
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

領域番号：2903

平成29年度～令和3年度
科学研究費助成事業（科学研究費補助金）
（新学術領域研究（研究領域提案型））
研究成果報告書

令和5年6月

領域代表者 加藤 昌子

関西学院大学・生命環境学部・教授

はしがき

本研究領域では、規則正しい結晶構造・周期構造を維持したまま、外部刺激によってその構造や特性が劇的に変化し、独特の性質や光機能を示す物質群を「ソフトクリスタル」と名づけ、新しい学術領域として、その転移現象や応答機構についての学理解明と機能導出を目指した。ソフトクリスタルの特徴は、高秩序で安定な結晶でありながら、構成単位にゆらぎがあり、特定の弱い刺激によって構造変化しやすいという点にある。この観点から、ソフトクリスタルは、有機化合物結晶、金属錯体結晶、無機-有機複合系など広範な物質群を包含する共通概念となる。従って、本領域において、有機、無機、金属錯体、高分子、物理化学、材料、デバイスなどの幅広い分野の研究者が集結し、新たな学術領域の確立を推進した。特に、「ソフトクリスタルの光機能」をテーマの中心に据えて、色や発光(色)が明瞭に変化する高秩序で柔軟な応答系の研究に焦点を絞った。領域全体で概念や方向性を共有しながら共同研究網を形成することで、超弾性クロミック発光、青色集積発光、メカノケミストリー等の新現象・新反応を開拓するとともに、種々の時間・空間分解精密測定や、量子化学・分子動力学計算等の理論的アプローチに基づいて物性解明が達成された。これらの成果の蓄積により、これまで個別に見出されていた現象や物質が整理され、体系的な理解を示すことができたことは学術的に高い意義を持つ。また、光機能を中心に種々の機能導出にも成功し、ソフトクリスタルの精密材料としての有用性を示すことができた。

領域全体の研究成果として、学術論文 730 件、国際学会における招待講演・基調講演 400 件余りを報告した。また、若手研究者の育成にも注力し、本新学術領域の研究代表者・分担者の研究室の学生・研究員・若手スタッフの受賞件数は 142 件（内国際シンポジウムなど 34 件）を数え、領域研究期間内のステップアップは 40 件であった。

「ソフトクリスタル」研究を総括すると、本領域研究を通じて、ソフトクリスタルが化学反応現象を精密に追跡でき、金属やセラミクス等に比べて軽量であり、柔軟でありながらポリマーでは達成できない長距離の構造秩序と異方性を有する等、種々の特性を明らかにすることができた。また、光機能を中心に種々の機能導出にも成功した。得られた研究成果と学理に基づき、今後さらなる研究の展開により、ソフトクリスタルが精密材料としての活用へ発展するものと期待される。

研究組織

計画研究

領域代表者 加藤 昌子（関西学院大学・生命環境学部・教授）

（総括班）

研究代表者 加藤 昌子（関西学院大学・生命環境学部・教授）

研究分担者 石井 和之（東京大学・生産技術研究所・教授）

(A01-01 班)

研究代表者 加藤 昌子 (関西学院大学・生命環境学部・教授)
研究分担者 塩塚 理仁 (名古屋工業大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授)
研究分担者 務台 俊樹 (東京大学・生産技術研究所・助教)

(A01-02 班)

研究代表者 高見澤 聡 (横浜市立大学・生命ナノシステム科学研究科(八景キャンパス)・教授)
研究分担者 黒田 玲子 (中部大学・総合工学研究所・特任教授)

(A01-03 班)

研究代表者 山野井 慶徳 (東京大学大学院理学系研究科・准教授)

(A02-01 班)

研究代表者 伊藤 肇 (北海道大学・工学研究院・教授)
研究分担者 石山 竜生 (北海道大学・工学研究院・准教授)
研究分担者 関 朋宏 (静岡大学・理学部・講師)

(A02-02 班)

研究代表者 平野 誉 (電気通信大学・大学院情報理工学研究科・教授)
研究分担者 石田 尚行 (電気通信大学・大学院情報理工学研究科・教授)
研究分担者 池田 浩 (大阪府立大学・大学院工学研究科・教授)

(A02-03 班)

研究代表者 佐藤 文菜 (自治医科大学・医学部・講師)
研究分担者 福本 恵紀 (高エネルギー加速器研究機構・特任准教授)

(A02-04 班)

研究代表者 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)
研究分担者 中山 尚史 (コンプレックス株式会社・主任研究員)

(A03-01 班)

研究代表者 石井 和之 (東京大学・生産技術研究所・教授)
研究分担者 宮武 智弘 (龍谷大学・理工学部・教授)
研究分担者 恩田 健 (九州大学・大学院理学府・教授)
研究分担者 高江 恭平 (東京大学・生産技術研究所・特任講師)
研究分担者 篠崎 一英 (横浜市立大学・理学部・教授)

(A03-02 班)

研究代表者 長谷川 美貴 (青山学院大学・理工学部・教授)

研究分担者 山中 正道 (明治薬科大学・教授)

研究分担者 徐 超男 (産業技術総合研究所・総括研究主幹)

(A03-03 班)

研究代表者 グン 剣萍 (北海道大学・先端生命科学研究院・教授)

研究分担者 黒川 孝幸 (北海道大学・先端生命科学研究院・教授)

研究分担者 野々山 貴行 (北海道大学・先端生命科学研究院・特任准教授)

(A03-04 班)

