

世界最大サイズの固体内回転型運動を示す分子を開発

～かさ高いお椀型分子で包み込む手法により、従来の結晶性ローター型分子の制限を克服～

ポイント

- ・固体中で駆動する世界最大のサイズを持つローター型分子の開発に成功。
- ・機能性分子マシンの設計に関する分野で重要な進歩。
- ・従来の固体材料からは得られない特異な発光特性や半導体特性の開発が期待。

概要

北海道大学創成研究機構化学反応創成研究拠点（WPI-ICReDD）の陳 旻宛准教授は、同拠点並びに同大学大学院工学研究院の伊藤 肇教授、同大学大学院総合化学院博士後期課程の安藤廉平氏と共同で、固体中で分子回転を示す世界最大のサイズを持つ結晶性ローター型分子^{*1}の開発に成功しました。

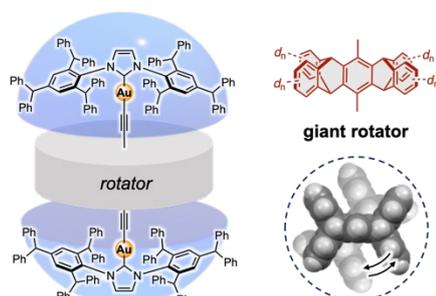
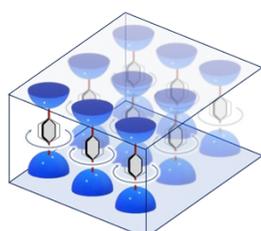
一般的に固体中の分子は、その周辺が密にパッキングされているため、ごく制限された運動しか示しません。一方、結晶性ローター型分子と呼ばれる固体材料では、分子やその一部が固体中で回転に近い運動を示します。この材料は、その回転型分子運動を用いて固体が示す発光特性、誘電特性、半導体特性、ガス吸着・脱着などの機能性を制御することが可能であり、付加価値の高い機能性を持つ分子マシン^{*2}の開発において重要な役割を果たしています。特に、その回転型運動を示す部位の形やサイズを多様にすることができると、回転型運動を基盤とした固体機能の開発において大きな広がりを与えます。しかし、従来の結晶性ローター型分子では、その回転できる部位の形やサイズはごく制限されており、複雑な構造を持つ大きな分子を固体中で回転型運動を示させることは困難でした。

研究グループは、独自で開発したかさ高いお椀型の分子で回転部位を包み込む手法を用いて、三次元的に複雑な形状を持つペンチプチセンへ固体中で回転型運動を付与することに成功し、世界最大のサイズを有する結晶性ローター型分子の実現を見出しました。従来の結晶性ローター型分子では、ベンゼンのような単純な形でかつサイズが小さい回転ユニットが主に使用されましたが、本研究では五つのベンゼン環が三次元的に組み上がっているペンチプチセンを、固体内で回転型運動させることのできる分子設計手法の開発を達成しました。

今後、本研究の設計指針を用いてユニークな光物性や電子物性を示す分子が結晶中で回転できる固体材料の開発が可能なので、従来の回転型運動を含まない固体材料では得られない特異な発光性や半導体特性の開発が期待できます。

本研究成果は、2023年8月31日（木）公開の *Angewandte Chemie International Edition* 誌にオンライン掲載されました。

結晶性ローター型分子
結晶中で分子またはその一部が
回転型運動を示す。



世界最大サイズを有する
結晶性ローター型分子。
結晶中で回転型運動を示す。

結晶中で**世界最大のサイズ**を持つ分子が回転型運動を示す。

【背景】

一般的に固体中の分子は、その周辺が密にパッキングされているため、ごく制限された運動しか示しません。一方、結晶性ローター型分子と呼ばれる固体材料では、分子やその一部が固体中で回転に近い運動を示します。この材料は、その回転型運動を用いて固体が示す発光特性、誘電特性、半導体特性、ガス吸着・脱着などの機能性を制御することが可能であり、より高度な機能を持つ分子マシンの開発において重要な手がかりを与えます。結晶中で分子が回転型運動を示すには、その回転部位の周辺に十分な空間が必要となります。それを可能にするためのこれまでの分子設計として、回転部位の上下にかさ高い分子（ステーター）を繋ぐ手法があります（図1）。これまではこの設計指針をもとに、様々な結晶性ローター型分子が開発されてきました。しかし、そのステーター部位の形やサイズを大きくすることが、従来の例では困難であるため、回転部位のサイズは、主にベンゼン程度の大きさが限界でした。

一方、機能性をもつ分子を結晶中で回転型運動させることができると、その回転型運動に伴い、従来の固体材料では得られない特異な機能・物性が発現されると期待できます。それを成し遂げるためには、より大きい、複雑な形をもつ分子が結晶中で回転型運動を示す結晶構造を設計する必要があります。

