

1P033

有機分子結晶の欠陥によるナノ構造制御

(日大・文理) O十代 健, 畠山 義清

Nano morphology control by defects of organic crystals

(Nihon University) OKen Judai, Yoshikiyo Hatakeyama

【序】

ナノテクノロジーにおける自己集合・自己組織化では、原子・分子の結晶成長をナノサイズで制御することで達成され、その結晶成長では分子間の相互作用が非常に重要となってくる。我々は、分子間の相互作用を巧みに利用することで、ナノ構造を結晶成長により制御することを試み、特に光学活性中心を持たないアキラルな分子から、1種のらせん構造でもあるキラルなナノ構造の捻じれたナノリボンが得られることに注目し研究を展開している。銀アセチリドとアセチルサリチル酸の2つの分子で結晶の捻れを調べたところ、不純物が結晶中に取り込まれる共通点を見出した。

【実験・銀トリルアセチリド】

硝酸銀をトリエチルアミン存在下 p-エチニルトルエンと反応させ、p-銀トリルアセチリドを生成した。トリメチルホスフィンと錯形成させることでトルエン溶媒へ可溶とし、エタノール溶媒で希釈することで銀トリルアセチリドの再結晶を得た。このとき、蛍光灯の光を照射すると溶液が赤色に変化し光反応物が生成している。得られた結晶は、5kVで走査型電子顕微鏡(SEM)およびCuのK α 線による粉末X線回折(XRD)で分析した。

【実験・アセチルサリチル酸】

アセチルサリチル酸3mgに15%程度のサリチル酸を混ぜた試料をプレパラートとカバーガラスで挟み込み、ホットプレート上で135°Cに加熱した。融解後、室温で冷却し、簡易型の偏光顕微鏡を用いて、クロスニコルによる観測をした。

【結果と考察】

今回の実験で使用した p-銀トリルアセチリドとアセチルサリチル酸は、共に光学活性中心を持たないアキラルな分子である。図1に得られた銀アセチリド再結晶のSEM像を示したが、ナノリボン構造が捻じれていることが判る。再結晶の際に光照射を行ったが、光照射生成物が不純物として、結晶中に取り込まれると、光を照射しないサンプルと比べ、ナノリボン結晶の捻じれが促進されている。

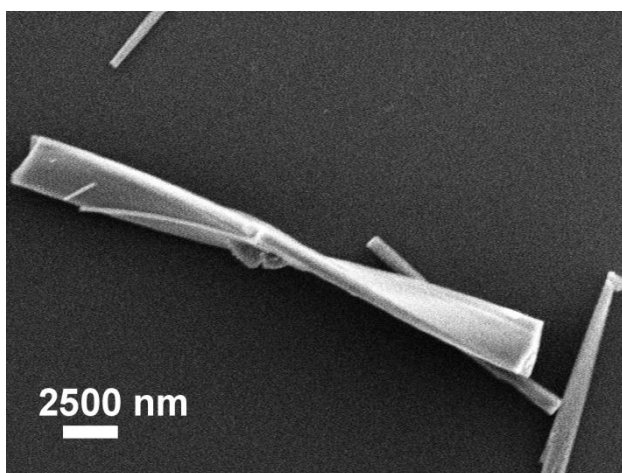


図1 p-銀トリルアセチリドのSEM写真

たないアキラルな分子である。図1に得られた銀アセチリド再結晶のSEM像を示したが、ナノリボン構造が捻じれていることが判る。再結晶の際に光照射を行ったが、光照射生成物が不純物として、結晶中に取り込まれると、光を照射しないサンプルと比べ、ナノリボン結晶の捻じれが促進されている。

ナノリボンの捻じれには、右巻きと左巻きの向きがあり、キラルな構造体である。アキラルな分子の自己集合でキラルな構造体を得ることに成功したともいえる。

次に捻じれる機構を解明するため、分子結晶構造を XRD を用いて調べた(図2)。a 軸 1.663 nm, c 軸 1.109 nm, β 98.515° のユニットセルを仮定して、主要な回折ピークの帰属を記した。しかし、図中に b 軸関係の回折ピークが存在しない。これは、得られたナノリボンが薄く、b 軸方向の回折ピーク幅が広がってしまったためだと考えられる。また、a 軸 c 軸関連の帰属に消滅則が見られないため、 $P2_1$ といった空間群が示唆される。これはキラルな空間群であり、アキラルな分子であるが、キラル結晶化を通じて、捻じれが生じることができたと考えている。