研究代表者 小林 範久 (千葉大学・大学院工学研究院・教授)

研究分担者 中村 一希 (千葉大学・大学院工学研究院・准教授)

公募研究

(A01 班)

研究代表者 小門 憲太 (北海道大学・電子科学研究所・准教授)

研究代表者 井口 弘章 (東北大学・大学院理学研究科・助教)

研究代表者 鈴木 康介 (東京大学・大学院工学系研究科・准教授)

研究代表者 佐藤 弘志 (東京大学・大学院工学系研究科・講師)

研究代表者 植草 秀裕 (東京工業大学・大学院理工学研究科・准教授)

研究代表者 金原 数 (東京工業大学・生命理工学院・教授)

研究代表者 生越 友樹 (京都大学・大学院工学研究科・教授)

研究代表者 酒田 陽子 (金沢大学・理工学域・准教授)

研究代表者 榊 茂好 (京都大学・福井謙一記念研究センター・研究員)

研究代表者 松本 有正 (奈良女子大学・研究院自然科学系・助教)

研究代表者 生越 友樹 (京都大学・大学院工学研究科・教授)

研究代表者 池田 富樹 (中央大学・研究開発機構・教授)

研究代表者 水野 元博 (金沢大学・ナノマテリアル研究所・教授)

研究代表者 三宅 由寛 (名古屋大学・工学研究科・准教授)

研究代表者 中谷 直輝 (東京都立大学・理学研究科・准教授)

研究代表者 谷口 卓也 (早稲田大学・データ科学センター・准教授)

研究代表者 楽 優鳳 (国立研究開発法人産業技術総合研究所・主任研究員)

研究代表者 林 正太郎 (高知工科大学・環境理工学群・講師)

(A02 班)

研究代表者 岩佐 豪 (北海道大学・理学研究院・助教)
研究代表者 西堀 英治 (筑波大学・数理物質系・教授)
研究代表者 田代 省平 (東京大学・大学院理学系研究科・准教授)
研究代表者 伊藤 傑 (横浜国立大学・大学院工学研究院・准教授)
研究代表者 内橋 貴之 (名古屋大学・大学院理学研究科・教授)
研究代表者 持田 智行 (神戸大学・大学院理学研究科・教授)
研究代表者 大山 陽介 (広島大学・大学院工学研究科・教授)
研究代表者 嘉部 量太 (沖縄科学技術大学院大学・准教授)
研究代表者 倉持 昌弘 (茨城大学・理工学研究科 (工学野)・助教)
研究代表者 河野 正規 (東京工業大学・理学院・教授)
研究代表者 鈴木 修一 (大阪大学・基礎工学研究科・准教授)
研究代表者 小野 利和 (九州大学・工学研究院・准教授)
研究代表者 杉安 和憲 (京都大学・大学院工学研究科・教授)

(A03 班)

研究代表者 長谷川 靖哉 (北海道大学・大学院工学研究院・教授)
研究代表者 木下 卓巳 (東京大学・大学院総合文化研究科・助教)
研究代表者 森川 淳子 (東京工業大学・物質理工学院・教授)
研究代表者 平田 修造 (電気通信大学・大学院情報理工学研究科・助教)
研究代表者 岩村 宗高 (富山大学・学術研究部理学系・講師)
研究代表者 尾崎 雅則 (大阪大学・大学院工学研究科・教授)
研究代表者 中嶋 誠 (大阪大学・レーザー科学研究所・准教授)
研究代表者 立川 貴士 (神戸大学・大学院理学研究科・准教授)
研究代表者 羽田 真毅 (筑波大学・エネルギー物質科学研究センター・准教授)
研究代表者 田所 誠 (東京理科大学・理学部・教授)
研究代表者 大久保 貴志 (近畿大学・理工学部・教授)
研究代表者 吉川 浩史 (関西学院大学・理工学部・准教授)
研究代表者 石川 立太 (福岡大学・理学部・助教)
研究代表者 武田 貴志 (東北大学・多元物質科学研究所・助教)
研究代表者 今井 喜胤 (近畿大学・理工学部・准教授)

交付決定額(配分額)

年度	合計	直接経費	間接経費
平成 29 年度	266,760,000 円	205,200,000 円	61,560,000 円
平成 30 年度	273,910,000 円	210,700,000 円	63,210,000 円
令和元年度	266,110,000 円	204,700,000 円	61,410,000 円
令和 2 年度	265,460,000 円	204,200,000 円	61,260,000 円
令和 3 年度	262,080,000 円	201,600,000 円	60,480,000 円
合計	1,334,320,000 円	1,026,400,000 円	307,920,000 円

研究発表

雑誌論文

発表論文 (730 すべて査読付) 内、領域内共同研究 90 報、以下に主な論文を記載。

*コンセプト論文

1. "Soft Crystals-Flexible Response Systems with High Structural Order" *M. Kato, H. Ito, M. Hasegawa, K. Ishii, *Chem. Eur. J.*, **25**, 5105–5112 (2019). (領域内共同研究)

*光化学分野の代表的レビュー誌にソフトクリスタル特集号を刊行(総説 10 編)

1. Special Issue on Soft Crystals, eds. M. Kato, K. Ishii, V. W.-W. Yam, R. Katoh, H. Miyasaka, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.*, **51** (2022); Articles 100476–100486. (領域内共同)

