

面不斉 π 共役分子のリビングかつ一軸異方的なお椀型マイクロ単結晶の構築

Living uniaxial assembly of planar chiral molecule into dendritic single-crystalline micro-vessels

筑波大院数理物質¹, 関西学院大生命環境², 産総研³, リガク⁴

○大木 理¹, 山岸 洋¹, 森崎 泰弘², 則包 恭央^{1,3}, 佐藤 寛泰⁴, 山本 洋平¹

Fac. Pure and Appl. Sci., Univ. of Tsukuba¹, Sch. Bio. and Env. Sci., Kwansei Gakuin Univ.², AIST³, Rigaku⁴

○Osamu Oki¹, Hiroshi Yamagishi¹, Yasuhiro Morisaki², Yasuo Norikane^{1,3}, Hiroyasu Sato⁴, and Yohei Yamamoto¹

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

【緒言】 速度論的結晶成長は、熱平衡場では得られないデンドリティックな結晶形状の緻密な制御を可能とする結晶工学技術である^[1]。しかし、その極めて速い成長様式がゆえに、デンドリティック結晶の外形、サイズ、配向等の精密制御は未だ困難である。本研究では、面不斉 π 共役分子の速度論的な自己組織化を制御し、基板上で一軸異方的かつ単分散性の高いお椀型マイクロ単結晶を作製した。お椀形状に至るリビングなデンドリティック結晶成長過程を明らかにし、分子の表面拡散やキラリティを因子とする結晶形状の精密制御に成功した。また、お椀型結晶の高次の敷き詰めや液体を確保する器の機能を実証した。

【結果・考察】 面不斉[2,2]パラシクロファン π 共役分子((*S_p*)-CP, Fig 1a)^[2]のエタノール過飽和溶液 (1.0 mg mL⁻¹)を調整し、石英基板上に滴下して溶媒を蒸発させることで基板状での自己組織化を検討した。SEM 観察の結果、基板に対し垂直に直立した逆六角錐お椀型マイクロ粒子の形成を確認した(Fig. 1b)。得られた粒子の単結晶および粉末 X線構造解析の結果、お椀型マイクロ粒子は(*S_p*)-CPの単結晶(空間群 *P6₃*)のデンドリティック結晶であり、基板上では(001)面で接着し *c* 軸が垂直に配向していることを確認した(Fig. 1c)。

結晶成長の経時変化を SEM ならびに蛍光顕微鏡で包括的に追跡した。その結果、お椀型結晶は基板上での核生成と六角プレートの形成、{102}面に沿った頂点の優位的な成長、そして側面の充填成長という溶液過飽和度の変化に依存した成長様式の変遷を経て構築されていることを明らかにした(Fig. 1d)。この一連の階層的デンドリティック結晶成長は基板上の広い範囲で同時に進行し、高い粒径単分散性(PDI < 0.01)で成長するというリビングな成長様式が確認された(Fig. 1e)。また、形成したお椀型マイクロ結晶は逐次的なモノマーの添加に対しキラル選択的な連続的デンドリティック結晶成長を示し、その末端が活性であるというリビング性も示した(Fig. 1f)。本発表では、さらに得られたお椀型結晶の敷き詰め構造の形成や微小体積の流体を制御する器としての機能も報告する。

【参考文献】 [1] Y. Oaki *et al.*, *Cryst. Growth Des.* **2003**, 3, 711.

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

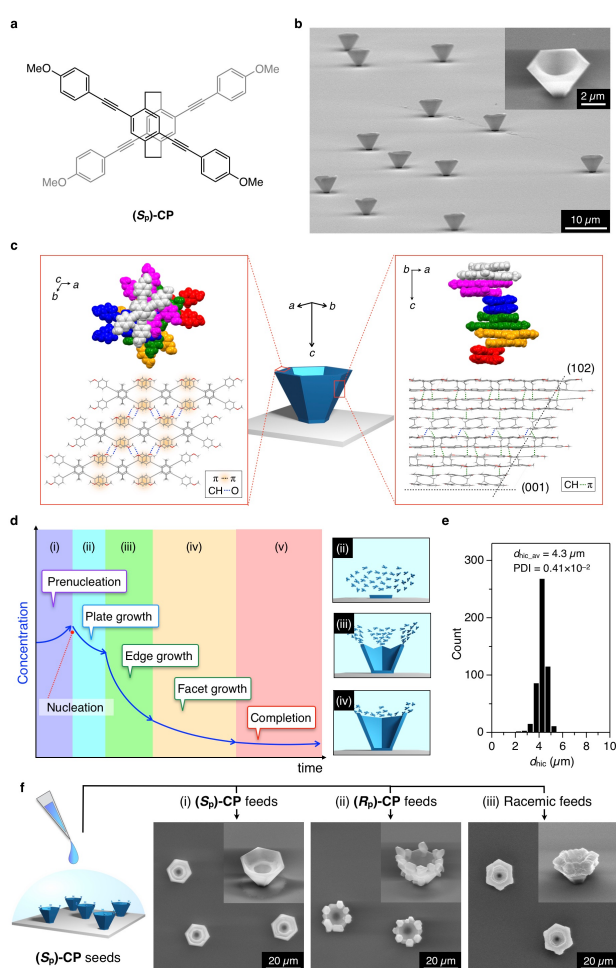


Fig. 1. (a) Molecular structure of (*S_p*)-CP. (b) SEM micrograph of self-assembled microcrystals. (c) Schematic representations of the molecular packing arrangement and intermolecular interactions of (*S_p*)-CP. (d) Schematic diagram of the time-course profile of the concentration and schematic representations of (i) plate-, (iii) edge-, and (iv) facet growth scheme. (e) Histogram of d_{hic} of the microcrystals measured from over an area of 1mm². (f) SEM micrographs of hierarchical microstructures after the addition of (i) (*S_p*)-CP, (ii) (*R_p*)-CP, and (iii) their racemic feeds to the micro-vessel seeds of (*S_p*)-CP.