イオン液体アシスト真空蒸着法による環状尿素結晶の生成と構造解析

Cyclourea crystals fabricated via ionic liquid-assisted vacuum vapor deposition 神戸大院工¹, JST さきがけ², ^O(M2)岡本響子¹, 堀家匠平^{1,2}, 小柴康子¹, 石田謙司¹ Kobe Univ.¹, JST PRESTO² ^OKyoko Okamoto¹, Shohei Horike^{1,2}, Yasuko Koshiba¹, Kenji Ishida¹

E-mail: kishida@crystal.kobe-u.ac.jp

1. 緒言

ポリ尿素は高い化学的安定性や加工性を有 することから、工業材料として広く利用されて きた。また尿素基(NH-CO-NH)は水素結合の 供与体、受容体として期待され、自己組織化や 分子認識の分野でも注目されている¹⁾。しかし ポリ尿素は一般にアモルファスであり、水素結 合性結晶としての物性評価が困難であった。一 方、尿素オリゴマー(低分子量体)は真空蒸着 を適用可能であり²⁾、水素結合を介した高度秩 序形成やX線構造解析への展開が期待される。

これまで当グループは、Fig.1(a)に示すイオ ン液体(IL)アシスト真空蒸着法(真空蒸着と 溶液成長の融合プロセス)^{3,4}により、脂肪族尿 素オリゴマーOUA11(Fig.1(b))の単結晶化を 試みてきた⁵⁾。今回、IL中にOUA11を真空蒸 着した所、鎖状分子の1次構造が鎖状から環状 に構造転換し、かつ単結晶化するという非常に 興味深い知見が新たに得られたので、X線結晶 構造解析のデータとともに報告する。

2. 実験方法

Figure 1(b)に使用した IL [Emim] [TFSI]の構 造を示す。[Emim][TFSI]液滴 30 μL をガラス基 板上に滴下し、基板温度:室温、約 10⁻³Pa の高 真空下にて OUA11 を蒸着投入した。得られた 結晶は偏光顕微鏡で観察するとともに、IL か ら取り出した後、X 線単結晶構造解析を実施し た。

3. 結果と考察

Figures 1(c, d)に、IL 中で得られた結晶の偏光 顕微鏡像を示す。低蒸着速度では長辺約 500 μmの大きい結晶(Fig. 1(c))が、高蒸着速度で は長辺約 100 μm 程度の比較的小さい結晶(Fig. 1(d))が得られた。また蒸着速度が高いほど多 くの結晶が生成した。高蒸着速度は、IL 中にお ける蒸着投入分子の過飽和度の増加をもたら し、高い核生成頻度にて小さいサイズの結晶が 成長したと考えられる。

IL から取り出した結晶の単結晶構造解析の 結果、Fig. 1(e)のように構造決定された。すな わち尿素基1個を含む14員環の環状尿素の斜 方晶系(*a* = 9.0299 Å, *b* = 17.5201 Å, *c* = 7.7879 Å)であり、a 軸方向に尿素基間の水素結合 (CO…HN)を形成するように配向してパッキ ングしていることがわかった。得られた環状尿 素の原子数が、原料 OUA11 のモノマーユニッ ト1個分であることから、プロセス中に鎖状か ら環状への構造変化が生じたと言える。Ⅱ 無 しの基板上ではOUA11の鎖状分子薄膜のみが 形成し、このような結晶は成長しなかったこと から、OUA11 を不揮発性液体に蒸着供給する 結晶成長プロセスで初めて得られる構造変化 であると推測される。また水素結合性官能基の 存在と併せて環状構造を取ることは、将来的な 原子、分子認識の媒体としても期待される。 謝辞

本研究で使用した尿素オリゴマーはユニチカ(株)から 提供を受けた。X線結晶構造解析は文部科学省ナノテ クノロジープラットフォーム事業(分子・物質合成) の支援により NAIST で実施された。また、研究の一部 は JSPS 科研費ならびに JST CREST, JST さきがけによ る研究助成を受けたものである。

参考文献

(1) Xin Wu et al., Chem 5, 1210–1222, (2019).

- (2) M. Morimoto et al., J. Master. Sci. (2018).
- (3) Takeyama et al., *Cryst. Growth Des.* **11**, 2273-2278 (2011).
- (4) Horike et al., Jpn. J. Appl. Phys. 53, 05FT03 (2014).
- (5) Okamoto et al., KJF-ICOMEP, PD1-08 (2021).



Fig. 1 (a) Schematic of IL-assisted vapor deposition. (b) Molecular structures of the used chemicals. Optical microscope images of the crystals fabricated via deposition into [Emim][TFSI] droplets with the deposition rates of (c) 0.84 × 10⁻⁴ and (d) 4.2 × 10⁻⁴ mg min⁻¹. (d) Crystal structure of the cyclourea detected by X-ray crystallography.