*原著論文

1. "Photonic molecular trains in soft-crystal polymerization of transformative lanthanide coordination centres", P. P. Ferreira da Rosa, Y. Kitagawa, S. Shoji, H. Oyama, K. Imaeda, N. Nakayama, K. Fushimi, H. Uekusa, K. Ueno, H. Goto, *Y. Hasegawa, *Nat. Commun.* 13:3660 (2022). (領域内共同研究)
2. "Thermo- and Mechano-triggered Luminescence ON/OFF Switching by Supercooled Liquid/Crystal Transition of Platinum(II) Complex Thin Films", *M. Yoshida, V. Säask, D. Saito, N. Yoshimura, J. Takayama, S. Hiura, A. Murayama, K. Pöhako-Esko, A. Kobayashi and *M. Kato, *Adv. Opt. Mater.*, 2102614 (2022). (**Back Cover**) (国際共同研究)
3. "Reversible and stepwise single-crystal-to-single-crystal transformation of a platinum(II) complex with vapochromic luminescence", D. Saito, T. Galica, E. Nishibori, M. Yoshida, A. Kobayashi, *M. Kato, *Chem. Eur. J.*, **28**, e202200703 (2022). (**Cover Picture**) (領域内共同研究)

4. "Emergent elastic fields induced by topological phase transitions: Impact of molecular chirality and steric anisotropy" *K. Takae, *T. Kawasaki, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **119**, e2118492119 (2022).
5. "Intracrystalline kinetics analyzed by real-time monitoring of a 1,2-dioxetane chemiluminescence reaction in a single crystal" C. Matsushashi, H. Fujisawa, M. Ryu, T. Tsujii, J. Morikawa, H. Oyama, H. Uekusa, S. Maki, *T. Hirano, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **95**, 413–420 (2022). (領域内共同研究)
6. "Luminescent behavior elucidation of a disilane-bridged D–A–D triad composed of phenothiazine and thienopyrazine", T. Nakae, M. Nishio, T. Usuki, M. Ikeya, C. Nishimoto, S. Ito, H. Nishihara, M. Hattori, S. Hayashi, T. Yamada, *Y. Yamanoi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **60**, 22871–22878 (2021). (領域内共同研究)
7. "Meso-/Microscopic Single Particle Analyses of Vapochromic Solid State Crystallization in [Pt(CN)₂(H₂dc bpy)]", *K. Ishii, S. Takanohashi, M. Karasawa, K. Enomoto, Y. Shigeta, *M. Kato, *J. Phys. Chem. C*, **125**, 21055–21061 (2021). (**Supplementary Cover**) (領域内共同研究)
8. "Encapsulating N-Heterocyclic Carbene Binuclear Transition-Metal Complexes as a New Platform for Molecular Rotation in Crystalline Solid-State" *M. Jin, R. Ando, M. J. Jellen, M. A. Garcia-Garibay, *H. Ito. *J. Am. Chem. Soc.* **143**, 1144-1153 (2021). (国際共同研究)
9. "Ultrahigh-Water-Content Photonic Hydrogels with Large Electro-optic Responses in Visible to Near-infrared Region" *Y. Yue, Y. Norikane, J. P. Gong, *Adv. Opt. Mater.*, 2002198 (2021). (領域内共同研究)
10. "Computational studies for crystal structures of helicate lanthanide complexes based on X-ray analyses", *N. Nakayama, M. Hijikata, H. Ohmagari, H. Tanaka, Y. Inazuka, D. Saito, S. Obata, K. Ohta, *M. Kato, *H. Goto, *M. Hasegawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **94**, 2973–2981 (2021). (**BCSJ Award Article**, 領域内共同研究)
11. "Vortex-Induced Harmonic Light Scattering of Porphyrin J-Aggregates" S. Hattori, M. Moris, K. Shinozaki, *K. Ishii, *T. Verbiest, *J. Phys. Chem. B*, **125**, 2690–2695 (2021). (領域内共同研究)
12. "Coordination geometrical effect on LMCT-depended energy transfer processes of luminescent Eu(III) complexes" P. P. Fe. da Rosa, S. Miyazaki, H. Sakamoto, Y. Kitagawa, K. Miyata, T. Akama, M. Kobayashi, K. Fushimi, K. Onda, T. Taketsugu, *Y. Hasegawa, *J. Phys. Chem. A*, **125**, 209–217 (2021). (**Supplementary Cover**) (領域内共同研究)
13. "Structure and Unique Functions of Anisotropic Hydrogels Comprising Uniaxially Aligned Lamellar Bilayers" *Y. Yue, *J. P. Gong, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **94**, 2221–2234 (2021). (領域内共同研究)
14. "Molecular Mechanism of Abnormally Large Non-softening Deformation in a Tough Hydrogel" Y. N. Ye, K. Cui, W. Hong, X. Li, C. Yu, D. Hourdet, T. Nakajima, T. Kurokawa, *J. P. Gong, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 118, e2014694118 (2021).

