

令和 3 年 6 月 14 日現在

機関番号：10101

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2019～2020

課題番号：19K23618

研究課題名(和文) 発光性アンフィダイナミック結晶を基盤とした結晶のキラリティー制御とその円偏光特性

研究課題名(英文) Controlling Chirality of Crystals and CPL Property Based on Luminescent Amphidynamic Crystals

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・特任助教

研究者番号：90827396

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,200,000円

研究成果の概要(和文)：本採択研究では、高い結晶性を持ちながら、分子やその一部が結晶中で高速な回転運動を示すアンフィダイナミック結晶に光機能性を付与する設計技術の開発を目指した。主に発光性金(I)錯体を基本骨格として導入し、回転部位にダイポールを付与するなどの分子設計を行い、興味深いことに、その結晶中の回転部位の運動性の変化に応じて、固体の発光性やマクロな結晶外形が変形するなど新規な物性が発現された。また、豊富な化合物ライブラリーを持つNHC金属錯体からなる新規な発光性アンフィダイナミック結晶を見出すことに成功し、既存の報告例では困難だった回転運動の合理的な制御が可能になった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究成果では、分子回転というナノスケールのダイナミクスが結晶構造を媒体として、そのマクロスケールである結晶の外形変形および発光物性に密接に関連したという新たな知見を見出した点で学術的意義が高い。また、NHC錯体を用いた新規な結晶性分子ローターでは、既存の設計指針では得られない新たなプラットフォームの確立に繋がったと言える。発光性固体材料の光物性の合理的な設計指針における新たな手法を提案したとも考えられ、現代社会の発展に深く関与する光物性の制御技術に貢献できた点で、社会的意義を持つ。

研究成果の概要(英文)：In the research projects, we have aimed the development of a novel luminescent properties via using crystalline molecular rotors. In particular, gold(I) complexes have been broadly used because of the sensitive emission properties cooperated with the ligand geometries. Herein, we have observed and reported that the first example of luminescent crystalline molecular rotors showing molecular rotation correlated macro-scale mechanical shape alternation with emission color change.

研究分野：構造有機物性化学・錯体化学

キーワード：分子ローター 発光性結晶

1. 研究開始当初の背景

(1) アンフィダイナミック結晶とは、高い結晶性を持ちながら、その構造の一部で速い回転が見られる結晶である。通常の分子結晶では、結晶内での構造の大きな変化は期待できないが、アンフィダイナミック結晶では一部構造が回転によって大きく変化するため、通常の分子結晶では得られない特異な固体物性を発現することが期待できる。

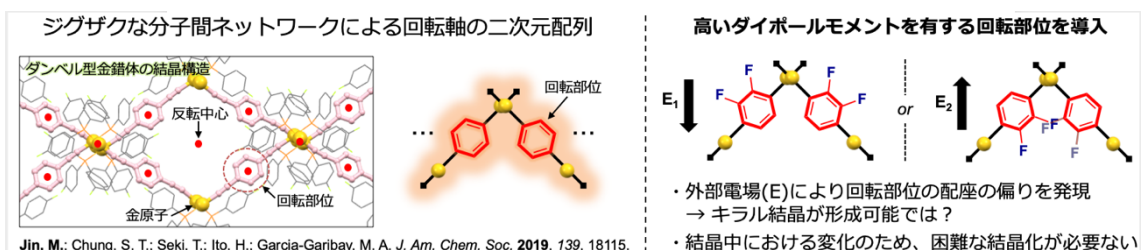
(2) 外部刺激に応答してその発光特性が切り替わる分子性結晶材料は、高機能性センサー材料への応用が期待されており、特に CPL 特性が制御可能な材料はセキュリティー材料への応用に基軸となる。分子性結晶の発光特性は、結晶中の分子配列および分子のコンフォメーションに大きく影響を受けており、更なる発光機能の開発に当たってその因子を合理的に制御する必要があるが、未だ困難である。一方、アンフィダイナミック結晶は、結晶中における分子配座を回転運動により変化させることが可能である。すなわち、アンフィダイナミック結晶に発光性を付与することで、その分子回転が外部刺激により制御されるとともに、結晶の発光特性が合理的にコントロールされると期待できる。