【研究手法及び研究成果】

研究グループは過去の研究により、お椀型の形の N-ヘテロ環式カルベン（NHC）配位子が回転部位の上下にステーターとして導入された錯体分子が、結晶性ローター型分子を形成することを見出していました。この知見をもとに本研究では、その NHC 配位子をよりかさ高くすることで、大きいサイズ又は複雑な形を有する分子でも結晶中で回転型運動を示すことができないかと考えました。検討の結果、直径が最長 19 Å であるお椀型の NHC 配位子をステーターに用いることで、五つのベンゼン環が三次元的に繋がり H 型の形をとるペンチプチセン（直径：13 Å、体積：361 Å³）が回転部位として導入された結晶性ローター型分子を開発することに成功しました（図2）。その結晶構造の詳細は、単結晶 XRD 測定^{*3}によって明らかとなり、今回用いられたかさ高い NHC 配位子は、ペンチプチセンのような大きい分子が結晶中で回転できる空間を結晶中で構築することが分かりました。この結晶中のペンチプチセンは、その中央部分を回転軸としており、おおよそ 90° ジャンプしながら回転される動きを主に示すことが、重水素固体 NMR 測定^{*4}及びそのシミュレーション解析によって明らかとなりました。

今までの結晶性ローター型分子で最も大きいものはトリプチセンでしたが、本研究では、それよりも大きなサイズで、さらに複雑な形状を持つペンチプチセン分子が結晶中で回転型運動を示すことを見出しました。

【今後への期待】

一般的に固体材料の発光特性や半導体特性を精密に制御するには、その結晶構造を自在に変化させることが必要です。今後、このかさ高い NHC 配位子で回転部位を包み込む分子設計を利用することで、発光特性又は半導体特性などを有する大きな分子により結晶中で回転型運動を引き起こすことができます。さらに、その分子回転により多様な結晶構造を作り出すことで、今までにはなかった特異な発光特性や半導体特性を見出せると期待されます。

【謝辞】

本研究は、科学技術振興機構（JST）戦略的創造研究推進事業 CREST「レドックスメカノケミストリーによる固体有機合成化学（JPMJCR19R1）」、文部科学省科学研究費補助金「基盤研究 A」（22H00318）、

「挑戦的研究（開拓）」(22K18333)、「若手研究」(21K14637)、「PF 共同利用実験課題」(2022G592)、文部科学省世界トップレベル研究拠点プログラム (WPI) の支援のもとで実施されました。

【関連する研究成果】

「Encapsulating N-Heterocyclic Carbene Binuclear Transition-Metal Complexes as a New Platform for Molecular Rotation in Crystalline Solid-State」

発表日：2020年12月31日

URL：https://doi.org/10.1021/jacs.0c11981

論文情報

論文名	Giant Crystalline Molecular Rotors that Operate in the Solid State (固体中で駆動する巨大な結晶性ローター型分子)
著者名	Rempei Ando ¹ 、Ayana Sato-Tomita ⁴ 、Hajime Ito ^{2, 3} 、Mingoo Jin ² (¹ 北海道大学大学院総合化学院、 ² 北海道大学創成研究機構化学反応創成研究拠点 (WPI-ICReDD)、 ³ 北海道大学大学院工学研究院、 ⁴ 自治医科大学医学部生物物理学部門)
雑誌名	Angewandte Chemie International Edition
DOI	10.1002/anie.202309694
公表日	2023年8月31日(木)(オンライン公開)

お問い合わせ先

北海道大学創成研究機構化学反応創成研究拠点 (WPI-ICReDD) 准教授 陳 旻究 (じんみんぐ)
TEL 011-706-9673 メール mingoo@icredd.hokudai.ac.jp
URL https://www.icredd.hokudai.ac.jp/the-jin-group

配信元

北海道大学社会共創部広報課 (〒060-0808 札幌市北区北8条西5丁目)
TEL 011-706-2610 FAX 011-706-2092 メール jp-press@general.hokudai.ac.jp

