

固体内で高秩序回転型運動を示す 新しいギア型分子結晶の開発に成功

～噛み合う分子間配列構造により、新たな結晶性ギア型分子を開発～

ポイント

- ・ 新たなギア型運動を示す分子結晶の開発に成功。
- ・ 温度変化により固体中で分子ギア運動の様子を可逆に変調できるギアシフト現象を世界初で発見。
- ・ 機能性分子マシンの設計に関する分野で重要な進歩。

概要

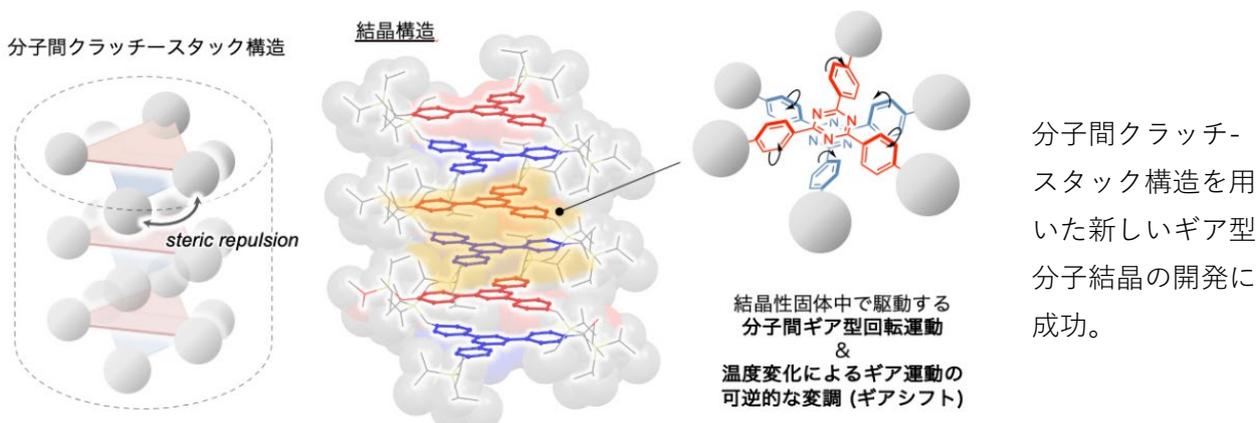
北海道大学創成研究機構化学反応創成研究拠点（WPI-ICReDD）の陳 旻究准教授は、同拠点並びに同大学大学院工学研究院の伊藤 肇教授、同拠点のチツベロ・ミカイル特任助教、リヤリン・アンドレイ特任准教授、同拠点並びに同大学大学院理学研究院の武次徹也教授と共同で、固体中で高秩序回転型運動を示す、新しいギア型分子結晶^{*1}の開発に成功しました。

ギア（歯車）は、現実社会（マクロスケール）における動力の伝達や調整に必要な機械部品です。一方、遥かに小さい分子サイズの世界（ナノスケール）においても、例えば細胞内で「分子モーター」と呼ばれるタンパク質が連動して働くことでギア運動し、機能を発揮しています。これに触発されて、ナノスケールでのギア運動を人工分子によって模倣する研究も盛んであり、機能性分子マシン^{*2}の開発において重要な研究対象となっています。しかし「ギア型分子」はこれまで、主に溶液系で研究されており、分子性結晶内で分子レベルのギア運動を研究した例は非常に少ないのが現状です。

研究グループは、クラッチスタック構造を形成する分子を独自でデザインし、新しい「ギア型分子結晶」の開発に成功しました。この結晶中では、隣接する回転部位同士が互いに連動して回転型運動を示します。さらに、この結晶に温度変化をさせると、分子ギア運動の様子が変化するギアシフトのような特性を示すことを世界で初めて見出しました。

今後、本研究の設計指針を用いて、結晶内で分子間ギア運動を示す多様な機能性固体材料を開発し、その特徴である、従来の固体材料では得られない高秩序回転型運動を活用して、特異な発光性・熱特性・半導体特性の開発が期待されます。

本研究成果は、2023年12月7日（木）、Journal of the American Chemical Society 誌にオンライン掲載されました。



【背景】

「ギア（歯車）」は、マクロスケールにおける動力の伝達や調整に必要な機械部品です。一方、ナノスケールにおいても、細胞内で分子モーターと呼ばれるタンパク質が連動して働くことでギア運動し、機能を発揮しています。これに触発されて、ナノスケールでのギア運動を人工分子によって模倣する研究も盛んであり、機能性分子マシンの開発において重要な研究対象となっています。

