

FCC 鈴木章先生記念未来創造ラボ  
研究成果報告書

(ふりがな) 氏名	(じん みんぐ) 陳 旻究 	所属 WPI-ICReDD	職名 准教授
研究課題名	光キラル機能の制御を指向した新奇機能性分子結晶の開発		
研究期間	令和元年 6 月 1 日 ~ 令和 5 年 3 月 31 日		
研究財源	ICReDD 新任教員スタートアップ支援・基盤研究 B、新学術研究領域公募研究		
使用スペース	C および D		

研究組織

氏名 (年齢)	所属	現在の専門	役割分担
陳旻究(34)	WPI-ICReDD	錯体化学・光化学	研究総括・単結晶 xrd・錯体合成・固体 NMR を用いた分子回転の解析・光物性
関 朋弘			

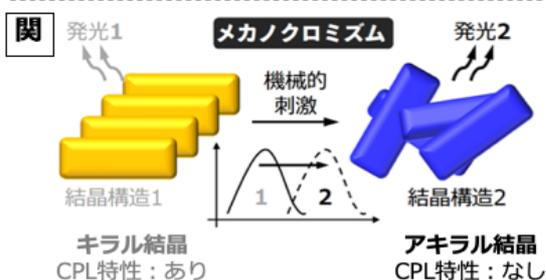
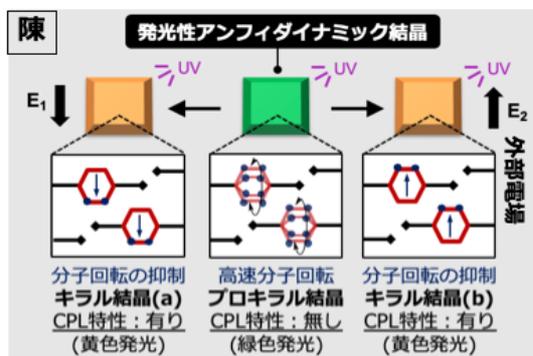
研究活動計画の概要 (研究継続の目的, 意義・価値・構想理由・問題の所在等)

【研究継続の目的】 前回の研究期間においては、「光機能制御を指向した新奇フォトニック分子の創製」という研究課題で、特に関助教が中心となり機械的刺激により発光特性が変化する発光性メカノクロミズムを基盤とした新たな発光機能の開発が行われた。本プロジェクトでは発光性固体材料の更なる発光機能の創出を目指し、特に発光性固体材料における円偏光発光 (CPL) の外部刺激による直接制御に挑戦する。

【意義・価値・構想】 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。本研究で目指している「固体 CPL 特性の外部刺激による制御」は未だ達成されておらず、特に固体中で分子および集合体のキラリティーを制御する必要があるため、極めて挑戦的な課題である。これを達成すべく、本研究では、結晶中で分子が回転運動を示すアンフィダイナミック結晶とその発光特性の研究に精力的に取り組んできた陳旻究と機械的刺激応答性を持つ発光性金錯体の研究にこれまで取り組んできた関朋宏が、共通目的のもと研究を行い、互いに違うアプローチから目標達成に挑む(右図)。また、本研究は陳および関が所属する WPI-ICReDD と密接に連携して行われる。

◆本研究:

