子では相対的エネルギー差に変化を与えることができなかったが、NHC配位子の置換基を変化させることで、白金間相互作用を系統的に変化させることができ、結果として、発光の変調を制御することができた。なお、基底状態における白金間距離と励起状態エネルギーの相関は、励起状態における励起の広がり観点から説明できるようになってきた。榊らは、理論計算(periodic QM(DFT)/MM法)により、集積発光性白金(II)錯体、 $[\text{Pt}(\text{bpy})(\text{CN})_2]$ (図4b)における³MMLCT発光のスペクトルの温度依存性を、励起状態の励起の広がりの変化から

(a)

(b)

(c)

図6 (a) 白金(II)-NHC錯体のスタッキング構造、(b) 室温での発光写真とスペクトル(左より、 $\text{R} = ^t\text{Bu}, ^i\text{Pr}, \text{Et}, \text{Me}$)、(c) 平均白金間距離(R_{ave})と発光エネルギー(極大値)の温度変化(77~293 K)と両者の相関。¹⁰⁾ ((a) Stacking structures of Pt(II)-NHC complexes, (b) Photos of luminescent crystalline powders and their emission spectra at RT, (c) Correlation between the emission energy and averaged Pt...Pt distance (R_{ave})).

説明した。¹¹⁾すなわち、室温では、³MMLCT状態は三量体に励起の広がりがあり、低温(10 K)では、励起四量体としての記述が妥当であることが推定された。

3.3 外部刺激による白金間相互作用の制御

分子間相互作用の一種とみなされる白金間相互作用は、白金(II)錯体の自己集積において重要な因子となるが、さまざまな外部刺激により容易に変化しうるとも言える。実際、一次元性金属錯体は古くから結晶構造と光学特性の温度や圧力依存性が研究されてきた。¹²⁾当然ながら、温度や圧力のほかにも、さまざまな外部刺激が白

図7 *Syn*型白金(II)複核錯体結晶のバイポクロミズムと蒸気による複核二量体の構造変換.¹⁶⁾ (Vapochromic crystal transformation of *syn*-isomer of a dinuclear Pt(II) complex.)

金間の相互作用を変化させうることが期待される。

2000年頃、水蒸気のほか、アルコールやエーテルのような揮発性有機化合物の蒸気や、塩化水素や二酸化硫黄などの無機ガスなど、結晶中の白金(II)錯体の配列を変化させる外部刺激として注目された。気体物質(蒸気)の刺激で可逆的な色変化を示す現象はバイポクロミズムと呼ばれ、シックハウス症候群の原因とされる揮発性有機化合物や、環境汚染物質となる酸性排気ガスなど、環境変化を視覚的に容易かつ鋭敏に検出できる現象として研究が活発化した。¹³⁾⁻¹⁵⁾ バイポクロミック化合物としては、今では、有機化合物、無機化合物に限らずさまざまな系が報告されているが、初期の頃から研究が進んでいる白金(II)錯体はバイポクロミック化合物として今なお主要な地位を占めている。発光性のバイポクロミック結晶の初期の代表例の1つとして、著者らのグループが2002年に報告したダブルデッカー型の白金(II)複核錯体, *syn*-[Pt₂(pyt)₂(bpy)₂](PF₆)₂ (pyt = pyridine-2-thiolate, bpy = 2,2'-bipyridine) (図4c)のバイポクロミズムを示す。この錯体では、結晶をエタノールやアセトニトリルなどの蒸気に曝すと明赤色から暗赤色変化し、発光の可逆的なON-OFFが観測される(図7a, b).¹⁶⁾ この現象は, *syn*型と呼ばれる構造体(図4c)にのみ起こる現象で、架橋配位子の配置が異なる異性体(*anti*型, 図4d)では見られない。色変化は、蒸気分子の出入りに伴って結晶構造変換が起こることに起因する。単結晶-単結晶構造転移に基づく構造変化を解析した結果、包接された結晶溶媒分子の脱離に伴って、結晶内において2つの複核錯体の白金間が離れた配置(図7c)の結晶をアセトニトリル蒸気にさらすことにより、白金間が近接した配置(図7d)へスイッチすることが明らかとなった。本系

図8 シクロメタレート型白金(II)錯体のカルボキシ基の付加により誘起される (a) モノマー発光から (b) 集積発光への変化.¹⁷⁾ (From (a) monomer to (b) assembled luminescence of cyclometalated Pt(II) complexes derived by a carboxy group.)

