

柔軟な結晶の動的分子間を利用した特異機能性材料の創成

神奈川大学 工学部物質生命化学科 特別助教 (助成時)
神奈川大学 化学生命学部応用化学科 特別助教 (現在)
楠本 壮太郎

【背景】

結晶とは、原子や分子が規則正しく配列した固体材料のことを指し、共有結合結晶、イオン結晶、金属結晶などがある。これらは原子や分子が強い結合や相互作用を形成し、高密度に充填されている。そのため加工性や柔軟性に非常に乏しいという性質を示す。デバイスのフレキシブル化が進む現代において、物質の柔軟性の向上は非常に重要な課題である。2012年に分子結晶において、カフェイン共結晶で最初の結晶柔軟性が報告されて以来、柔軟結晶に関する研究は急速に発展してきた。柔軟な変形様式には、「弾性変形」及び「塑性変形」があり、弾性変形とは結晶の可逆的変形、塑性変形とは形状が戻らない不可逆的変形である。これまでそれら柔軟性発現とメカニズムの解明に関する研究は多くなされてきたが、「機能性有する柔軟結晶の創製」と「機能性と曲げの関連」に関する研究は少ない。

本研究では、結晶材料の更なる高度化を目指し、発光や誘電特性を示す機能性分子から構成される柔軟な結晶作製を試みた。

【結果と考察】

・非対称性分子を用いた極性弾性結晶の創製

極性結晶とは結晶内で分子が同一の方向を向いている結晶であり、強誘電体、圧電体、焦電体、非線形光学(NLO)材料などとして利用されているため、柔軟な結晶を利用することでその用途を大きく拡大することが可能である。しかし、柔軟に曲がる性質を持つ結晶については稀である。非対称性分子は対称性の低さから、極性空間群の発現が期待できる。

本研究ではいくつかハロゲン基を有する非対称分子を選出しその試薬を再結晶することで単結晶を得た。その中で、4-Amino-2-chloropyridine(1)の単結晶において弾性変形できることを見出し、構造解析の結果、空間群は $Pna2_1$ の極性を有することが分かった。この結晶の比誘電率を測定した結果、周波数の全範囲で非常に大きな値を示しており、150000 以上あることが確認された。有名な極性結晶であるチタン酸バリウムやロッシェル塩の比誘電率が 4590、100~1200 であることから、非常に大きな値であることが分かった。この理由として分子間相互作用が非常に弱いことが挙げられ、結晶中で電場に伴って分子が回転することで、非常に大きな比誘電率が得られていると考えられる。

