

2023 年度年次報告書

原子・分子の自在配列と特性・機能

2021 年度採択研究代表者

伊藤 傑

横浜国立大学 大学院工学研究院

准教授

擬ラセミ分子の自在配列による高機能性有機結晶の創出

研究成果の概要

本研究では、キラルな有機分子が有する相補性を利用して、右手型と左手型で構造の一部が異なる「擬ラセミ分子」を同一の結晶中に配列する技術を確立することを目的としている。異なる置換基を持つ分子を精密に配列することで、従来の手法で得られる結晶では実現困難な機能を示す有機結晶が得られることが期待される。昨年度までの研究では、メチル基またはエチル基を持つ擬ラセミ分子を配列した 2 種類の細孔を持つ有機結晶や、ナフタレン環またはベンゾチアジアゾール環を持つ擬ラセミ分子を配列した発光性有機結晶を創製した。

本年度の研究では、メチル基またはエチル基で囲まれた 2 種類の細孔を持つ擬ラセミ分子結晶が特徴的な分子吸着挙動を示すことを明らかにした。まず、窒素吸着等温線の測定と詳細な解析により、擬ラセミ分子結晶が細孔径の異なる 2 種類の 1 次元細孔に窒素分子を吸着することを実験的に確認した。次に、1-ブタノール蒸気の吸着実験を行い、メチル基で囲まれた細孔内のみに、互いに水素結合を形成した 1-ブタノール分子と水分子が吸着し、らせん状に配列することを単結晶 X 線構造解析により明確に決定した。本成果は、擬ラセミ分子の置換基の立体効果の違いに応じて、2 種類の細孔内における水素結合形成能が顕著に異なることを反映した結果である。

発光性擬ラセミ分子結晶の研究では、擬ラセミ結晶と単一エナンチオマーからなる結晶が、回転方向の異なる円偏光発光を示すことを見出した。また、二成分結晶の発光機能に関する知見を得るため、アキラルな発光分子と非発光性顔料からなる相分離型結晶について検討し、機械的刺激による発光強度のスイッチングを実現した。さらに、右らせん型と左らせん型の分子が交互に積層する複素 8 環性分子結晶を得るとともに、その発光機能を解析した。今後はこれらの知見を生かすことで、擬ラセミ結晶による高度な発光機能の開拓を推進する。

【代表的な原著論文情報】

- 1) Rikuto Kubota, Shohei Takahashi, Sayaka Nagai, and Suguru Ito, “Mechanoresponsive Fluorescence On–off Switching of Two-component Emitters Composed of Mechanochromically Luminescent Dyes and Non-emissive Pigments”, *Chemistry An Asian Journal*, 18(10), e202300124 (2023).
- 2) Ayaka Sumida, Shohei Takahashi, Sayaka Nagai, and Suguru Ito, “Fused heteroaromatic donor–acceptor fluorophores: enhanced brightness and variable emission characteristics”, *Chemistry Letters*, 53(4), upae047 (2024).