

科学研究費助成事業「新学術領域研究（研究領域提案型）」 研究概要
〔令和4年度事後評価用〕

令和4年6月30日現在

機関番号 : 34504
領域設定期間 : 平成29年度～令和3年度
領域番号 : 2903
研究領域名 (和文) 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
研究領域名 (英文) Soft Crystals: Science and Photofunctions of Flexible Response Systems with High Order
領域代表者 加藤 昌子 (KATO Masako) 関西学院大学・生命環境学部・教授 研究者番号 : 80214401
交付決定額 (領域設定期間全体) : (直接経費) 1,026,400,000 円

研究成果の概要

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行った。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・新反応の開拓や物性解明が飛躍的に進展した。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。

研究分野：錯体化学、光科学、有機結晶学、物質材料科学

キーワード：ソフトクリスタル、光機能、結晶構造、相転移、発光、刺激応答、クロミズム

1. 研究開始当初の背景

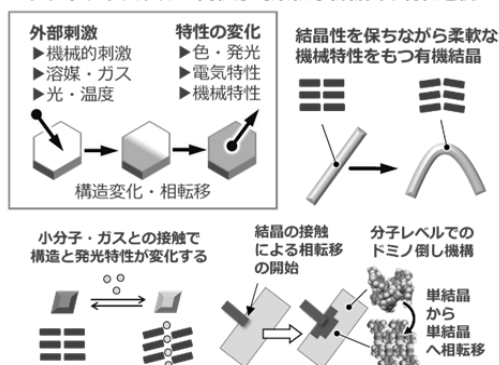
規則正しい結晶構造・周期構造を維持したまま、外部刺激によってその構造や特性が劇的に変化し、独特の性質や光機能を示すという特徴をもつ物質群『ソフトクリスタル』が、光をプローブとした研究により相次いで発見され、世界的に注目を集めている。しかし、それらの発見は、セレンディピティやスクリーニングに頼っている状況であった。研究の鍵となる分子性結晶（金属錯体や有機化合物等）の生成機構と転移現象の学理は未解明であり、近年の分子科学技術における最も挑戦的な課題の一つである。これを解明できれば、ソフトクリスタルの準安定状態・周期構造を目的に合わせて制御することで、これまでの『結晶』ベースでは到達不可能な機能性材料を自由に創造できる。そのためには、複数の既存分野にまたがる研究者集団を結集し、学理解明・機能開拓を目指す新たな学術領域を確立することが必要である。そこで、既存の学問分野の枠に収まらない新たな融合的学術領域の創成を目指して研究活動を開始した。



2. 研究の目的

『ソフトクリスタル』は、高秩序で安定な結晶でありながら、構成単位である分子にゆらぎがあり、特定の弱い刺激によって構造変化しやすいという特徴を持つ（右図）。前述の背景のもと、日本がソフトクリスタル研究で国際的優位性を有することを踏まえ、複数の既存分野にまたがる研究者集団を結集し、新たな学術領域を早期に立ち上げることは高い意義を持つ。これにより、革新的・独創的な日本発の“ソフトクリスタルを基盤としたものづくり”に関する格段の発展が期待できる。以上を踏まえ、本新学術領域では、ソフトクリスタルにおけるマクロな低刺激とナノ構造変化を繋ぐ学理を解明し、『ソフトクリスタル』の学術の構築を目指した。また、これまでに培われてきたナノテクノロジーを積極的かつ有効に利用しつつも、全く新しい機能性素材の開発指針を得ることで、高秩序で柔軟なナノアーキテクチャーをベースにした新領域を開拓することを目的とした。

▶ソフトクリスタル：高秩序で柔軟な新物質の特徴と例



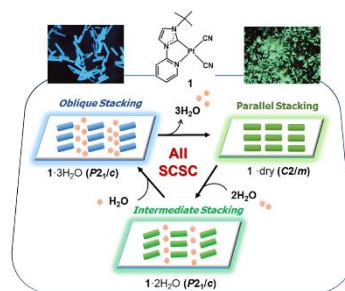
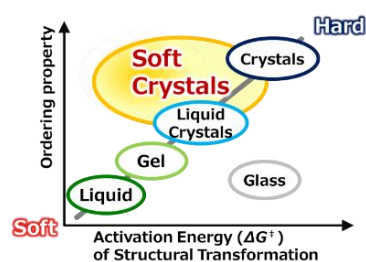
3. 研究の方法

