

原子・分子の自在配列と特性・機能
2021 年度採択研究代表者

2022 年度
年次報告書

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もつ構造の相補性を活用し、右手分子と左手分子で部分構造が異なる「擬ラセミ分子」を同一の結晶中に規則正しく配列する技術を確立することを目的としている。部分構造の違いにより物性が異なる2分子を精密に配列する技術を確立することで、従来の配列手法では得難い高機能性有機結晶を創製することを目指している。2021年度の研究では、メチル基またはエチル基をもつ擬ラセミ体のジアルデヒドを組み込んだ大環状イミンを得ることに成功するとともに、ナフタレン環またはベンゾチアジアゾール環をもつ発光性擬ラセミ分子を創製した。

2022年度は、アルキル鎖長の異なる種々の脂肪族ジアミンを用いて、メチル基またはエチル基を有するキラルジアルデヒドから種々の擬ラセミ大環状イミンを得ることに成功した。特に、エチレンジアミンを用いた場合、2分子の*S*体と2分子の*R*体からなる大環状イミンが2種類の一次元細孔を有する結晶として得られた。擬ラセミ分子結晶の一次元細孔には、結晶化に用いた溶媒が含まれていたが、加熱により溶媒分子を除去しても細孔性結晶の構造が維持されることを確認した。今後の研究では、擬ラセミ分子結晶に特有の細孔構造を活かした機能の発現を目指す。

一方、ナフタレン環またはベンゾチアジアゾール環を有する擬ラセミ分子を配列した発光性有機結晶を得ることに成功した。両分子のみからなる結晶は、機械的刺激を加えても発光色が有意に変化しなかったが、擬ラセミ結晶は機械的刺激により発光色に変化した。また、高機能性有機結晶を得る指針を確立するべく、アキラルな有機分子からなる分子内・分子間ドナー・アクセプター型結晶についても検討し、種々の外部刺激に応答する発光性有機結晶を得る手法を開発した。今後、本知見を活用することで、擬ラセミ有機結晶による高度な発光センシングの実現に取り組む。

【代表的な原著論文情報】

- 1) “Extension of the mechanoresponsive luminescence shift via formation of a doped organic crystal”, Ryohei Yoshida, Takashi Tachikawa, and Suguru Ito, *Chemical Communications* Vol. 58, No. 48, pp. 6781–6784, 2022,
- 2) “Tunable mechanochromic luminescence via surface protonation of pyridyl-substituted imidazole crystals”, Rikuto Kubota, Yanqiu Yuan, Ryohei Yoshida, Takashi Tachikawa, and Suguru Ito, *Materials Advances* Vol. 3, No. 14, pp. 5826–5835, 2022
- 3) “Solvates of a dianisyl-substituted donor–acceptor-type benzothiadiazole: mechanochromic, vapochromic, and acid-responsive multicolor luminescence”, Takumi Yagi, Takashi Tachikawa, and Suguru Ito, *CrystEngComm* Vol. 25, No. 16, pp. 2379–2389, 2023