15. "Ultra-high-Water-Content Photonic Hydrogels with Large Electro-optic Responses in Visible to Near-infrared Region" *Y. Yue, Y. Norikane, J. P. Gong, *Adv. Opt. Mater.*, **9**, 2002198 (2021). (領域内共同研究)
16. "Upconverted blue electrochemiluminescence of 9,10-diphenylanthracene with ultrafast response on photo-electro functional DNA/Ru(bpy)₃²⁺ hybrid electrode" R. Ozawa, H. Minami, K. Nakamura, *N. Kobayashi, *J. Mater. Chem. C*, **9**, 2252–2257 (2021). (**Inside front cover**)
17. "Alkyl ammonium ion-induced drastic emission enhancement of Eu(D-facem)₃ in 1-butanol" H. Minami, M. Miyazato, Z. Li, K. Nakamura, N. Kobayashi, *Chem. Commun.*, **56**, 13532–13535, (2020). (**Inside Back Cover**)
18. "Hydrogels as Dynamic Memory with Forgetting Ability" C. Yu, H. Guo, *K. Cui, X. Li, Y. N. Ye, T. Kurokawa, *J. P. Gong, *Proc. Natl Acad Sci. U.S.A.*, **117**, 18962–18968 (2020).
19. "Instant Thermal Switching from Soft Hydrogel to Rigid Plastics Inspired by Thermophile Proteins" *T. Nonoyama, Y. W. Lee, K. Ota, K. Fujioka, W. Hong, *J. P. Gong, *Adv. Mater.*, **32**, 1905878 (2020). (**Back Cover**)
20. "Intense Red-Blue Luminescence Based on Superfine Control of Metal-Metal Interactions for Self-Assembled Platinum(II) Complexes" D. Saito, T. Ogawa, M. Yoshida, J. Takayama, S. Hiura, A. Murayama, A. Kobayashi, *M. Kato, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **59**, 18723–18730 (2020).
21. "A superelastochromic crystal" *T. Mutai, T. Sasaki, S. Sakamoto, I. Yoshikawa, H. Houjou, *S. Takamizawa, *Nat. Commun.* **11**, 1824 (2020). (**Editor's Highlights**) (領域内共同研究)
22. "A Multidirectional Superelastic Organic Crystal by Versatile Ferroelastical Manipulation" T. Sasaki, S. Sakamoto, Y. Takasaki, *S. Takamizawa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **59**, 4340–4343 (2020).
23. "Thermosaliency in macrocycle-based soft crystals via anisotropic deformation of disilanyl architecture" K. Omoto, T. Nakae, M. Nishio, Y. Yamanoi, H. Kasai, E. Nishibori, T. Mashimo, T. Seki, H. Ito, K. Nakamura, N. Kobayashi, H. Nishihara, *J. Am. Chem. Soc.* **142**, 12651–12657 (2020). (領域内共同研究)
24. " Selective Formation and SHG Intensity of Noncentrosymmetric and Centrosymmetric 1,1,2,2-Tetramethyl-1-(4-(N,N-dimethylamino)phenyl)-2-(2'-cyanophenyl)disilane Crystals under External Stimuli " M. Nishio, M. Shimada, K. Omoto, T. Nakae, H. Maeda, M. Miyachi, *Y. Yamanoi, E. Nishibori, N. Nakayama, H. Goto, T. Matsushita, T. Kondo, M. Hattori, K. Jimura, S. Hayashi, *H. Nishihara, *J. Phys. Chem. C*, **124**, 17450–17458 (2020). (領域内共同研究)
25. "Electrofluorochromic Device Based on a Redox-Active Europium(III) Complex", *Y. Kim, H. Ohmagari, A. Saso, N. Tamaoki, *M. Hasegawa, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **12**, 46390–46396 (2020).
26. "Selective Mechanochemical Monoarylation of Unbiased Dibromoarenes by in Situ Crystallization" T. Seo, K. Kubota, *H. Ito, *J. Am. Chem. Soc.* **142**, 9884–9889 (2020). (**JACS spotlight, Cover**)

27. "Direct observation of ligand migration within human hemoglobin at work" *N. Shibayama, A. Sato-Tomita, M. Ohki, K. Ichiyangi, S.-Y. Park, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **117**, 4741–4748 (2020).
28. "Photoluminescent Ferroelastic Molecular Crystals" *T. Seki, C. Feng, K. Kashiyama, S. Sakamoto, Y. Takasaki, T. Sasaki, S. Takamizawa, *H. Ito. *Angew. Chem. Int. Ed.* **59**, 8839–8843 (2020). (領域内共同研究)
29. "Aurophilicity-mediated Construction of Emissive Porous Molecular Crystals as Versatile Hosts for Liquid and Solid Guests" *T. Seki, K. Ida, S. Aono, S. Sakaki, *H. Ito, *Chem. Eur. J.* **26**, 735–744 (2020). (領域内共同研究)
30. "Isomeric difference in the crystalline-state chemiluminescence property of an adamantylidene-adamantane 1,2-dioxetane with a phthahlimide chromophore" C. Matsushashi, T. Ueno, H. Uekusa, A. Sato-Tomita, K. Ichiyangi, S. Maki, *T. Hirano, *Chem. Commun.*, **56**, 3369–3372 (2020). **(Back Cover)** (領域内共同研究)
31. "Solid-State Radical C-H Trifluoromethylation Reactions Using Ball Milling and Piezoelectric Materials" Y. Pang, J. W. Lee, *K. Kubota, *H. Ito. *Angew. Chem. Int. Ed.* **59**, 22570–22576 (2020).
32. "Hydrogels as Dynamic Memory with Forgetting Ability" C. Yu, H. Guo, *K. Cui, X. Li, Y. N. Ye, T. Kurokawa, *J. P. Gong, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **117**(32), 18962–18968 (2020).
33. "Redox Reactions of Small Organic Molecules Using Ball Milling and Piezoelectric Materials" *K. Kubota, Y. Pang, A. Miura, *H. Ito, *Science* **366**, 1500–1504 (2019).
34. "Olefin-accelerated solid-state C–N cross-coupling reactions using mechanochemistry" K. Kubota, T. Seo, K. Koide, Y. Hasegawa, *H. Ito, *Nat. Commun.*, **10**, 111 (2019). (領域内共同研究)
35. "Chiral Supramolecular Nanoarchitectures from Macroscopic Mechanical Rotations: Effects on Enantioselective Aggregation Behavior of Phthalocyanines" M. Kuroha, S. Nambu, S. Hattori, Y. Kitagawa, K. Niimura, Y. Mizuno, F. Hamba, *K. Ishii, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **58**, 18454–18459 (2019).
36. "Electrochemically Triggered Upconverted Luminescence for Light-Emitting Devices" H. Minmi, T. Ichikawa, K. Nakamura, *N. Kobayashi, *Chem. Commun.*, **55**, 12611–12614 (2019). **(Back Cover)**
37. "Shape Rememorization of an Organosuperelastic Crystal via Superelasticity-Ferroelasticity Interconversion" S. Sakamoto, T. Sasaki, A. Sato-Tomita, *S. Takamizawa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **58**, 13722–13726 (2019). (領域内共同研究)
38. "Versatile ferroelastic deformability in an organic single crystal by twinning about a molecular zone axis" E. R. Engel, *S. Takamizawa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **57**, 11888–11892 (2018). **(Cover Picture)**
39. "In vivo fluorescence bioimaging of ascorbic acid in mice: Development of an efficient probe consisting of phthalocyanine, TEMPO, and albumin" T. Yokoi, T. Otani, *K. Ishii, *Sci. Rep.*, **8**, 1560 (2018).