しかし、この「分子ギア」はこれまで、主に溶液系で研究されており、結晶内で分子レベルのギア運動を研究した例は非常に少ない状況です。その理由として、溶液中及び結晶中で動く分子ギアの設計指針が大きく異なり、特に結晶中で駆動する分子ギアの場合はその難易度が非常に高いからと考えられています。例えば溶液系では、分子は比較的自由に運動及び回転することが可能なため、一つの分子内でギア運動が実現できる分子構造を設計することで分子ギアの開発に繋がります。

一方、結晶内で動作可能な分子ギアを開発するためには、固体内で (i) 分子またはその一部が回転可能であること、及び (ii) そのような回転型運動を示す複数の部位が互いに連動することができる配列構造を有する、という二つの特性を併せ持つ分子結晶の設計が必須です。しかし、一般的に分子結晶の結晶構造を合理的に制御することが困難であるため、結晶内で分子レベルのギア運動を示すギア型分子結晶の開発は挑戦的な研究課題でした。

【研究手法及び研究成果】

当研究チームは、トリアジンに回転部位としてフェニレンを三つ、その末端にかさ高いシリル基を導入したローター型分子を考案しました。この分子は結晶化の際に、末端のかさ高い部位による分子間立体的反発によって互いに 60° 回転された分子間パッキング構造が形成されると予想しました（図 1）。

この構造体では、回転部位であるフェニレンが回転型運動を示し得る、また、その隣接するフェニレン同士が回転の際に互いに連動して動ける分子間配列構造となると考えました。検討の結果、フェニレンの末端に tri(isopropyl)silylether (-OTIPS) 基を導入すると、予想した分子間パッキング構造が結晶中で形成されることを単結晶 XRD 測定^{*3}により明らかにしました（図 2）。この分子間が噛み合ったパッキング構造を我々はクラッチ-スタック構造と名付けました。

さらに、このクラッチ-スタック構造は、二分子間だけではなく、多数の分子がクラッチ-スタック構造をとりながら一次的に積層したカラム構造を形成していることが分かりました（図 2-c）。この結晶中のフェニレン構造は、その中央部分を回転軸として回転型運動を示し、その動きが隣接するフェニレンと連動していることが重水素固体 NMR 測定^{*4}、そのシミュレーション解析及び量子化学計算手法によって明らかになりました（図 3）。興味深いことに、この結晶は 295 K–350 K 及び 350 K–443 K の二つの温度領域で異なる分子ギア運動を示しました。350 K 以下の温度では、フェニレンは隣接するフェニレンと連動し、 85° 及び 95° の揺動運動を示しました。

一方、結晶の温度を 350 K 以上にすると、クラッチスタック構造における分子間の距離が長くなり、フェニレンの運動が周辺のフェニレンと連動した 180° 回転型運動に変化しました。これらの分子ギア運動は、結晶の温度を変化させることで可逆的に変調（ギアシフト）できます。この固体内で異なる分子ギア運動を可逆的に変化させるギアシフト現象は、本研究により世界で初めて見出された特性です。

【今後への期待】

従来の結晶性ローター型分子^{*5}では、回転部位同士は互いに連動されていないランダムな動きであるため、分子の回転型運動をマクロな固体物性に繋げることが困難です。本研究で開発された結晶性分子ギア構造体では、多数の回転部位が互いに連動して回転型運動を示すため、複雑な構造変化を高い秩序

性で連続的に引き起こすことが可能です。これは今までの分子結晶では不可能でした。また、固体中における熱エネルギー及びイオンなどの物質の拡散は、一制御することが困難とされている課題です。

今後、この設計手法をベースに、この固体内での多数の分子が互いに連動する回転型運動を用いて、固体中における熱エネルギーやイオンなどの物質を秩序性高く運送できる新しい機能性材料の開発を行います。

【関連する研究成果】

北海道大学プレスリリース「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～」

発表日：2023年9月29日

URL：<https://www.hokudai.ac.jp/news/2023/09/post-1318.html>

【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）」、未来社会創成事業「低環境負荷超高効率ペロブスカイト太陽電池の開発（JPMJMI21E6）」、文部科学省データ創出・活用型マテリアル研究開発プロジェクト事業「DX-GEM」（JPMXP1122712807）、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。