- ・結晶中における「分子回転」とその外部電場応答性
  - ・機械的刺激に伴う「結晶-結晶相転移」
- を利用した固体円偏光発光(CPL)の制御

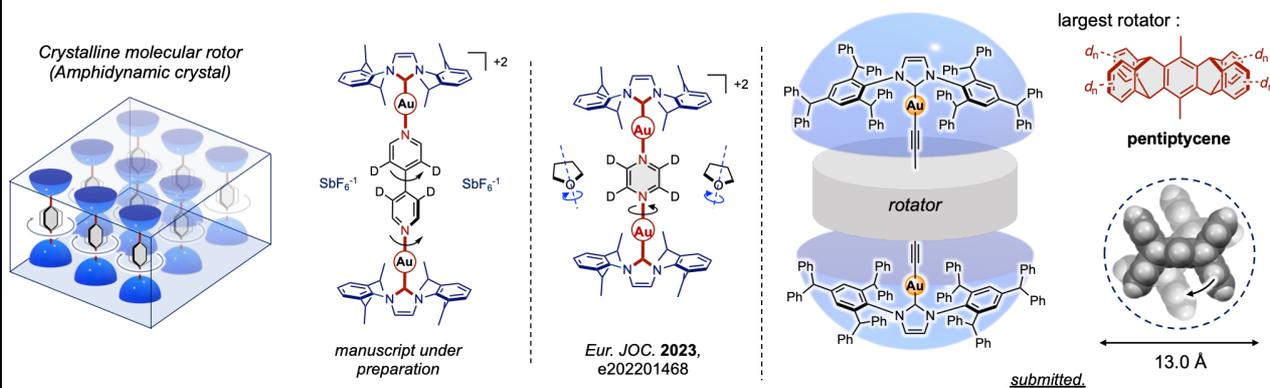


## 研究活動成果の概要（研究の進捗・研究目的の達成度、問題点等について）

【研究概要】本研究期間では、「結晶性分子ローター・ギアを基軸とした新規材料群の創成」という研究課題を進めた。その詳細について下記に述べる。

### 1. 結晶性分子ローター・ギアを基軸とした新規材料群の創成

一般に分子は固体中で密にパッキングされるため、回転運動など大きい構造変化を示すことが困難である。一方、高い結晶性を持ちながら、その構造の一部が速い回転運動を示すアンフィダイナミック結晶と呼ばれる結晶があり、通常分子結晶では得られない特異な固体物性を示す。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 경우가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。最近申請者らは、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結晶分子ローターを見出しており (Jin, M. et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 18115. *ACIE*. **2019**, *58*, 18003.), さらに、嵩高い NHC 配位子を有する銅(I)および金(I)錯体を用いて新たな発光性結晶分子ローターの開発に成功した(Jin. M.\* et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 1143.). 本研究では、嵩高い NHC 金属錯体を用いて、合理的に分子回転をデザインできる新しい結晶性分子ローターの開発および新規な機能開拓を行った。一つは、光照射により回転部位の骨格を変換し、その回転挙動や発光色を大幅に変化させることに成功した。また、異なる形をもつ複数の分子を回転部位として導入し、それらが結晶中で互いに連動して回転運動を示すことを見出した。さらには、過去最大のサイズの分子を結晶中で回転させることにも成功した。本研究課題でメインとなる CPL 特性を固体中の分子回転と繋ぐ内容についても、多くの進展があった。様々なキラルな NHC を用いて発光性を示す結晶性分子ローターを合成し、その CPL 特性が回転部位によって敏感に変化することを観測しており、現在その成果を用いて論文投稿を準備中である。



これらの研究を行う上で、分子性錯体を用いた結晶構造の探索が必要であるが、その過程で固体発光性や電化移動特性、金属-ハロゲン結合性を変調できる新たな分子結晶を見出した。(Cryst. Growth Des. in press • 2023.; Chem. Sci., 14 • 4485–4494 • 2023.; J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev., 51 • 100478 • 2022)

### 研究活動が当該研究センターに寄与・貢献した点など

本研究活動により、当初企画した研究内容では考えられていない研究成果を見出すことができました。また、その研究を行う上で、当研究センターが有する様々な測定機器を新しく活用し、本研究センターの優れた設備環境を良い研究成果に繋ぐことが可能であった。

