

FCC 鈴木章先生記念未来創造ラボ
研究成果報告書

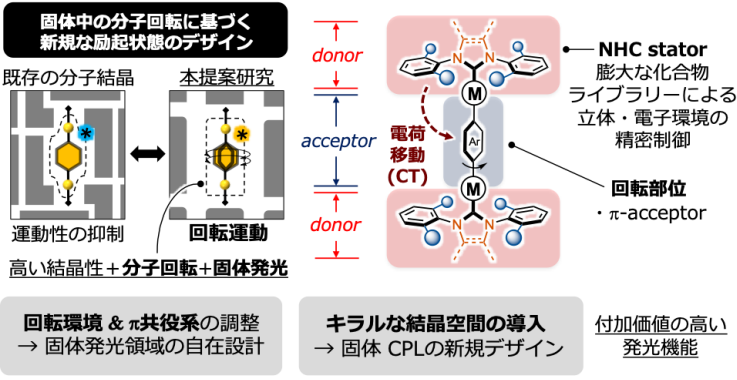
(ふりがな) 氏 名	(じん みんぐ) 陳 旻究	所 属 WPI-ICReDD	職 名 准教授
研 究 課 題 名	光キラル機能の制御を指向した新奇機能性分子結晶の開発		
研 究 期 間	令和 5 年 4 月 1 日 ~ 令和 7 年 3 月 31 日		
研 究 財 源	北大アンビシャステニユアトラック若手研究加速資金		
使 用 ス ペ ース	C および D		

研究組織

氏名 (年齢)	所属	現在の専門	役割分担

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・構想】前回の研究期間では、発光性を示す分子結晶において「分子回転」と「結晶-結晶相転移」を利用した固体円偏光発光(CPL)の研究が行われた。本プロジェクトでは、その研究をより発展させ、固体中における分子回転の多様化・精密制御に伴う固体中のエキシトンの自在設計 (1) とその機構に基づく幅広い波長



範囲(可視光~赤外光)の固体発光性の開発を行う。さらに、キラル部位を有する NHC 錯体ローターと上記の発光機構を利用した固体円偏光発光(CPL)の自在設計 (2) を行い、固体 CPL における新たな支配因子の探索およびそれに基づく固体 CPL の機能化を達成する。

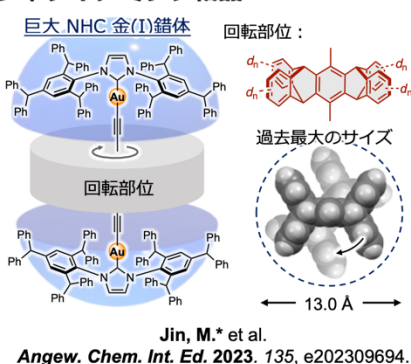
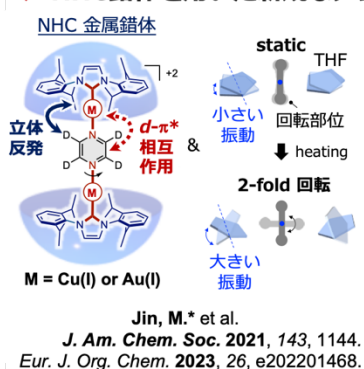
【意義・価値】一般的な分子の発光特性は、その励起状態および励起子(エキシトン)の緩和過程に支配されており、その主な因子として分子構造やそれを変化させる回転などの分子運動性および周辺の電子環境が挙げられる(Evans, D.G. *et al. Mater. Horiz.* 2014, 1, 46.). 溶液中における発光性分子は、こうした因子を分子内の設計により比較的容易にチューニングできるが、固体中では分子間が密集しているため、分子の配座やその運動性を合理的に設計することは困難である。また、集積環境で行われる電荷やエネルギーの移動挙動においてもその支配因子を定め、デザインすることは未だ挑戦的な課題である。発光性分子をデバイスなどの材料に応用する際には多くの場合固体にする必要があるため、固体中におけるエキシトンを合理的にデザインすることは問われている課題である。

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）

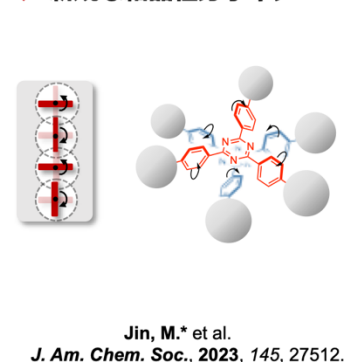
【研究の進捗】本研究期間において、当初の研究構想であったNHC金属錯体からなる新規な結晶性分子ローターの開発に成功し、さらに様々な機能性結晶分子マシンの開発にも成功した。この結晶では、回転部位の運動性がNHC配位子が持つ立体環境や電子特性によって半合理的に調整が可能で、その固体発光性(リン光)が分子回転により制御される。また、この手法をベースに、巨大なNHC配位子を用いて回転部位では世界最大のサイズであるp系分子pentiptyceneを固体中で回転させることも達成している(*ACIE* 2023,135, e202309694.)。さらに、結晶中で複数の分子が互いに連動して回転型運動をする結晶性分子ギアの開発を行い、トリアリールトリアジンの末端に嵩高いSi基を導入した結晶性分子ギアが温度変調によって結晶中で複数のギア型回転運動が切り替わる「ギアシフト現象」を示すことを世界初で観測した(*JACS* 2023,145,27512.)。