本研究領域を円滑に推進するために、A01 形態開拓、A02 構造開拓、A03 物性・機能開拓の3班構成とした。各班では研究活動が円滑に推進できるように、計画研究および公募研究の研究者が連携して、①物質創製、②物性測定・解析、③複合化、④融合研究の観点から戦略的に取り組んだ。一方で、班間の垣根がなく効果的な共同研究が推進されるような様々な活動を総括班が主導して行った。具体的には、(1)研究の進捗を報告する領域全体会議（8回）、(2)学理構築への明確な道筋を作ることや共同研究体制を強化することを目的とした物性解明研究グループ会議（6回）、(3)領域内共同研究の促進を目的とした共同研究推進会議（8回）を開催し、連携の強化と共同研究の活発化を積極的に行った。共同研究推進会議では、発表の際に、共同研究を促進する項目（提供できるサンプル、行ってほしい測定、提供できる測定、測定したいサンプル、提供できる技術）、共同研究の進捗状況も含めることで共同研究の進展を促進した。一方、領域研究が総花的の研究とならないように、物性解明研究グループ会議においては特に、学理解明のための「選択と集中」、機能創出に向けた「様々な系で機能を探索」という領域としてのコンセプトと研究の方向性を共有しながら議論を深めた。さらに、若手研究者の自主的な活動、ソフトクリスタル若手会（インキュベーションミーティング）を支援し、理論計算スキルアップや研究議論を通じて若手研究者の研究力向上を図った。

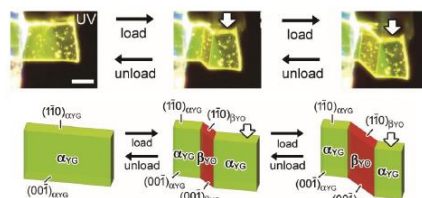
4. 研究の成果

『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¹、石井、長谷川² *Chemistry A European Journal*, 2019）。本論文の引用数は、令和4年5月時点で160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（インパクトファクター13）の特集号として刊行した。

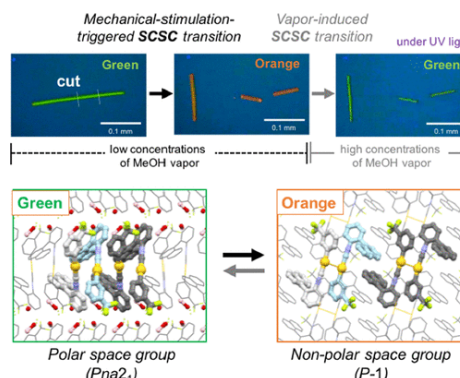
(1) 研究項目 A01 ソフトクリスタルの形態開拓では、金属間相互作用や有機分子間相互作用、水素結合等を巧みに織り込むことにより、構成分子の形態を制御して様々な刺激に応答するソフトクリスタルの創製と物性解明及び現象の原理を探索した。金属間相互作用を利用した集積発光性白金(II)錯体においては、N-ヘテロ環状カルベン錯体を用いて集積構造を自在に制御することに成功し、金属-金属-配位子電荷移動(³MMLCT)状態由来の青色強発光を初めて実現した (*Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020, 59, 18723.)。また、単結晶-単結晶相転移の *in situ* 観測により蒸気応答性（ベイポクロミズム）の原理を解明した (*Chem. Eur. J.*, 2022, 28, e202200703.右図)。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