2. 研究の目的

我々が開発した金(I)錯体の回転部位に高いダイポールを持つ部位を導入することで、1. 外部電場に応答して回転部位のダイナミクスが結晶中で制御される新規な発光性アンフィダイナミック結晶を開発し、2. その外部電場応答性を利用して結晶のキラリティーを結晶中で直接制御する。更に、その結晶のキラリティーが切り替わる際に結晶の発光性、特に CPL 特性も変化すると予想され、その観測に挑戦する。

3. 研究の方法

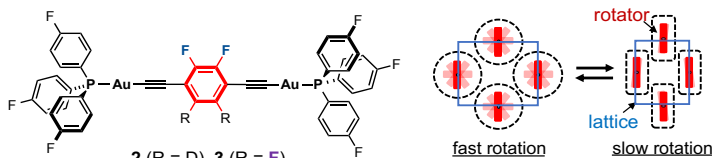
申請者らが開発した発光性アンフィダイナミック結晶の結晶構造によると、金原子間相互作用を介した分子間のネットワークが見られ、特に回転軸がジグザグに配列していた(下図, (Jin, M. et al. *J. Am. Chem. Soc.* 2017, 139, 18115.)). この結晶は反転中心を有するアキラルな結晶であるが、回転部位の構造が非対称で外部電場によりその配座に偏りが発現すると、結晶中に形成されていた反転中心がなくなり、キラルな結晶が形成されると期待できる。申請者は、この点に着眼し、高いダイポールメントと非対称な構造を有する分子を回転部位に導入し、外部電場により「結晶中」でその配座を制御することでキラル結晶の形成およびそのキラリティーの制御を目指すことにした。さらに、その発光性アンフィダイナミック結晶の発光性は、導入された回転部位のコンフォメーションが深く関与しており、その結晶構造にキラリティーが付与されると、CPL 特性の発現が期待できると考え、その実験系を組み上げ検討を行なった。



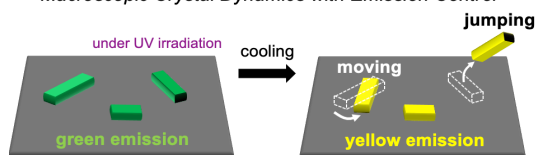
4. 研究成果

(1) 研究を進める段階で、結晶に激しい温度変化を加えると、結晶がジャンプするサリエント効果を偶然に発見した。熱、光、圧力など外部刺激を結晶に印加することで結晶がジャンプするなど激しい運動性を示す現象をサリエント効果 (Salient effect) と言う。この現象を示す多くの報告例では、結晶中における分子配列や化学結合が変化することで結晶構造に歪みが生じ、結晶全体へと力学的なストレスが増幅されることでサリエント効果が発現される。一方、開発した金(I)錯体の場合は結晶相転移ではなく、回転部位の運動性変化に伴う結晶格子の歪みによりサリエント効果が発現された。この発見は、ミクロな分子回転が結晶構造を媒体として