は、蒸気分子によって誘起される現象を、構造と電子状態の観点(d-d/ π - π 相互作用変換系)から解明した初めての例として特筆される。また、バイポクロミズムのメカニズム解明は、固体と気体の相互作用の創発現象として学術的にも重要な意義をもつと言える。

平面四配位型の白金(II)錯体は、多くの例から自己集積的に積層構造を作りやすいと考えられがちであるが、白金間相互作用は弱い分子間相互作用と言えるので必ず積層するということわけでもない。例えば、シクロメタレート型白金(II)錯体, [Pt(pic)(ppy)] (pic = picolinate, ppy = 2-phenylpyridine) (図4e)の結晶は、室温で緑色の強発光(発光量子収率0.67)を示すが、錯体分子は結晶中で白金間相互作用のない非積層型の配置をとっている(図8a)。興味深いことに、ppy配位子の2位にカルボキシ基を導入すると(図4f)、水素結合によって白金錯体がりボン状に並び、錯体の積層構造も形成される(図8b)。その結果、白金間相互作用に基づく赤色発光を示す赤色結晶が生じるのである。¹⁷⁾ このように、水素結合や π - π 相互作用、そのほかの弱い分子間相互作用による結晶構造の設計・構築が集積発光の制御には重要となってくる。

超分子結晶により特異なバイポクロミック特性を発現した例を示そう。カルボキシ基を2つ搭載した4,4'-ジカルボキシ-2,2'-ビピリジン(H₂dcbpy)を含む白金錯体[Pt(CN)₂(H₂dcbpy)] (図4g)は、水素結合と白金間相互作用からなる三次元超分子構造(図9)を形成し、有機物蒸気の種類により、白~黄~赤~青~紫と多彩な形態変化(マルチカラーバイポクロミズム)を示すことが見出された。¹⁸⁾ 本系の発光は白金間相互作用に基づく

図9 水素結合ネットワークにより形成されるマルチカラーベイポクロミック白金(II)錯体の多孔性超分子結晶.¹⁸⁾ (Porous supramolecular structure of a Pt(II) complex that exhibits multicolor vapochromism.)

³MMLCT状態に由来し、色変化は、結晶細孔に取り込まれた蒸気分子が三次元フレームワークに変化をもたらすことで起こる。したがって、本系は、蒸気分子によるわずかな刺激を鋭敏に検知して明瞭な色変化として出力できる優れた系と言える。この種のカルボキシ基を導入した一連の超分子錯体 $[\text{Pt}(\text{CN})_2(\text{L})]$ (L = ジイミン配位子のジカルボキシ誘導体) (図4g, f など) は、同じ結晶構造 (Cmcm) をとりながら異なるサイズの空孔を形成することができ、超分子フレームワークの強度や蒸気分子サイズに対する応答性の違いを比較する良い系となった。これら超分子結晶の蒸気に対する構造変化を詳細に追跡することにより、特異なベイポクロミック機構が解明され、蒸気という外部刺激による構造再構築や自己修復現象が明らかとなった。¹⁹⁾

4. おわりに

本稿では、科学研究費補助金、新学術領域研究(研究領域提案型)「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」で提案しているソフトクリスタルの概念を紹介し、その主要な例として、蒸気に応答して発色や発光色を鋭敏に変化させる集積発光性白金錯体についてわれわれの研究グループで展開してきた系を取り上げて解説した。ソフトクリスタルは、結晶の秩序構造をもつゆえに、通常のソフトマターより精密な制御が可能である。このことは、揺らぎの少ない、しかし、鋭敏に応答する新たな刺激応答性材料としての可能性を秘めている。また、学理解明の観点からは、機能の解明が困難な生体系などの複雑系では解析困難な機能創発を促すさまざまな相互作用を、高秩序系として単純化し、要素を抽出してアプローチすることにより、物質系の総合的理解に資することができると考える。高秩序で柔軟な応答系であるソフトクリスタルの魅力は尽きない。