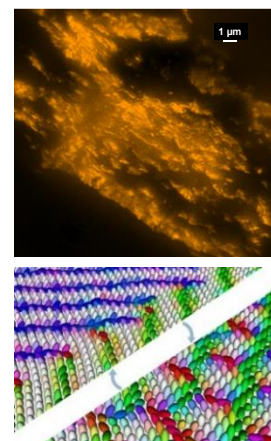
される刺激応答性白金(II)錯体の開発に成功し、新機能性素材の開発にも結びつく成果を得た (*Adv. Opt. Mater.*, **2022**, 2102614.)。一方、弾性変形を示すソフトクリスタルに関しては、本領域研究期間中に各段の進展を遂げた。これは領域内共同研究により、様々な結晶について力学特性を調べあげたことが功を奏したといえる。その結果、有機超弾性結晶において、初めて発光色の変化を示す系の実現と原理解明に成功した (*Nature Commun.*, **2020**, 11, 1824.右図)。また、有機超弾性結晶の発見者である高見澤は、そのほかにも「有機超塑性」 (*Nature 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。



(2) 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.右図)、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)。

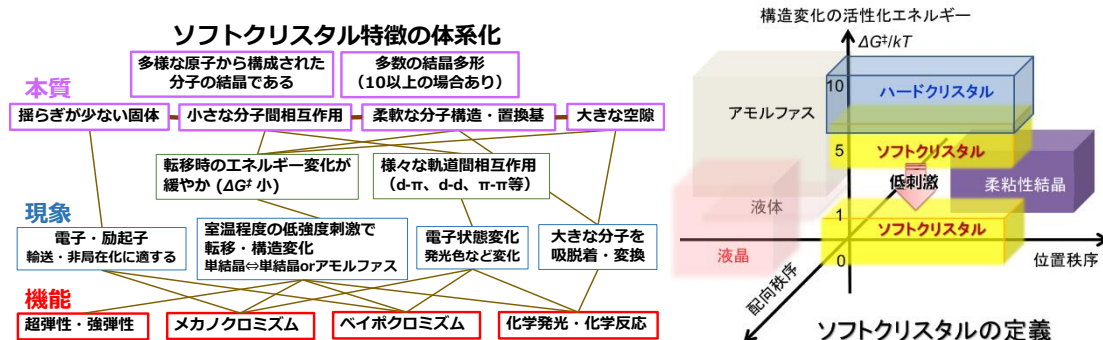


(3) 研究項目 A03 ソフトクリスタルの機能物性開拓では、高分子材料・ゲル等のソフトな機能性材料や無機材料との複合化、電子・光デバイスとの融合等を行うことで、既存の材料では達成できないソフトクリスタルの物性・機能を開拓することを目指し、様々な系で物性を解明し、機能化への指針を示した。代表的な成果として、マクロな機械的回転刺激によるキラル集合構造制御を達成し (*Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, 58, 18454.)、ソフトクリスタル準安定状態の創製技術を開発した。また、本領域研究で設置した構造化照明顕微鏡と共焦点レーザー顕微鏡を用いて、単一粒子のメゾ/マ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.右図上)。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. 右図下)」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リ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リックゲル (*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ソ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**, in press)。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.)。

(4) **ソフトクリスタルの体系化と定義の明確化**。上記のような領域研究成果の蓄積により、ソフトクリスタルの特徴として挙げられてきた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 (下図左)。また、ソフトクリスタルの現象 (バイポクロミズム、メカノクロミズム等) 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した (下図右)。



5. 主な発表論文等 (受賞等を含む)

(1) **発表論文 (全 718 報) 内、領域内共同研究 (紫色で表示) 86 報**

コンセプト論文発表

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). (A02-01 伊藤、A03-01 石井、A03-02 長谷川)

光化学分野の代表的レビュー誌 (IF13) 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, ed. M. Kato, K. Ishii, V. W.-W. Yam, R. Katoh, H. Miyasaka, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.*, **51** (2022); Articles 100476-100486. (領域内共同事業)

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 (A01 公募 植草, A02 計画 後藤, A03 公募 長谷川) *Nat. Commun. in press* (2022).

2. "Thermo- and Mechano-triggered Luminescence ON/OFF Switching by Supercooled Liquid/Crystal Transition of Platinum(II) Complex Thin Films", *M. Yoshida, V. Säsk, 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)

3. "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).

