

面不斉 π 共役分子によるお椀型マイクロ結晶の形成と結晶成長制御

Crystal Engineering of Planar Chiral π -Conjugated Molecule into Hexagonal Bowl-shaped Microcrystals

筑波大院数理物質¹, 関西学院大理工² ◯大木 理¹, 山岸 洋¹, 森崎 泰弘², 山本 洋平¹

Fac. of Pure and Appl. Sci., Univ. of Tsukuba¹, Sch. of Sci. and Tech., Kwansai Gakuin Univ.²

◯Osamu Oki¹, Hiroshi Yamagishi¹, Yasuhiro Morisaki² and Yohei Yamamoto¹

E-mail: s-oki@ims.tsukuba.ac.jp

【緒言】 結晶成長のキネティクスを制御し、ナノ・マイクロ光電子材料の形状を緻密に操作する速度論的結晶成長に関心が寄せられている^[1]。しかし、速度論的結晶成長はアモルファスな凝集へ至り易く、光電子物性を支配する単結晶性を失い易い。特に、弱い分子間力で形成される有機結晶では結晶性の確保と形状変調の両立が非常に困難である。本研究では、面不斉 π 共役分子^[2]の速度論的な自己組織化により、単結晶性のお椀型マイクロ結晶を作製し、その成長モデルを解明した。さらに、分子のキラリティや段階的な結晶成長による結晶形状の制御に成功した。

【結果・考察】 面不斉 π 共役分子 (S_p -M1) のエタノール過飽和溶液を大気下で石英基板上に滴下し、溶媒を蒸発させた (Fig. 1a)。基板表面を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察した結果、マイクロ結晶の形成を確認した (Fig. 1b)。結晶は六回対称性のお椀型であり、基板に対して垂直方向に異方的に成長していることが明らかになった。基板上に形成した結晶の X 線回折 (XRD) パターンにおいて、 $2\theta = 27.5^\circ$ (面間距離 $d = 3.2$ Å) に強い回折が観測された (Fig. 1c)。単結晶構造解析より、このピークは六方晶系の面指数 (0 0 12) に対応する回折であることを明らかにした (Fig. 1d)。

結晶成長のキネティクスを過飽和度により制御することで、得られる S_p -M1 の結晶形状を六回対称の宝石型、お椀型、花卉型へと制御出来ることを見出した (Fig. 1e-g)。拡散律速型の結晶成長モデルを参考に、これらの特異的な 3 次元結晶成長プロセスのモデル化に成功した。さらに、段階的な結晶成長を検討した結果、分子のキラリティが同一の場合でのみ六回対称を保持した階層的結晶成長が進行した (Fig. 1h)。一方、キラリティが異なる場合には結晶が連続的に成長しないことを明らかにした (Fig. 1i)。速度論的結晶成長が分子のキラリティに基づいて進行していると考えられる。

[1] Kaplan *et al.*, *Science* **2017**, 355, 1395–1399.

[2] M. Gon *et al.*, *Chem. Eur. J.* **2016**, 22, 2291–2298.

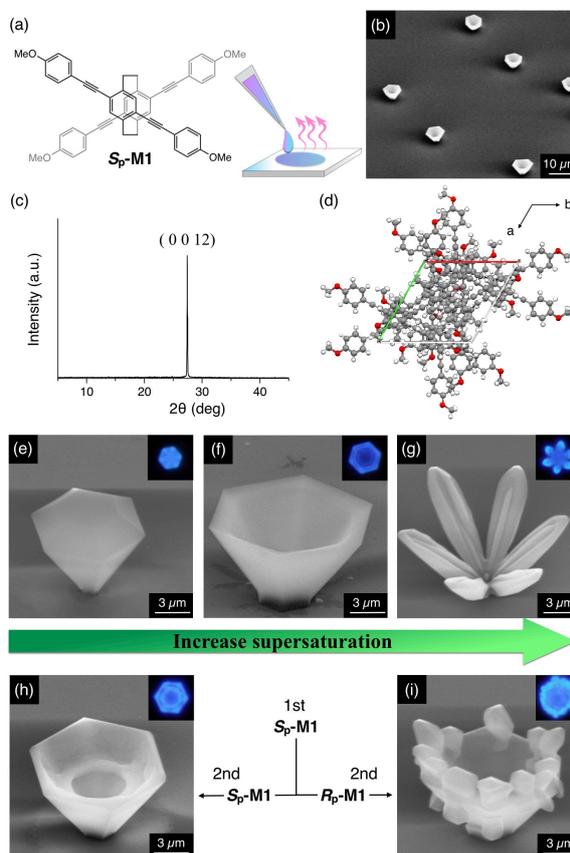


Fig. 1. (a) Molecular structure of S_p -M1 and schematic representation of the crystallization of S_p -M1 on a quartz substrate. (b) SEM micrograph of self-assembled microcrystals. (c) Powder XRD pattern of the crystals grown on a quartz substrate. (d) Schematic representation of the molecular packing of S_p -M1. (e-g) SEM and fluorescent micrographs of self-assembled jewelry- (e), bowl- (f), and flower-shaped (g) microcrystals by crystallization with different degree of supersaturation. (h, i) SEM and fluorescent micrographs of hierarchically grown crystals with enantiopure S_p -M1 (h) and enantiomers (i, S_p -M1 and R_p -M1).