

令和 5 年 5 月 25 日現在

機関番号：10101

研究種目：若手研究

研究期間：2021～2022

課題番号：21K14637

研究課題名(和文) NHC 金属錯体を基軸とした新規アンフィダイナミック結晶群の創成と発光機能の開発

研究課題名(英文) Development of a novel luminescent amphidynamic crystals based on NHC metal complexes

研究代表者

陳 旻究 (Jin, Mingoo)

北海道大学・化学反応創成研究拠点・准教授

研究者番号：90827396

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、高高いNHC配位子に銅(I)および金(I)が配位した錯体を回転部位の周辺に導入し、新規な発光性結晶分子ローターを開発した(J. Am. Chem. Soc. 2021, 143, 1143)。この錯体は、NHC配位子と回転部位で働く立体効果および金属錯体を持つ電子的效果により分子回転が合理的にデザインできる。また、この回転挙動が固体発光の強度を精密に変化させることが明らかとなった。また、形の異なる回転部位を複数導入することにも成功し、それらが固体内で互いに連動運動を示すことを見出した(Eur. J. Org. Chem. 2023, 26, e202201468.)。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で得られた成果として、従来の分子結晶では困難であった、分子の回転運動を固体内で合理的にデザインできることが挙げられる。また、その回転挙動が、固体発光をデザインするのにも深く関与している点から、今後の新しい発光性センサー材料への応用が期待できる。

研究成果の概要(英文)：In this study, we developed a novel luminescent crystalline molecular rotor by introducing copper(I) and gold(I) complexes possessing bulky NHC ligands around the rotational sites and (J. Am. Chem. Soc. 2021, 143, 1143). The molecular rotation of this complex can be rationally designed due to the steric effects exerted by the NHC ligands and the electronic effects of the metal complexes. Furthermore, it was revealed that this rotational behavior precisely modulates the intensity of solid-state luminescence. Additionally, we successfully introduced multiple rotational sites with different shapes and discovered their concerted motion within the solid state (Eur. J. Org. Chem. 2023, 26, e202201468).

研究分野：Crystal engineering with solid state functions

キーワード：Crystalline materials molecular rotors NHC metal complex Photofunction in polymer

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

分子結晶の物性は結晶中の分子配列やコンフォメーションに大きく依存する。最近、アンフィダイナミック結晶が示す「固体中の分子回転」を利用したガス吸着・脱着、伝導性、力学特性などの固体物性を制御する例が報告されている (review: *CrystEngComm*. **2018**, *20*, 5872.)。申請者らは、固体発光性(リン光)が分子回転により制御される世界初の発光性アンフィダイナミック結晶を見出した (**Jin, M.** et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 18115. *ACIE*. **2019**, *58*, 18003.)。しかし、既存のアンフィダイナミック結晶では、その回転運動や固体物性が結晶構造に依存する場合が多く、その性質を合理的に設計・制御することは未だ困難である。

2. 研究の目的

本研究では、錯体触媒として広く知見が蓄積されている NHC 金属錯体の立体・電子的効果を系統的にチューニングし、固体中における分子回転を合理的に制御できる指針を確立し、アンフィダイナミック結晶における新規なプラットフォームの構築を行う。NHC 金属錯体を持つ豊富な化合物ライブラリーを用いて、固体中における分子回転の多様化・精密制御とその固体発光における幅広い波長範囲(可視光～赤外光)の発現を行う。

3. 研究の方法

申請者らが見出した NHC 金属錯体では、その回転部位と NHC 配位子の間で働く立体反発により回転運動における遷移状態(TS)が不安定化し、遷移金属の d 軌道から回転部位の π^* 軌道へ働く π -backdonation により TS が安定化する。本研究では、立体反発および π -backdonation の強さに大きく関与する NHC 配位子の部分骨格を系統的にチューニングすることで回転運動における TS を合理的に制御することを試みた。また、回転部位の隣に導入されている金属の多様化を行い、回転運動の TS を制御するに鍵となる支配因子の組み合わせを膨大に増やすことを行なった。さらに、得られた全ての結晶ローターに対し、その固体発光特性も調査し、回転部位とその発光特性の間に相関があるかを調査した。

4. 研究成果

本研究期間において、嵩高い NHC 配位子で回転部位を包み込んだ手法をベースに、種々の新しい結晶性分子ローターを開発することに成功した(*J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 1144-1153)。また、その固体発光性が分子回転によりその強度が変化することを見出し、分子回転が抑制されると発光が強くなることがわかった。さらに、この手法を用いて分子構造の異なる複数の回転部位を導入することにも成功し、興味深いことに結晶内でこれらの回転部位は互いに連動した回転挙動を示すことを見出した(*Eur. J. Org. Chem.* **2023**, e202201468)。

一方、種々の新しい結晶性分子ローターの開発を行う過程で、固体発光性や電子環境のデザインを目的とした新規な分子結晶の開発にも成功している。一つは、NHC 配位子を有するカチオン性銅(I)錯体が結晶中でラセン高分子構造を形成し、その folding 様式がアニオンの形により調