さらに、この研究を進める過程で、NHC金属錯体が持つ多様な立体・電子的効果を用いて結晶中における金属-ハロゲン相互作用を半合理的に調整することに成功し、それに伴いNHC金属錯体の電子的構造をチューニングすることを見出した(*Chem. Sci.* 2023, 14, 4485)。また、キラルな構造を持つ嵩高いNHC配位子と溶液中では螺旋構造が反転するヘリセンを導入した金(I)錯体が、結晶化に伴ってNHCのキラル部位と隣り合う錯体分子のヘリセン部位が相互作用することで、そのヘリセンの螺旋キラリティをある一つの螺旋構造に固定させることに成功した(*JACS* 2024, 146, 12463.)。

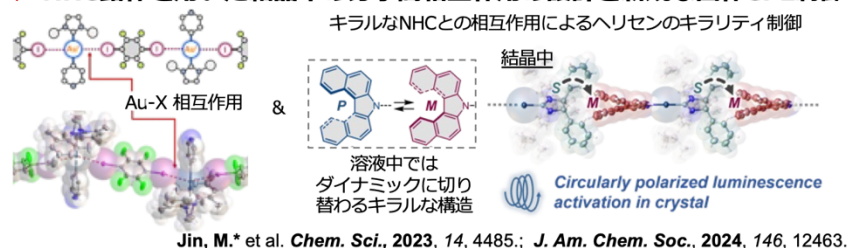
◆ NHC錯体を用いた新規なアンフィダイナミック結晶



◆ 新規な結晶性分子ギア



◆ NHC錯体を用いた結晶中の分子間相互作用の設計と新規な固体CPL制御



【研究の達成度】本研究機関では、当初目的としていた研究だけでなく、さらに新しいコンセプトを持つ機能性分子結晶マシンの開発にも繋がり、研究の達成度は高いと言える。

研究活動が当該研究センターに寄与・貢献した点など

本研究センターが持つ最先端な研究設備(PXRD、固体 NMR)を活用し、機能性分子結晶の分野において新しい研究領域である結晶性分子マシンの研究で堅調な研究成果を出すことができた。

○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
	研究論文 1. Solid-state Dynamics of Binuclear N-Heterocyclic Carbene Au(I) Rotor with <i>para</i>-Phenylene Rotator. Jiang, P.; Mikherdov, A.S.; Ito, H.*; Jin, M.* <i>Chem. Lett.</i> 2024, 53, 139–142. DOI: 10.1093/chemle/upae139 2. Crystallization-Induced Chirality Transfer in Conformationally Flexible Azahelicene Au(I) Complexes with Circularly Polarized Luminescence Activation. Jiang, P.; Mikherdov, A.S.; Ito, H.*; Jin, M.* <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 2024, 146, 12463–12472. 3. Pitched π-Stacking Crystal Structure and Two-Dimensional Electronic Structure of Acenaphtho[1,2-k]fluoranthene Analogues with Various Substituents. Yuki, T.; Yokokura, S.*; Jin, M.; Waizumi, H.; Nagahama, T.; Shimada, T.: <i>Crystal Growth & Design</i> 2024, 24, 1849–1856. 4. A Steric-Repulsion-Driven Clutch Stack of Triaryltriazines: Correlated Molecular Rotations and a Thermo-Responsive Gear-shift in the Crystalline Solid. Jin, M.*; Kitsu, R.; Hammyo, N.; Sato-Tomita, A.; Mizuno, M.; Mikherdov, A.; Tsitsvero, M.; Lyalin, A.; Taketsugu, T.; Ito, H.* <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 2023, 145, 27512–27520. 5. Single Crystal Growth of Cyclopenta-Fused Polycyclic Aromatic Hydrocarbon by the Naphthalene Flux Method: 2D Ambipolar Charge Transport Properties and NIR Absorption. Tanoguchi, H.; Yuki, T.; Yokokura, S.*; Yanase, T.; Jin, M.; Ito, H.; Nagahama, T.; Shimada, T.* <i>ACS Appl. Electron. Mater.</i> 2023, 5, 6266–6274. 6. Giant Crystalline Molecular Rotors that Operate in the Solid State. Ando, R.; Sato-Tomita, A.; Ito, H.*; Jin, M.* <i>Angew. Chem. Int. Ed.</i> 2023, 135, e202309694. 7. Solid-state mechanochemical cross-coupling of insoluble substrates into insoluble products by removable solubilizing silyl groups: Uniform synthesis of nonsubstituted linear oligothiophenes. Kubota, K.*; Kondo, K.; Seo, T.; Jin, M.; Ito, H.* <i>RSC Adv.</i> 2023, 13, 28652–28657. 8. Construction of a Helical Structure with a Parallel Alignment of Molecular Dipoles in Crystals by Utilizing a Halogen-3 Synthon and a Bulky Silyl Spacer. Hammyo, N. ; Jin, M.*; Ito, H.* <i>Cryst. Growth Des.</i> 2023, 23, 4514–4521. 9. Exploring Au(I) Involving Halogen Bonding with N-Heterocyclic Carbene Au(I) Aryl Complexes in Crystalline Media. Mikherdov, A. S.; Jin, M.*; Ito, H.* <i>Chem. Sci.</i> 2023, 14, 4485–4494. 10. In Situ and Real-Time Visualization of Mechanochemical Damage in Double-Network Hydrogels by Prefluorescent Probe via Oxygen-Relayed Radical Trapping. Zheng, Y.; Jiang, J.; Jin, M.*; Miura, D.; Lu, F. X.; Kubota, K.; Nakajima, T.; Maeda, S.*; Ito, H.*; Gong, J. P.*

J. Am. Chem. Soc. **2023**, *145*, 7376–7389.

11. Multidynamic Crystalline Molecular Rotors Comprising an N-Heterocyclic Carbene Binuclear Au(I) Complex Bearing Multiple Rotators. **Jin, M.***; Matsuura, S.; Yamamoto, H.; Mizuno, M.; Ito, H.* *Eur. J. Org. Chem.* **2023**, *26*, e202201468.