- 回転部位のダイナミクス変化に伴う結晶格子の異方的変化および発光性の変化 → 激しい温度変化によるThermo-salient 効果の発現

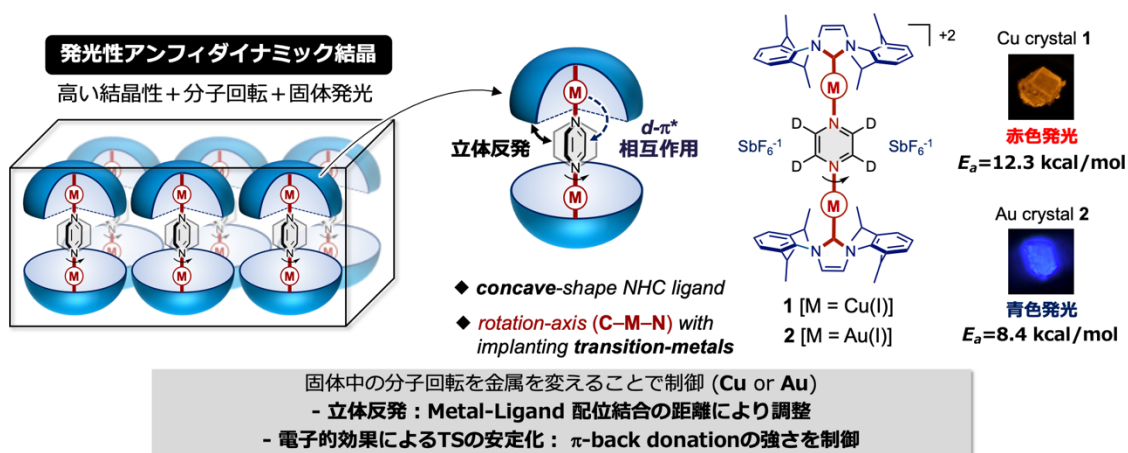


Macroscopic Crystal Dynamics with Emission Control



マクロスケールである結晶外形を変形させるに深く関与したはじめての例であり、さらにはその固体発光性も連動して変化する。

(2) 発光性アンフィダイナミック結晶を形成する新規な金属錯体を開発した。嵩高い NHC 配位子を有する銅(I)および金(I)錯体を利用し、その金属付近に回転部位を導入することで、NHC 金属錯体が持つ立体・電子的効果により分子回転が精密に制御される。また、その回転運動が固体発光性を制御する重要な因子であることが示唆された。



Jin, M.*, Ando R., Jellen, M., Garcia-Garibay, M.A., Ito, H.*, *J. Am. Chem. Soc.* 2020, just accepted.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Jin Mingoo, Ando Rempei, Jellen Marcus J., Garcia-Garibay Miguel A., Ito Hajime	4. 巻 143
2. 論文標題 Encapsulating N-Heterocyclic Carbene Binuclear Transition-Metal Complexes as a New Platform for Molecular Rotation in Crystalline Solid-State	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 1144 ~ 1153
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.0c11981	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 Jin Mingoo, Yamamoto Sho, Seki Tomohiro, Ito Hajime, Garcia Garibay Miguel A.	4. 巻 58
2. 論文標題 Anisotropic Thermal Expansion as the Source of Macroscopic and Molecular Scale Motion in Phosphorescent Amphidynamic Crystals	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 18003 ~ 18010
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.201909048	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

〔学会発表〕 計11件（うち招待講演 2件/うち国際学会 3件）

1. 発表者名 陳旻究
2. 発表標題 分子回転を利用した固体発光および結晶の力学特性の制御
3. 学会等名 錯体化学若手研究会 錯体化学若手の会夏の学校2019 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Mingoo Jin
2. 発表標題 Anisotropic Thermal Expansion/Compression as the Source of Microscopic and Molecular Scale Motion in Phosphorescent Amphidynamic Crystals
3. 学会等名 2.The 14th International Conference on Cutting-Edge Organic Synthesis in Asia (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 陳 旻究・安藤 廉平・Garcia-Garibay Miguel・伊藤 肇
2. 発表標題 ヘキサアリアルベンゼンを用いた固体中における分子ギア運動
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 安藤 廉平・陳 旻究・Garcia-Garibay Miguel・伊藤 肇
2. 発表標題 ヘキサ(2-ピリジル)ベンゼンを有するスタジアム型分子の固体中におけるギア運動
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 陳 旻究、安藤 廉平、Jellen Marcus、Garcia-Garibay Migue、伊藤 肇
2. 発表標題 NHC金属錯体を基軸とした結晶性分子ローターの新規プラットフォーム
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 安藤 廉平、陳 旻究、伊藤 肇
2. 発表標題 ヘキサアリアルベンゼンを用いた分離積層構造を有する電荷移動錯体結晶の作製
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 久保田 浩司、豊島 直喜、陳 旻究、伊藤 肇
2. 発表標題 ターンオン型蛍光ラジカルプローブを用いたメカノラジカルの検出
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 陳 旻究
2. 発表標題 NHC 金属錯体を基盤とした新規な結晶性分子ローターの設計とその光物性
3. 学会等名 2020 複合系光化学ライジングスター研究会（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 安藤 廉平・陳 旻究・GARCIA-GARIBAY Miguel・伊藤 肇
2. 発表標題 ヘキサアリアルベンゼンを有するスタジアム型分子の固体状態における分子内ギア運動
3. 学会等名 第10回CSJ化学フェスタ2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Mingoo Jin
2. 発表標題 Molecular Correlated Rotation in Solid State via Stadium Shaped Hexa-arylbenzene
3. 学会等名 Cooperative phenomena in framework materials: Faraday Discussion (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Mingoo Jin, Renpei 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: Designing molecular rotations and luminescence in solid-state mediated by functionalized rotation-axis
3. 学会等名 The 6.5th Crystal Engineering and Emerging Materials Workshop of Ontario and Quebec (国際学会)
4. 発表年 2020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		
米国	University of California, Los Angeles		