40. "Self-organization into ferroelectric and antiferroelectric crystals via the interplay between particle shape and dipolar interaction" *K. Takae, *H. Tanaka, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **115**, 9917–9922 (2018).
41. "Mechanical-Stimulation-Triggered and Solvent-Vapor-Induced Reverse Single-Crystal-to-Single-Crystal Phase Transitions with Alterations of the Luminescence Color" J. Mingoo, T. Sumitani, H. Sato, T. Seki, *H. Ito, *J. Am. Chem. Soc.*, **140**, 2875–2879 (2018).
42. "Superplasticity in an organic crystal" *S. Takamizawa, Y. Takasaki, T. Sasaki, N. Ozaki, *Nat. Commun.*, **9**, 3984 (2018).
43. "Versatile ferroelastic deformability in an organic single crystal by twinning about a molecular zone axis" E. R. Engel, *S. Takamizawa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **57**, 11888–11892 (2018). **(Cover Picture)**
44. "Aggregation-Induced Emission Enhancement from Disilane-Bridged Donor-Acceptor-Donor Luminogens Based on the Triarylamine Functionality" T. Usuki, M. Shimada, *Y. Yamanoi, T. Ohto, H. Tada, H. Kasai, E. Nishibori, *H. Nishihara, *ACS Appl. Mater. Inter.*, **10**, 12164–12172 (2018). (領域内共同研究)
45. "Soft Crystal Force Field for Reproducing the Crystal Structures of Aryl Gold Isocyanide Complexes" N. Nakayama, S. Obata, *H. Goto, T. Seki, H. Ito, *J. Comput. Chem., Jpn.*, **17**, 155–157 (2018). (領域内共同研究)
46. "Phosphorescence Control Mediated by Molecular Rotation and Auophilic Interactions in Amphidynamic Crystals of 1,4-Bis[tri-(p-fluorophenyl)phosphane-gold(I)-ethynyl]benzene" M. Jin, S. Chung, T. Seki, *H. Ito, *M. A. Garcia-Garibay, *J. Am. Chem. Soc.*, **139**, 18115–18121 (2017). (国際共同研究)
47. "Multifunctional Octamethyltetrasila[2.2]cyclophanes: Conformational Variations, Circularly Polarized Luminescence, and Organic Electroluminescence" M. Shimada, *Y. Yamanoi, T. Ohto, S. Pham, R. Yamada, H. Tada, K. Omoto, S. Tashiro, M. Shionoya, M. Hattori, K. Jimura, S. Hayashi, H. Koike, M. Iwamura, K. Nozaki, *H. Nishihara, *J. Am. Chem. Soc.*, **139**, 11214–11221 (2017). (領域内共同研究)
48. "Ferroelasticity in an organic crystal: a macroscopic and molecular level study" H. S. Mir, Y. Takasaki, R. E. Engel, *S. Takamizawa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **56**, 15882–15885 (2017). **(VIP paper, Inside Cover)**

学会発表（国際学会における招待講演、基調講演（400件）以下に代表例を記載

1. M. Kato, "Photofunctional Soft Crystals Based on Platinum(II) Complexes", 25th International Conference on the Chemistry of the Organic Solid State (ICCOSS XXV), Plenary IV, 2022.7.3-8, Ohrid, Macedonia.