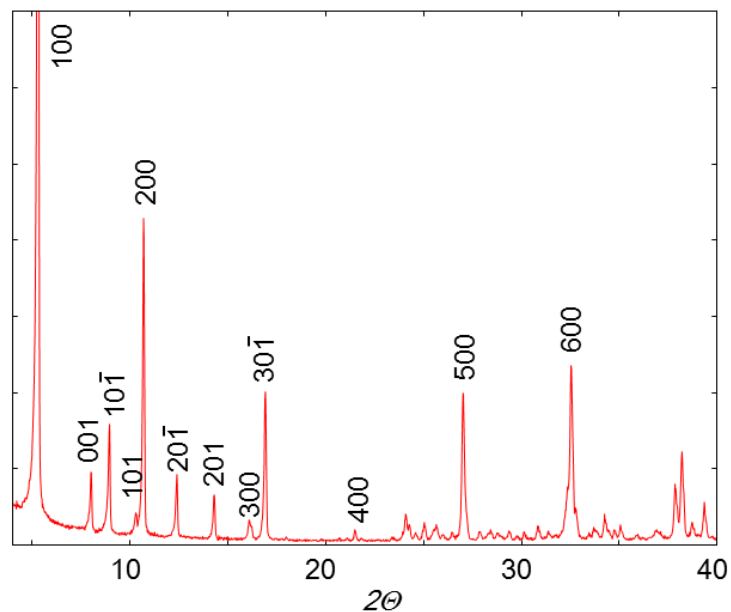


図2 p-銀トリルアセチリドのXRDと帰属

同様にアキラルな分子からキラルな構造物を得られる例として、アセチルサリチル酸の再結晶の実験を行った。図3に2つの偏光子を直交させるクロスニコルの状態で測定したアセチルサリチル酸の偏光顕微鏡像を示した。針状結晶・柱状結晶が星形に凝集したスフェルライト構造として観測されたが、結晶の成長方向に色彩の周期的な変化が見られている。これらは、結晶の方位

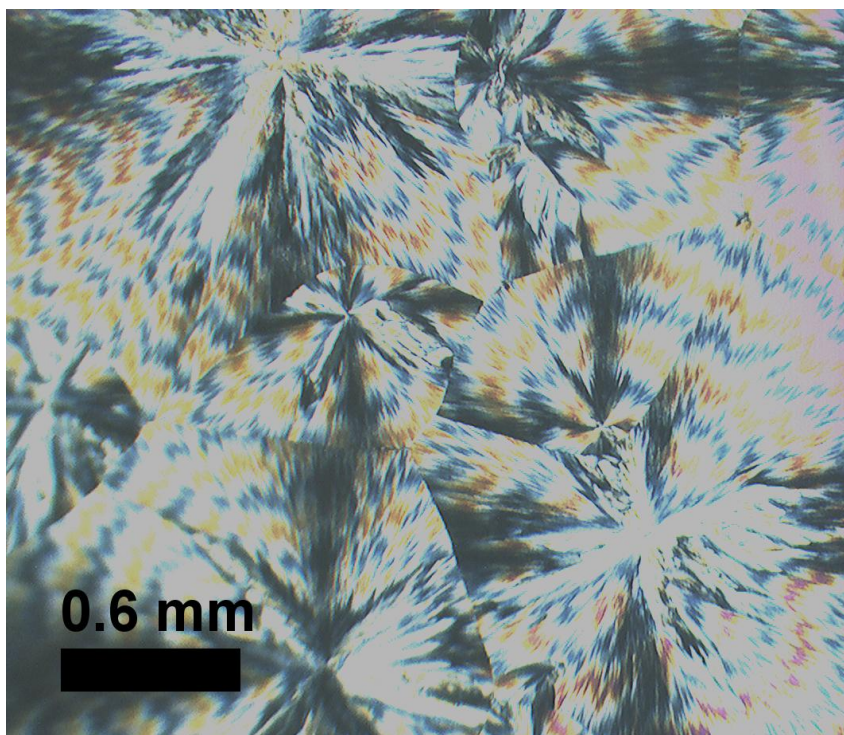


図3 アセチルサリチル酸の偏光顕微鏡像(クロスニコル)

面が回転しているためであり、銀アセチリドと同様に結晶が捻じれていることが推測される。アセチルサリチル酸も光学活性中心のないアキラルな分子であるが、サリチル酸を不純物として結晶に取り込めると、結晶が捻じれるようになる。結晶サイズは大きく異なるが、不純物が関与する点は、銀トリルアセチリドの例と共通している。