整され、それに伴い発光特性も変化する (*Inorg. Chem.* **2022**, *61*, 3.)。また、NHC 金(I)錯体にあるアリール基を導入することで、さまざまなハロゲンドナー分子と共結晶を形成できることを見出し、これらの結晶を用いて初めて金(I)…ハロゲン結合の構造・電子的効果を調べることに成功した (*Chem. Sci.* **2023**, *14*, 4485)。さらに、ヘキサアリールベンゼンと TCNQ を共結晶化させると、電子 donor 部位と acceptor 部位が層ごとに分離された電荷移動型結晶を形成することを見出している (*CrystEngComm*, **2021**, *23*, 5564)。その他にも、高分子環境で発生するメカノラジカルを活用した新しい発光機能の開発にも成功しており、論文として投稿した (*J. Am. Chem. Soc.*, **2023**, *145*, 7376.; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, *133*, 16139.)。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計9件（うち査読付論文 9件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Zheng Yong, Jiang Julong, Jin Mingoo, Miura Daiyo, Lu Fei Xue, Kubota Koji, Nakajima Tasuku, Maeda Satoshi, Ito Hajime, Gong Jian Ping	4. 巻 145
2. 論文標題 In Situ and Real-Time Visualization of Mechanochemical Damage in Double-Network Hydrogels by Prefluorescent Probe via Oxygen-Relayed Radical Trapping	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 7376 ~ 7389
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.2c13764	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Jin Mingoo, Matsuura Satsuki, Yamamoto Hikaru, Mizuno Motohiro, Ito Hajime	4. 巻 -
2. 論文標題 Multidynamic Crystalline Molecular Rotors Comprising an N Heterocyclic Carbene Binuclear Au(I) Complex Bearing Multiple Rotators	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 European Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ejoc.202201468	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Mikherdov Alexander S., Jin Mingoo, Ito Hajime	4. 巻 -
2. 論文標題 Exploring Au(I) Involving Halogen Bonding with N-Heterocyclic Carbene Au(I) Aryl Complexes in Crystalline Media	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Chemical Science	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d3sc00373f	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Jin Mingoo, Ando Rempei, Ito Hajime	4. 巻 61
2. 論文標題 Distinct Fold-Mode Formation of Crystalline Cu(I) Helical Coordination Polymers with Alternation of the Solid-State Emission Using Shape of the Counter Anions	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 3 ~ 9
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.1c02725	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Jin Mingoo, Ito Hajime	4. 巻 51
2. 論文標題 Solid-state luminescence of Au(I) complexes with external stimuli-responsive properties	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews	6. 最初と最後の頁 100478 ~ 100478
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jphotochemrev.2021.100478	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ando Rempei, Jin Mingoo, Ito Hajime	4. 巻 23
2. 論文標題 Charge-transfer crystal with segregated packing structure constructed with hexaarylbenzene and tetracyanoquinodimethane	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 CrystEngComm	6. 最初と最後の頁 5564 ~ 5568
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d1ce00726b	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yanase Takashi, Tanoguchi Hirohiko, Sakai Nobuhiko, Jin Mingoo, Yamane Ichiro, Kato Masaki, Ito Hajime, Nagahama Taro, Shimada Toshihiro	4. 巻 21
2. 論文標題 Single Crystal Growth of π -Conjugated Large Molecules without Solubilizing Alkyl Chains via the Naphthalene Flux Method	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Crystal Growth & Design	6. 最初と最後の頁 4683 ~ 4689
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.cgd.1c00538	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Jellen Marcus J., Liepuoniute Ieva, Jin Mingoo, Jones Christopher G., Yang Song, Jiang Xing, Nelson Hosea M., Houk K. N., Garcia-Garibay Miguel A.	4. 巻 143
2. 論文標題 Enhanced Gearing Fidelity Achieved Through Macrocyclization of a Solvated Molecular Spur Gear	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 7740 ~ 7747
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.1c01885	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Kubota Koji, Toyoshima Naoki, Miura Daiyo, Jiang Julong, Maeda Satoshi, Jin Mingoo, Ito Hajime	4. 巻 60
2. 論文標題 Introduction of a Luminophore into Generic Polymers via Mechanoradical Coupling with a Prefluorescent Reagent	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 16003 ~ 16008
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202105381	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計22件 (うち招待講演 4件 / うち国際学会 7件)