2. H. Ito, "Mechanochemical synthesis for organic materials", Core to Core meeting: Design, synthesis and application of next-generation organic semiconductors, Imperial College London, Invited, 2022.9.16, London.
3. K. Ishii, "Chiroptical Properties of Chiral Porphyrin Aggregates", International CREST-CPL Conference (ICCC) 2022, Invited, 2022.3. 3-4, Awaji, Japan.
4. M. Kato, "Luminescent Soft Crystals that Exhibit Color Changes in Response to Vapor", 11th Asian Photochemistry Conference (APC 2021), Invited (MoC2-02-3), 2021.11.1-4 online.
5. K. Ishii, "Meso/Microscopic Single Particle Analyses of Vapochromic Solid-State Crystallization in [Pt(CN)₂(H₂dcby)]", The 3rd International Symposium on Soft Crystals, Invited, 2021.12.11-15, Hawaii, USA.
6. M. Kato, "Soft Crystals: Flexible Response Systems with High Structural Order", 16th Conference of the Asian Crystallographic Association (AsCA 2019), Keynote Address 2 (SG-ASCA 1205), 2019.12.17-20, Singapore.
7. H. Ito, "Mechanical Response of Gold(I) Complexes", The 6.5th Crystal Engineering and Emerging Materials Workshop of Ontario and Quebec (CEMWOQ-6.5), 2020.5.30, 31, Online.
8. M. Kato, "Soft Crystals: Science and Photofunctions of Flexible Response Systems with High Structural Order", 7th Asian Conference on Coordination Chemistry 2019 (ACCC 2019), Plenary Lecture PL-1, 2019.10.15-18, Kuala Lumpur, Malaysia.
9. H. Ito, "Discovery and Design of Gold(I) Isocyanide Complexes with Mechanical Response Properties", 7th Asian Conference on Coordination Chemistry (ACCC7), invited, 2019.10.15-18, Kuala Lumpur, Malaysia.
10. M. Kato, "Construction and Color Control of Highly Luminescent Platinum(II) Complexes Bearing N-heterocyclic Carbenes", The 23rd International Symposium on the Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds (ISPPCC 2019), Keynote Lecture KL-6, 2019.7.14-19, Hong Kong.

図書

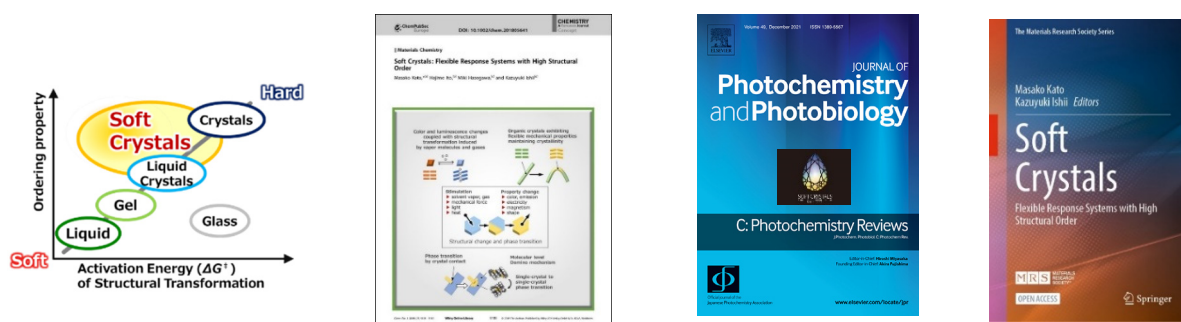
1. "Soft Crystals, Flexible Response Systems with High Structural Order", M. Kato, K. Ishii eds., MRS series, Springer (2023). 273 pages.
2. 「ソフトクリスタル」吉田将己、加藤昌子、化学の要点シリーズ、共立出版、印刷中 (2023).

その他

1. 領域ビデオ（日本語版、英語版）の制作(2021.12)、You Tube にて公開。
日本語版: <https://www.youtube.com/watch?v=1eOmNQyCzPY&t=12s>
英語版: <https://www.youtube.com/watch?v=LXE3LeAk3N0>
2. 企業向けデジタルパンフレットの公開 (2021.6)
https://www.k-ishiiab.iis.u-tokyo.ac.jp/digitalbook_softcrystal/html5.html#page=1

研究成果

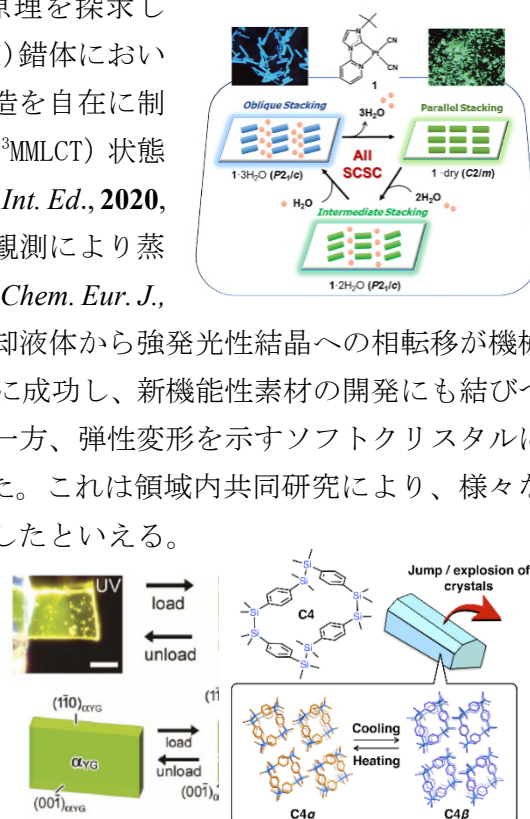
「ソフトクリスタル」という新しい概念をコンセプト論文として世界に発信した（加藤、伊藤、石井、長谷川美 *Chemistry A European Journal*, 2019）。本論文の引用数は、令和5年6月時点で180回を上回った。また、最終年度には、ソフトクリスタルの成果を関連研究とともにレビュー論文にまとめ、2022年1月に、光化学分野の代表的なレビュー誌 *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Review* 誌の特集号（Special Issue on Soft Crystals）として刊行した。また、領域研究の成果をまとめた本「Soft Crystals, Flexible Response Systems with High Structural Order」を The Material Research Society Series（MRS）の学術書として Springer より 2023年3月に刊行した。冊子体とともに、オープンアクセスの e-book も公開している。