4. "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. Yamano, *Angew. Chem. Int. Ed.* **60**, 22871-22878 (2021). (A01 計画 山野井, A02 公募 伊藤)

5. "Meso-/Microscopic Single Particle Analyses of Vapochromic Solid State Crystallization in [Pt(CN)₂(H₂dcbpy)]", *K. Ishii, S. Takanohashi, M. Karasawa, K. Enomoto, Y. Shigeta, *M. Kato, *J. Phys. Chem. C*, **125**, 21055–21061 (2021). (Supplementary Cover) (A01 加藤, A03 石井)
6. "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).
7. "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.*, 2002198 (2021). (A01 公募 楽, A03 計画 グン)
8. "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).
9. "A superelastochromic crystal" *T. Mutai, T. Sasaki, S. Sakamoto, I. Yoshikawa, H. Houjou, *S. Takamizawa, *Nat. Commun.* **11**, 1824 (2020). (Editor's Highlights) (A01 分担 務台, A01 計画 高見澤)
10. "A Multidirectional Superelastic Organic Crystal by Versatile Ferroelastic Manipulation" T. Sasaki, S. Sakamoto, Y. Takasaki, *S. Takamizawa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **59**, 4340–4343 (2020).
11. "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). (A02 計画 伊藤, A02 計画 後藤, A02 公募 西堀, A03 計画 小林)
12. "Photoluminescent Ferroelastic Molecular Crystals" *T. Seki, C. Feng, K. Kashiya, S. Sakamoto, Y. Takasaki, T. Sasaki, S. Takamizawa, *H. Ito, *Angew. Chem. Int. Ed.* **59**, 8839-8843 (2020). (A02 計画 伊藤, A01 計画 高見澤)
13. "Isomeric difference in the crystalline-state chemiluminescence property of an adamantylidene-adamantane 1,2-dioxetane with a phthalimide chromophore" C. Matsushashi, T. Ueno, H. Uekusa, A. Sato-Tomita, K. Ichiyangi, S. Maki, *T. Hirano, *Chem. Commun.*, **56**, 3369-3372 (2020). (Back Cover) (A02 計画 平野, A02 計画 佐藤, A01 公募 植草)
14. "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).
15. "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).
16. "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).
17. "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). (A02 計画 伊藤, A03 公募 長谷川)
18. "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).
19. "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).
20. "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).
21. "Superplasticity in an organic crystal" *S. Takamizawa, Y. Takasaki, T. Sasaki, N. Ozaki, *Nat. Commun.*, **9**, 3984 (2018).
22. "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)
23. "Multifunctional Octamethyltetrasilol[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). (A01 計画 山野井, A01 公募 田代, A03 公募 岩村)

(2) 受賞 (130 件)

1. 龔劍萍 (A03 計画) 第 74 回日本化学会賞 (2022. 3)
2. 生越友樹 (A01 公募) 第 17 回 (令和 2 (2020) 年度) 日本学術振興会賞 (2021. 1)
3. 加藤昌子 (A01 計画) 令和 2 年度 錯体化学会賞 (2020. 9)
4. 加藤昌子 (A01 計画) 令和 2 年度 科学技術分野の文部科学大臣表彰 科学技術賞 (2020. 4)
5. 小林範久 (A03 計画) 日本画像学会 学会賞 (第 22 回) (2020. 6)
6. 杉安和憲 (A02 公募) 2019 年度 高分子学会学術賞 (2020)
7. 龔劍萍 (A03 計画) 平成 31 年度 科学技術分野の文部科学大臣表彰 科学技術賞 (2019. 4)

(3) ホームページ等

1. 2017 年 9 月に HP (<https://www.softcrystal.org/>) 開設、ニュース・トピックス等を随時配信
2. ニュースレター No.1~18 を上記 HP ページに掲載 (別途冊子体も発行)
3. YouTube にてソフトクリスタルの研究紹介ビデオを公開
日本語版 : <https://www.youtube.com/watch?v=1eOmNQyCzPY&t=12s>
英語版 : <https://www.youtube.com/watch?v=LXE3LeAk3N0>