論文情報

論文名	A Steric-Repulsion-Driven Clutch Stack of Triaryltriazines: Correlated Molecular Rotations and a Thermo-Responsive Gearshift in the Crystalline Solid（分子間クラッチスタック構造によるギア型回転運動を示す分子結晶と熱応答性ギアシフト特性）
著者名	Mingoo Jin ¹ 、Ryunosuke Kitsu ³ 、Natsumi Hammyo ³ 、Ayana Sato-Tomita ⁵ 、Motohiro Mizuno ⁶ 、Alexander S. Mikherdov ¹ 、Mikhail Tsitsvero ¹ 、Andrey Lyalin ^{1,4,7} 、Tetsuya Taketsugu ^{1,4} 、Hajime Ito ^{1,2} （ ¹ 北海道大学創成研究機構化学反応創成研究拠点（WPI-ICReDD）、 ² 北海道大学大学院工学研究院、 ³ 北海道大学大学院総合化学院、 ⁴ 北海道大学大学院理学研究院、 ⁵ 自治医科大学医学部生物物理学部門、 ⁶ 金沢大学ナノマテリアル研究所、 ⁷ 国立研究開発法人物質・材料研究機構（NIMS））
雑誌名	Journal of the American Chemical Society
DOI	10.1021/jacs.3c08909
公表日	2023年12月7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://jingrouphp.icredd.hokudai.ac.jp/>

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】

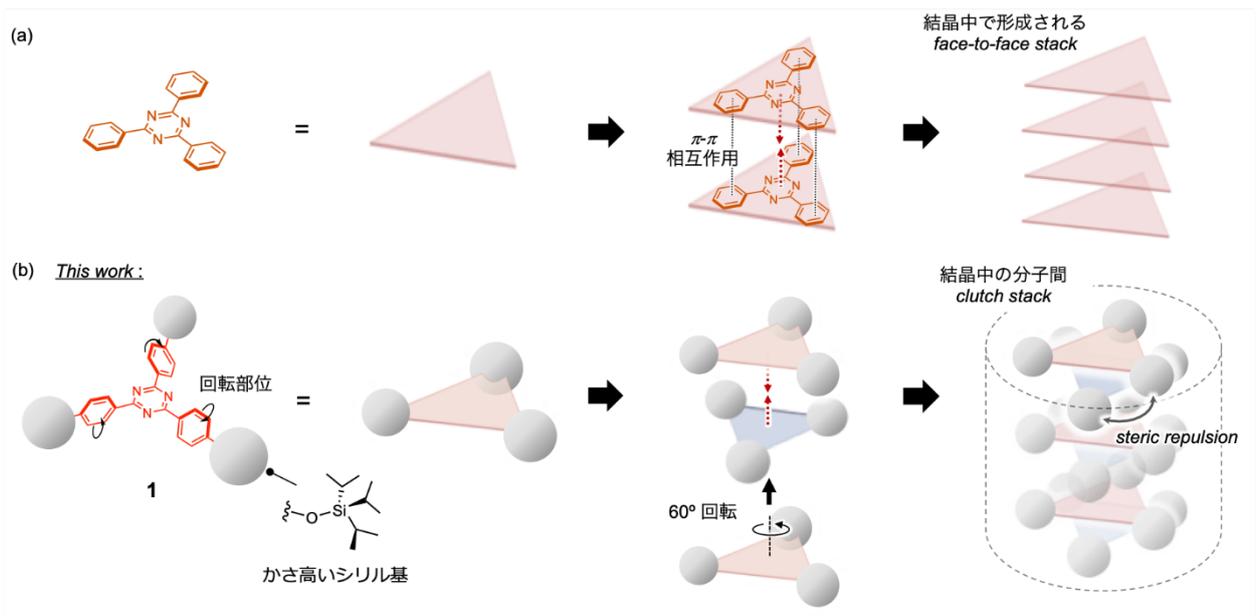


図 1. (a) トリフェニルトリアジンの結晶中における分子間スタック構造。(b) トリフェニルトリアジンの末端にかさ高いシリル基を導入したローター型分子とその予想される結晶中の分子間クラッチ-スタック構造。