以下、研究項目ごとの成果の概要をまとめ、総括する。

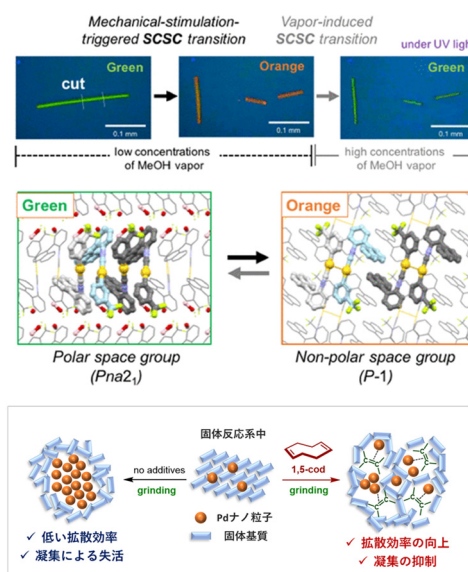
研究項目 A01 ソフトクリスタルの形態開拓では、金属間相互作用や有機分子間相互作用、水素結合等を巧みに織り込むことにより、構成分子の形態を制御して様々な刺激に応答するソフトクリスタルの創製と物性解明及び現象の原理を探究した。金属間相互作用を利用した集積発光性白金(II)錯体においては、N-ヘテロ環状カルベン錯体を用いて集積構造を自在に制御することに成功し、金属-金属-配位子電荷移動 (³MMLCT) 状態由来の青色強発光を初めて実現した (*Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020, 59, 18723.)。また、単結晶-単結晶相転移の *in situ* 観測により蒸気応答性（ベイポクロミズム）の原理を解明した (*Chem. Eur. J.*, 2022, 28, e202200703.)。また、非発光性の過冷却液体から強発光性結晶への相転移が機械的刺激で誘起される刺激応答性白金(II)錯体の開発に成功し、新機能性素材の開発にも結びつく成果を得た (*Adv. Opt. Mater.*, 2022, 2102614.)。一方、弾性変形を示すソフトクリスタルに関しては、本領域研究期間中に各段の進展を遂げた。これは領域内共同研究により、様々な結晶について力学特性を調べあげたことが功を奏したといえる。

その結果、有機超弾性結晶において、初めて発光色の変化を示す系の実現と原理解明に成功した (*Nature Commun.*, 2020, 11, 1824.)。また、有機超弾性結晶の発見者である高見澤は、そのほかにも「有機超塑性」 (*Nature Commun.*, 2018, 9, 3984.)、

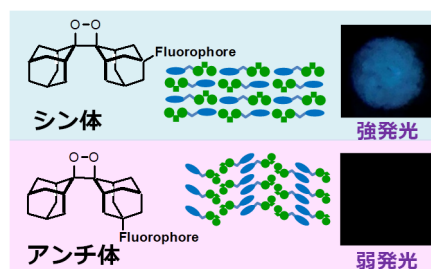


「有機強弾性」 (*Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 15882; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 4340.) 等を見出し、新たな物性測定法開発や計算手法の開発も行うことで原理の解明に成功している (*Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, *57*, 11888.)。さらに、ケイ素-ケイ素結合の特性を利用した外部応答性ソフトクリスタルの開発でも多くの成果を挙げた。特に、結晶状態で強い青緑色の蛍光を示すジシラン架橋型シクロファン類では、光機能や結晶相転移に基づくサーモサリエント現象が見出された (*J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 11214; *ibid.*, **2020**, *142*, 12651.) また、D-A-D 型分子結晶において新規機構によるメカノフルオロクロミズムを見出し (*Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, *60*, 22871.)、構造と物性が連動するソフトクリスタルを創製した。

研究項目 A02 ソフトクリスタルの構造開拓の目的は、ソフトクリスタルの生成機構と相転移機構を解明し、それらに基づいた構造を開拓することにある。時間分解X線構造解析や理論計算によりソフトクリスタルの相転移過程を追跡する研究者も連携してソフトクリスタルの構造開拓に成果を挙げた。金(I)錯体を用いて、「分子ドミノ型相転移」、「外部刺激によりジャンプする結晶」のバリエーションを数多く開発し、それらの性質を詳細に分析することで、現象の基礎原理解明と一般化の達成、及び材料デザイン手法の開発を行った。中でも、金イソシアニド錯体誘導体を用いた可逆的分子ドミノ型相転移の発見 (*J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, *140*, 2875.)、分子内回転運動をもつアンフィダイナミック

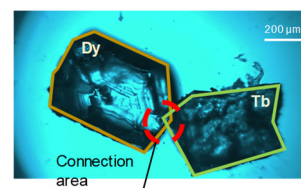
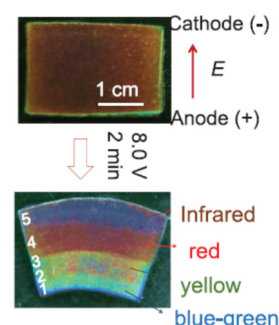
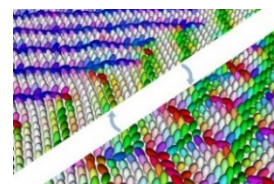
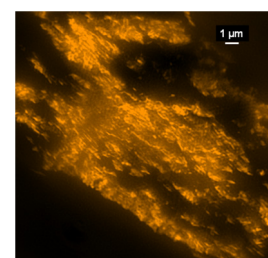