○本研究における研究業績

研究代表者・ 分担者氏名	論文、著書、工業所有権等、招待講演など
陳旻究 (Jin Mingoo)	<p>論文 (2021 年度~2022 年度)</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>Natsumi, H.; <b>Jin, M.*</b>; Ito, H.* “Construction of a Helical Structure with a Parallel Alignment of Molecular Dipoles in Crystals by Utilizing a Halogen-3 Synthone and a Bulky Silyl Spacer” <i>Cryst. Growth Des. in press</i> • <b>2023</b>.</li> <li>Mikherdov, A.; <b>Jin, M.*</b>; Ito, H.* “Exploring Au(I) involving halogen bonding with N-heterocyclic carbene Au(I) aryl complexes in crystalline media” <i>Chem. Sci.</i>, <i>14</i> • 4485–4494 • <b>2023</b>.</li> <li>Zheng, Y.; Jiang, J.; <b>Jin, M.*</b>; Miura, D.; Lu, F.X.; Kubota K.; Nakajima, T.; Maeda, S.*; Ito, H.*; Gong, J.P.* “In Situ and Real-Time Visualization of Mechanochemical Damage in Double-Network Hydrogels by Prefluorescent Probe via Oxygen-Relayed Radical Trapping.” <i>J. Am. Chem. Soc.</i>, <i>145</i> • 7376–7389 • <b>2023</b>.</li> <li><b>Jin, M.*</b>; Matsuura, S.; Yamamoto, H.; Mizuno, M.; Ito, H.* “Multidynamic Crystalline Molecular Rotors Comprising an N-Heterocyclic Carbene Binuclear Au(I) Complex Bearing Multiple Rotators” <i>Eur. J. Org. Chem.</i>, <i>26</i> • e202201468 • <b>2023</b>. (Nominated as #NextGenOrgChem)</li> <li><b>Jin, M.*</b>; Ito, H.* “Solid-state luminescence of Au(I) complexes with external stimuli-responsive properties” <i>J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.</i>, <i>51</i> • 100478 • <b>2022</b>.</li> <li><b>Jin, M.*</b>; Ando, R.; Ito, H.* “Distinct Fold-Mode Formation of Crystalline Cu(I) Helical Coordination Polymers with Alternation of the Solid-State Emission Using Shape of the Counter Anions” <i>Inorg. Chem.</i>, <i>61</i> • 3–9 • <b>2022</b>.</li> <li>Ando, R.; <b>Jin, M.*</b>; Ito, H.* “Charge-transfer crystal with segregated packing structure constructed with hexaarylbenzene and tetracyanoquinodimethane” <i>CrystEngComm.</i>, <i>23</i> • 5564–5568 • <b>2021</b>.</li> <li>Yanase, T.*; Tanoguchi, h.; Sakai, N.; <b>Jin, M.</b>; Yamane, I.; Kato, M.; Ito, H.; Nagahama, T.; Shimada, T. “Single Crystal Growth of <math>\pi</math>-Conjugated Large Molecules without Solubilizing Alkyl Chains via the Naphthalene Flux Method” <i>Cryst. Growth. Des.</i>, <i>21</i> • 4683–4689 • <b>2021</b>.</li> <li>Kubota, K.*; Toyoshima, N.; Miura, D.; Jiang, J.; Maeda, S.; <b>Jin, M.*</b>; Ito, H.* “Introduction of a Luminophore into Generic Polymers via Mechanoradical Coupling with a Prefluorescent Reagent” <i>Angew. Chem. Int. Ed.</i>, <i>133</i> • 16139–16144 • <b>2021</b>.</li> <li>Jellen, M.#; Liepuoniute, I.#; <b>Jin, M.</b>; Jones, C.; Yang, S.; Jiang, X.; Nelson, H.*; Houk, K.*; Garcia-Garibay, M.* (#: equally contributed authors) “Enhanced Gearing Fidelity Achieved Through Macrocyclization of a Solvated Molecular Spur Gear” <i>J. Am. Chem. Soc.</i>, <i>2021</i>, <i>143</i> • 7740–7747 • <b>2021</b>.</li> </ol>