1. 発表者名 Mingoo Jin, Rempei Ando, Hajime Ito
2. 発表標題 N-Heterocyclic Carbene Metal Complexes for Designing Molecular Rotation in Crystals with Photofunctions
3. 学会等名 the 8th Asian Conference on Coordination Chemistry (ACCC8 2022) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Mingoo Jin
2. 発表標題 Design of correlated molecular dynamics in luminescent crystals by utilizing stadium-shaped hexaarylbenzenes
3. 学会等名 Materials Science, Engineering & Technology International Conference 2022 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 安藤 廉平、陳 旻究、伊藤 肇
2. 発表標題 NHC銅(I)錯体を用いた環状金属錯体の合成と固体発光物性
3. 学会等名 2023年日本化学会春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 半妙 夏海、陳 旻究、伊藤 肇
2. 発表標題 八口ゲン結合と嵩高いトリアルキルシリル基を用いた結晶中のダイポールの配列制御
3. 学会等名 2023年日本化学会春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 伊藤 貴裕、吉津 龍之介、陳 旻究、伊藤 肇
2. 発表標題 異なるトリアルキルシリル基を持つトリアリールトリアジンの結晶中における多彩な配列構造と固体発光特性
3. 学会等名 2023年日本化学会春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 陳 旻究、松浦 さつき、山本 光、水野 元博、伊藤 肇
2. 発表標題 NHC金(I)錯体と結晶内に包接したTHFが示す結晶中における複数の回転挙動
3. 学会等名 2023年日本化学会春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 山本 光、安藤 廉平、陳 旻究、伊藤 肇
2. 発表標題 トリプチセンおよびトリアダマンチルホスフィンを持つ金(I)錯体が結晶中で形成する二次元分子ギア構造体
3. 学会等名 2023年日本化学会春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 藤澤 優輔、安藤 廉平、陳 旻究、伊藤 肇
2. 発表標題 金()および銅()異種金属NHC錯体からなる結晶性分子ローターの開発と固体発光特性
3. 学会等名 2023年日本化学会春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 山本 光、安藤 廉平、陳 旻究、伊藤 肇
2. 発表標題 結晶性大型分子ギアを指向した金(I)錯体の開発
3. 学会等名 錯体化学会 第72回討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Mingoo Jin, Rempei Ando, Hajime Ito
2. 発表標題 Fold-mode Design of Crystalline NHC Cu(I) Coordination Polymers with Alternation of the Solid-state Emission via Shape of Counter Anions
3. 学会等名 錯体化学会 第72回討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Alexander Mikherdov, Mingoo Jin, Hajime Ito
2. 発表標題 Halogen bonded co-crystals of NHC gold(I) aryl complexes
3. 学会等名 錯体化学会 第72回討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Rempei ANDO, Mingoo JIN, Hajime ITO
2. 発表標題 Development of giant molecular rotor mediated by large NHC gold complex
3. 学会等名 錯体化学会 第72回討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Mingoo Jin, Rempei Ando, Marcus Jellen, Miguel A. Garcia-Garibay, Hajime Ito
2. 発表標題 Circularly Correlated Flapping Motions in Emissive Crystals by Utilizing Stadium-Shaped Hexaarylbenzenes
3. 学会等名 第32回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 吉津龍之介・陳 旻究・水野元博・伊藤 肇
2. 発表標題 2,4,6-トリアリール-1,3,5-トリアジンを有する分子ローターの結晶中における連動回転
3. 学会等名 第32回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 半妙夏海・陳 旻究・伊藤 肇
2. 発表標題 ダイポールを有する結晶性分子ローターの分子間ギア運動と光応答
3. 学会等名 第32回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Rempei Ando, Mingoo Jin, Hajime Ito
2. 発表標題 Design of the crystalline molecular rotor possessing giant rotor mediated by large NHC gold complex
3. 学会等名 Core to Core meeting: Design, synthesis and application of next-generation organic semiconductors (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Mingoo Jin, Hajime Ito, Miguel A. Garcia-Garibay
2. 発表標題 Luminescent amphidynamic crystals: Phosphorescence and mechanical properties control mediated by molecular rotation and aurophilic interaction in solid-state
3. 学会等名 2021 Pacificchem (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Mingoo Jin, Rempei Ando, Marcus Jellen, Miguel A. Garcia-Garibay, Hajime Ito
2. 発表標題 A novel platform of luminescent crystalline molecular rotors via N-heterocyclic carbene metal complexes: Engineering molecular rotations and luminescence in solid-state by tuning the metal-ligands π -conjugation
3. 学会等名 2021 Pacificchem (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Mingoo Jin
2. 発表標題 Designing molecular rotation and luminescent properties in solid-state by utilizing crystalline N-heterocyclic carbene metal complexes
3. 学会等名 The 4th IC3TC Conference @ Lisbon (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 陳昱究
2. 発表標題 結晶中の分子回転デザインと固体発光機能
3. 学会等名 若手研究者のための有機化学札幌セミナー（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 陳 昱究、松浦 さつき、小澤 友、佐藤 文菜、一柳 光平、伊藤 肇
2. 発表標題 NHC 金(I)錯体からなる結晶性分子ローターの光照射による回転運動の変化とフォトクロミズム
3. 学会等名 2021 光化学討論会（国際学会）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Mingoo Jin
2. 発表標題 Designing macro- and micro-scale motions via crystalline molecular rotors of metal complexes
3. 学会等名 錯体化学会 第71回討論会（招待講演）
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------