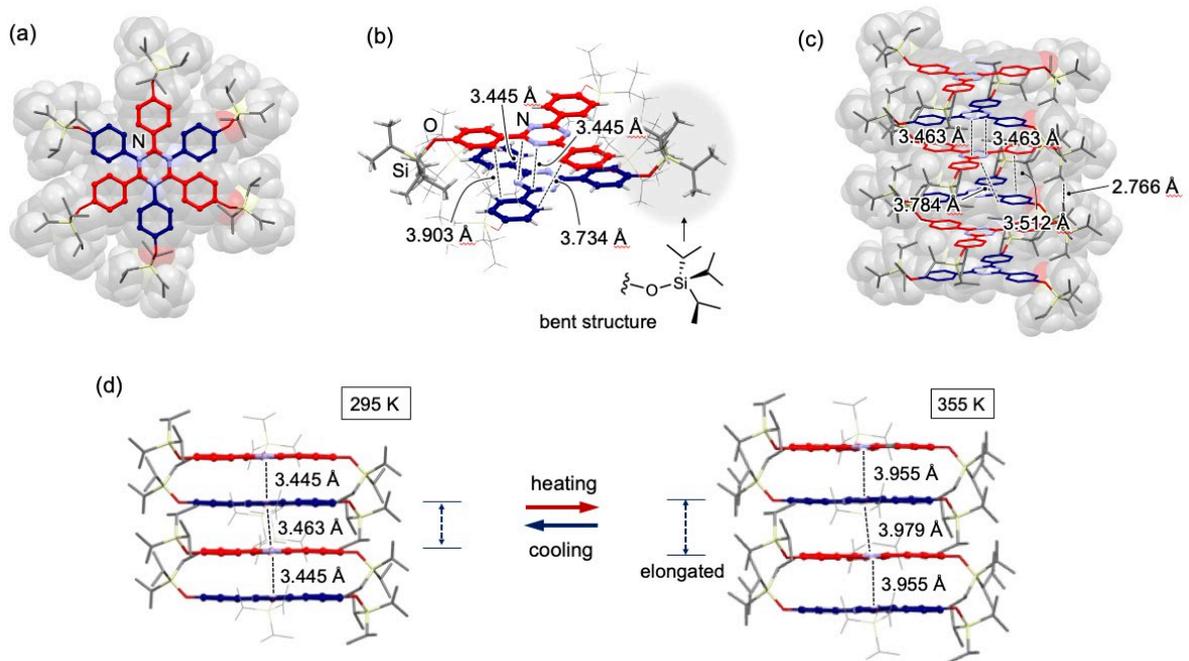
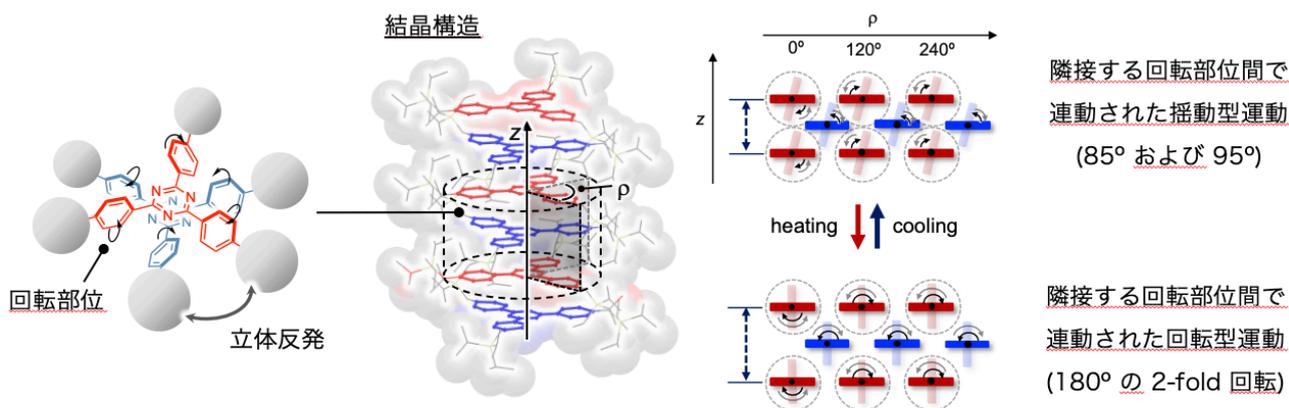


図 2. 単結晶 XRD 測定により得られた結晶構造。(a) 分子間で形成されるクラッチ-スタック構造と (b) その分子間における主要な原子間距離。(c) 一次元に積層された分子間クラッチ-スタック構造。(d) 温度変化による結晶中のスタック構造の可逆的な構造変化。



結晶性固体の中で駆動する分子間ギア型回転運動 & 温度変化に伴うギア運動の変調 (ギアシフト)

図 3. 結晶中でトリフェニルトリアジンの分子間クラッチスタック構造の形成により、ギアシフト現象を示す世界初の結晶性分子ギアの開発に成功。回転部位として導入されたフェニレンが結晶中でその隣り合う回転部位と連動した回転型運動を示す。回転部位は、低温領域 (295 K~348 K) では 85° 及び 95° ジャンプしながら回転され、高温領域 (350 K~443 K) では 180° ジャンプしながら連動した回転型運動を示す。

【用語解説】

- * 1 ギア型分子結晶 … 固体の内部で分子がギアのような機械的な連動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。
- * 5 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。

【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 18 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。



World Premier International
Research Center Initiative