謝 辞

本稿で紹介した研究は、北海道大学大学院理学研究院化学部門錯体化学研究室において、スタッフならびに学生諸君の熱心な研究により成し遂げられた。ここに心よりの感謝を表するものである。また、新学術領域研究「ソフトクリスタル」の領域メンバーの協力の賜物でもある。本領域研究推進のために日夜取り組んでいる計画班および公募班のすべての研究者に感謝する。

文 献

- 1) M. Kato, H. Ito, M. Hasegawa and K. Ishii: *Chem. Eur. J.* **25**, 5105 (2019).
- 2) J. Tauber, R. Higler and J. Sprakel: *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **113**, 13660 (2016).
- 3) Y. Ren, W. H. Kan, M. A. Henderson, P. G. Bomben, C. P. Berlinguette, V. Thangadurai and T. Baumgartner: *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 17014 (2011).
- 4) G. Davies and T. Evans: *Proc. R. Soc. Lond. A* **328**, 413 (1972).
- 5) J. Qian, C. Pantea, J. Huang, T. W. Zerda and Y. Zhao: *Carbon* **42**, 2691 (2004).
- 6) A. M. Reilly, et al.: *Acta Crystallogr. B* **72**, 439 (2016).
- 7) G. J. Beran: *Chem. Rev.* **116**, 5567 (2016).
- 8) D. Liu, S. Zhang and Z. Wu: *Inorg. Chem.* **42**, 2465 (2003).
- 9) M. Yoshida and M. Kato: *Coord. Chem. Rev.* **356**, 101 (2018).
- 10) D. Saito, T. Ogawa, M. Yoshida, J. Takayama, S. Hiura, A. Murayama, A. Kobayashi and M. Kato: *Angew. Chem. Int. Ed.* **59**, 18723 (2020).
- 11) M. Nakagaki, S. Aono, M. Kato and S. Sakaki: *J. Phys. Chem. C*, **124**, 10453 (2020).
- 12) G. Gliemann and H. Yersin: *Struct. Bonding* **62**, 87 (1985).
- 13) M. Kato: *Bull. Chem. Soc. Jpn. (Accounts)* **80**, 287 (2007).
- 14) O. S. Wenger: *Chem. Rev.* **113**, 3686 (2013).
- 15) A. Kobayashi and M. Kato: *Eur. J. Inorg. Chem. (Microreview)* **2014**, 4469 (2014).
- 16) M. Kato, A. Omura, A. Toshikawa, S. Kishi and Y. Sugimoto: *Angew. Chem. Int. Ed.* **41**, 3183 (2002).
- 17) M. Ebina, A. Kobayashi, T. Ogawa, M. Yoshida and M. Kato: *Inorg. Chem.* **54**, 8876 (2015).
- 18) M. Kato, S. Kishi, Y. Wakamatsu, Y. Sugi, Y. Osamura, T. Koshiyama and M. Hasegawa: *Chem. Lett.* **34**, 1368 (2005).
- 19) Y. Shigeta, A. Kobayashi, T. Ohba, M. Yoshida, T. Matsumoto, H.-C. Chang and M. Kato: *Chem. Eur. J.* **22**, 2682 (2016).

プロフィール

加藤昌子 Masako KATO
北海道大学大学院理学研究院
Faculty of Science, Hokkaido University
〒060-8501 北海道札幌市北区北10条西8丁目
Kita-10 Nishi-8, Kita-ku, Sapporo 060-0810, Japan
e-mail: mkato@sci.hokudai.ac.jp
専門分野：錯体化学、光化学
現在の研究テーマ：ソフトクリスタルの学理と光機能、発光性クロミック金属錯体の構築と機能研究