【参考図】

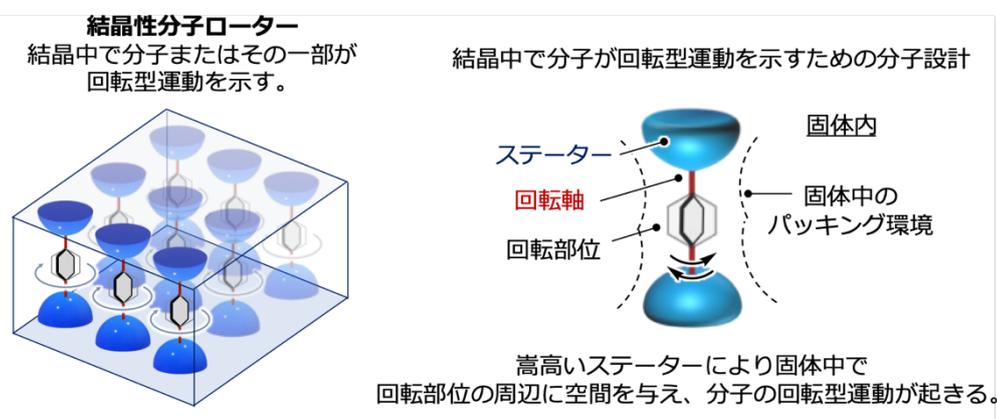


図 1. 結晶中で分子又はその一部が回転運動を示す結晶性分子ローターとその主な分子設計。

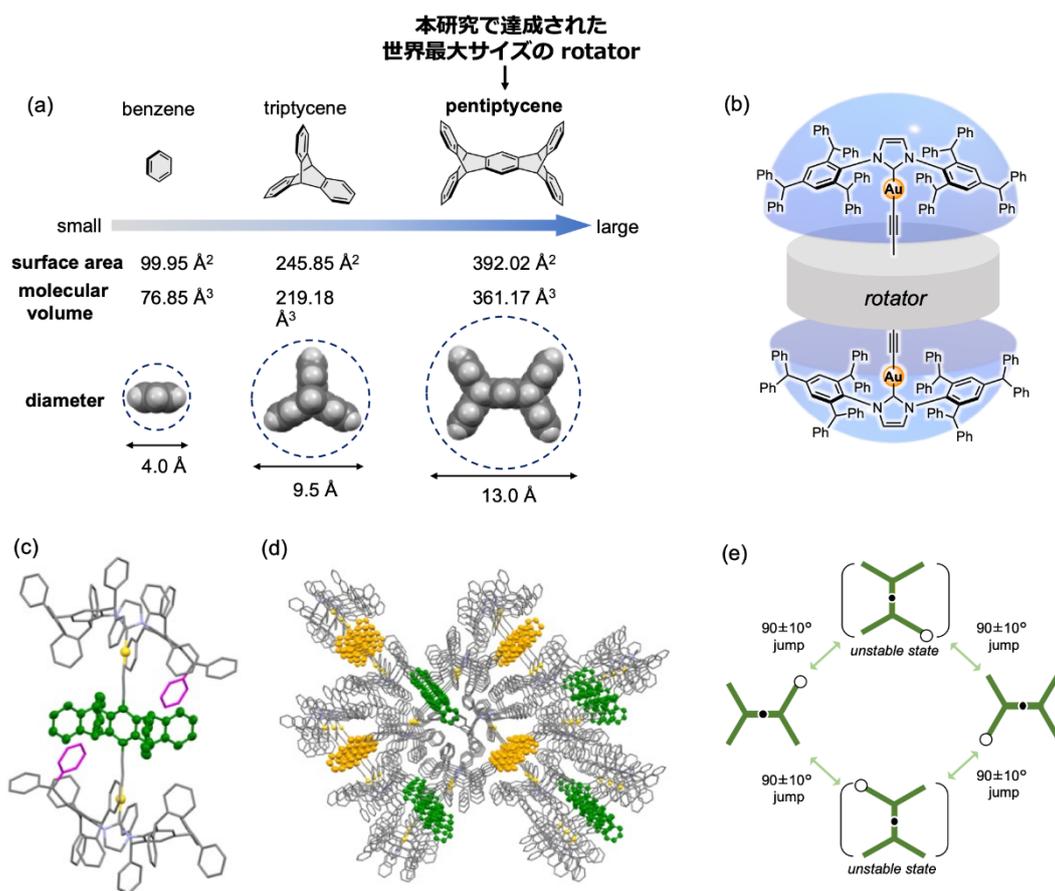


図 2. かさ高いお椀型 NHC 配位子をステーターとして導入することで、世界最大のサイズを有する結晶性ローター型分子の開発に成功。回転部位として導入されたペンチプチセンが結晶中で回転できる空間が形成されている。回転部位は 90° ジャンプしながら回転型運動を示す。

【用語解説】

- *1 結晶性ローター型分子 … 結晶中で分子又はその一部が回転型運動を示す結晶材料。
- *2 分子マシン … マクロスケールの機械を模倣し、ナノスケールで制御された機械的動きを示す分子。回転運動を示す分子ローター、外部エネルギーを用いて分子の動きを生み出す分子モーターなどが挙げられる。
- *3 単結晶 XRD 測定 … 単結晶に X 線を照射させると、X 線の回折現象が起き、その回折情報から結晶構造を原子・分子レベルで知ることができる測定手法。
- *4 重水素固体 NMR 測定 … 重水素を含有する固体サンプルに対し、重水素の NMR 波形を測定することで、その重水素が示す回転運動を詳細に調べることができる。

【WPI-ICReDD について】

ICReDD (Institute for Chemical Reaction Design and Discovery、アイクレッド)は、文部科学省国際研究拠点形成促進事業費補助金「世界トップレベル研究拠点プログラム (WPI)」に採択され、2018年10月に本学に設置されました。WPIの目的は、高度に国際化された研究環境と世界トップレベルの研究水準の研究を行う「目に見える研究拠点」の形成であり、ICReDDは国内にある17の研究拠点の一つです。

ICReDDでは、拠点長の下、計算科学、情報科学、実験科学の三つの学問分野を融合させることにより、人類が未来を生き抜く上で必要不可欠な「化学反応」を合理的に設計し制御を行います。さらに化学反応の合理的かつ効率的な開発を可能とする学問、「化学反応創成学」という新たな学問分野を確立し、新しい化学反応や材料の創出を目指しています。