結晶 (*Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, *58*, 18003; *J. Am. Chem. Soc.*, **2021**, *143*, 1144.)、強弾性を示す発光性有機金属結晶 (*Angew. Chem., Int. Ed.*, **2020**, *59*, 8839.) の発見は特筆される。さらに、結晶内で分子が比較的容易に「動く」という着想を基に、メカノケミカル有機合成 (*Nature Commun.* **2019**, *10*, 111; *Science*, **2019**, *366*, 1500.) を発展させた。一方で、結晶への外部刺激付与で発光反応を開始する「ソフトクリスタル化学発光系」の創製をめざした。安定性が高く結晶化に適した 1,2-ジオキセタン誘導体とそれに 1~2 個の蛍光団を連結させた分子群の結晶を用いて、加熱による結晶内化学発光とその反応追跡に成功した (*Chem. Commun.*, **2020**, *56*, 3369.)。また、ソフトクリスタルが示す様々な新奇現象を理論的に解析するために、金属錯体を扱える結晶ポテンシャルを開発するとともに、金属錯体の結晶多形探索を活用し、相転移現象のメカニズム解析を行うことで領域研究に大きく貢献した。外部ストレス印加下での結晶構造を最適化するシミュレーターを開発し、配座空間探索プログラム CONFLEX-9 に実装を進めている (Conflex Corporation, 2022, Tokyo)。



研究項目 A03 ソフトクリスタルの機能物性開拓では、高分子材料・ゲル等のソフトな機能性材料や無機材料との複合化、電子・光デバイスとの融合等を行うことで、既存の材料では達成できないソフトクリスタルの物性・機能を開拓することを目指し、様々な系で物性を解

明し、機能化への指針を示した。代表的な成果として、マクロな機械的回転刺激によるキラル集合構造制御を達成し (*Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, 58, 18454.)、ソフトクリスタル準安定状態の創製技術を開発した。また、本領域研究で設置した構造化照明顕微鏡と共焦点レーザー顕微鏡を用いて、単一粒子のメゾ/マイクロ固体結晶化プロセスについて超解像顕微鏡観察を行い、ベイポクロミズムの三次元的時間変化の解明に成功した (*J. Phys. Chem. C*, **2021**, 125, 21055.)。また、理論計算により「モデル化による相転移の原理解明」 (*Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2018**, 115, 9917. *ibid.*, **2022**, 119, e2118492119.) にも成功した。一方、系統的なランタニド錯体を結晶化することで、構造パラメータを基盤として、ランタニド錯体の結晶ポテンシャルを決定することに成功した (*Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2021**, 94, 2973.)。さらに、構造秩序の低いと一般に見なされるゲルにおいても、ソフトクリスタルの拡張ともいえるソフトフォトニックゲルを創製した。すなわち、収縮過程で過渡的な相分離形成を示すゲルを発見し、動的記憶能を有するハイドロゲル (*Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **2020**, 117, 18962.)、電気で駆動するソフトフォトニックゲル (*Adv. Optical Mater.* **2021**, 9, 2002198.) などの様々な機能性材料を開発するとともに、ソフトクリスタル概念の拡張性を提案し、ソフトマター機能をソフトクリスタルに取り込むことに成功した。また、ソフトクリスタル機能の電子デバイスへの応用に向けて、電子機能素子開発を行った。DNA/Ru(bpy)₃²⁺複合膜において、DNA と相互作用した[Ru(bpy)₃]²⁺が高さ数μm・直径数十μm程度の大きさで凝集して特異的なメゾスコピック構造を形成し、超高速の電気二重層充電と電気化学発光応答を可能にすることを見出した (*Sci. Rep.*, **2017**, 7, 8525.)。その他、七配位型二核 Tb(III)錯体から八配位型 Tb(III)配位高分子への変形を利用し、2つの異なる結晶の連結に成功し、この方法で連結した結晶間で光エネルギーを伝達できることを実証した (*Nature Commun.* **2022**, 13:3660)。有機超弾性結晶において、マイクロスケールの光熱温度波分析を使用して応力誘起相転移中の熱拡散率を測定し、14%の熱拡散率変化が見出された (*Appl. Phys. Lett.*, **2021**, 119, 251902.)。



領域全体の総括として、上記のような領域研究成果の蓄積に基づいて、ソフトクリスタルの特徴を様々なキーワードと関連づけてまとめることで体系化した。また、ソフトクリスタルの現象 (ベイポクロミズム、メカノクロミズム、超弾性等) を、外部刺激 (力・蒸気分子・熱・光)、状態 (結晶・アモルファスなど)、形状変化の有無、柔軟性の大小などの観点からも体系づけた。一方、ハードクリスタルやソフトマターとの比較、構造変化と熱力学的エネルギー、結晶多形現象、液晶や柔粘性結晶との比較、分子性結晶の機械的な柔らかさの考察に基づき、ソフトクリスタルは、安定な結晶でありながら、特定の低強度の刺激存在下では構造変化の活性化エネルギー (ΔG^\ddagger) が小さくなり構造変化を起こすことができる結晶と明確に定義することができた。