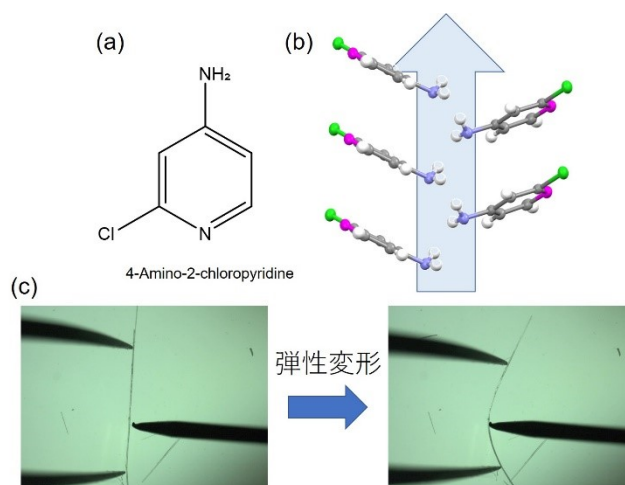


Fig. 1 (a)1 の分子構造 (b)極性空間群の発現 (c)弾性変形の様子

・発光特性有する弾性結晶の開発

本研究では、柔軟な結晶の中でも発光特性を持つ結晶について焦点を当てた。発光性を有する柔軟な結晶は、その反射特性を利用して光導波路として応用が期待できる。アントラセンやナフタレン誘導体は、広い π 共役に起因し紫外線に対する蛍光特性、高安定性を有している。従って本研究では、ナフタレンやアントラセン誘導体を用いることで発光特性を有する柔軟結晶の作成を目的として研究を行った。柔軟な結晶の作製には弱い相互作用の導入が必要であるため、 π - π 相互作用やCH \cdots π を期待できる Terpyridine をナフタレンやアントラセンに導入した有機分子を設計した(Fig. 2)。Terpyridine の導入による π 共役系の拡張により、可視光領域における優れた発光体として期待できる。メタノール中から再結晶させることで 2 と 3 の針状の黄色単結晶を得た。外部応力に対する機械的性質を調べるため、2 の結晶の片端または両端をピンセットまたはグリースで固定し、金属針で一番大きな面(001)に応力を加えた。応力を加えると、曲げることができ、力を取り除くと元の状態に復元したため弾性を示した。興味深いことに、結晶の(010)面に応力を加えても、同じ弾性を示し、多面的な弾性柔軟性を示した (Fig. 3)。3 の場合も同様であった。通常分子結晶はその異方性から、一つの面でしか曲げる事が出来ないが、2 と 3 の結晶は、珍しい多面的に変形可能な結晶であった。

2 と 3 の発光挙動について調査すると、2 が 541 nm、3 が 530 nm に発光極大を示す黄色発光(Fig. 4)が観測された。本研究では確認することが出来なかったが、これらの多面的弾性結晶は曲げ機構の違いにより、曲げる方向によって異なる発光を示すことが期待される。

「発光特性有する弾性結晶の開発」に関して、2022年10月に RSC 誌の *CrystEngComm* にアクセプトされた [1]。

[1] "Multi-faceted elastic flexibility of 1-naphthyl and 9-anthryl 2,2':6',2"-terpyridine crystals" S. Kusumoto*, K. Oishi, M. Nakaya, R. Suzuki, M. Tachibana, Y. Kim, Y. Koide*, S. Hayami*, *CrystEngComm*, 2022, 24, 8303-8308.

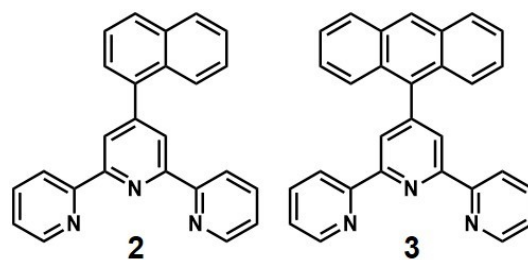


Fig. 2 2, 3 の分子構造

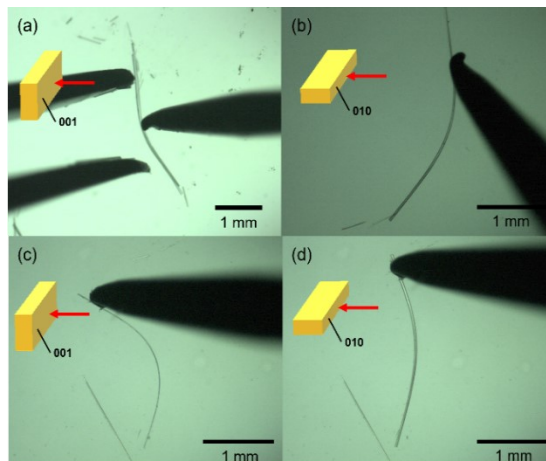


Fig. 3 (a,b) 2 のそれぞれの面での弾性変形の様子 (c,d) 3 のそれぞれの面での弾性変形の様子

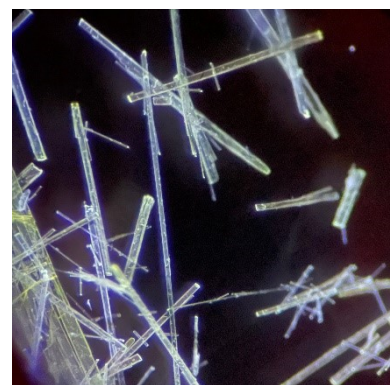


Fig. 4 3 の結晶の発光の様子