慶應義塾大学学術情報リポジトリ
Keio Associated Repository of Academic resouces

Title	ねじれ結晶成長によるマクロなキラル構造の構築と機能開拓
Sub Title	Creation of macroscopic chiral structures through twisting crystal growth and exploration of their functions
Author	今井, 宏明(Imai, Hiroaki)
Publisher	
Publication year	2012
Jtitle	科学研究費補助金研究成果報告書 (2011.)
JaLC DOI	
Abstract	本研究では, 結晶のねじれ成長現象を自在に制御し, 多様な物質におけるねじれ結晶の集積化・階層化を達成するとともに, マクロなキラリティによる新規な機能開拓を目指した. 成果(1)として, サブミクロン～シングルミクロンスケールのねじれ結晶集積体の形成を達成し、その光学特性を評価した. ニクロム酸カリウム - ポリアクリル酸系において, ガラス基板へのディップコーティング法によって基板に沿って配向・集積したねじれ結晶集積体を構築した. この集積体はねじれピッチおよび方位に対応してレーザの干渉を引き起こすことが示された. また, 成果(2)として, 有機溶媒および高分子マトリクスを用いた有機結晶におけるねじれ形成法を確立した. 有機溶媒の蒸発に伴うピレンの結晶成長において高分子の共存によってマクロなキラリティをもつ構造体が形成された. 高分子と結晶表面との相互作用が成長のユニットを傾いた形状へと変化させ, ねじれ成長を生じさせると考えられる. さらに, この手法の有効性を他の有機分子結晶においても確認した. 以上のように本研究では, マクロなキラリティの機能開拓に向けて, 微小サイズのねじれ結晶の配向・集積手法を確立するとともに, これまで水溶液系のイオン性結晶に限定されていたねじれ結晶成長を有機溶媒系の有機分子結晶へと拡張することに成功した.
Notes	研究種目：挑戦的萌芽研究 研究期間：2010～2011 課題番号：22656158 研究分野：工学 科研費の分科・細目：無機材料
Genre	Research Paper
URL	https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=KAKEN_22656158seika

慶應義塾大学学術情報リポジトリ(KOARA)に掲載されているコンテンツの著作権は、それぞれの著作者、学会または出版社/発行者に帰属し、その権利は著作権法によって保護されています。引用にあたっては、著作権法を遵守してご利用ください。

The copyrights of content available on the KeiO Associated Repository of Academic resources (KOARA) belong to the respective authors, academic societies, or publishers/issuers, and these rights are protected by the Japanese Copyright Act. When quoting the content, please follow the Japanese copyright act.

様式Ｃ－１９

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成２４年３月３１日現在

機関番号：３２６１２
研究種目：挑戦的萌芽研究
研究期間：2010～2011
課題番号：２２６５６１５８
研究課題名（和文）　ねじれ結晶成長によるマクロなキラル構造の構築と機能開拓
研究課題名（英文）　Creation of macroscopic chiral structures through twisting crystal growth and exploration of their functions

研究代表者
今井 宏明（IMAI　HIROAKI）
慶應義塾大学・理工学部・教授
研究者番号：70255595

研究成果の概要（和文）：
本研究では，結晶のねじれ成長現象を自在に制御し，多様な物質におけるねじれ結晶の集積化・階層化を達成するとともに，マクロなキラリティによる新規な機能開拓を目指した．成果(1)として，サブミクロン～シングルミクロンスケールのねじれ結晶集積体の形成を達成し、その光学特性を評価した．二クロム酸カリウムーポリアクリル酸系において，ガラス基板へのディップコーティング法によって基板に沿って配向・集積したねじれ結晶集積体を構築した．この集積体はねじれピッチおよび方位に対応してレーザの干渉を引き起こすことが示された．また，成果(2)として，有機溶媒および高分子マトリクスを用いた有機結晶におけるねじれ形成法を確立した．有機溶媒の蒸発に伴うピレンの結晶成長において高分子の共存によってマクロなキラリティをもつ構造体が形成された．高分子と結晶表面との相互作用が成長のユニットを傾いた形状へと変化させ，ねじれ成長を生じさせると考えられる．さらに，この手法の有効性を他の有機分子結晶においても確認した．以上のように本研究では，マクロなキラリティの機能開拓に向けて，微小サイズのねじれ結晶の配向・集積手法を確立するとともに，これまで水溶液系のイオン性結晶に限定されていたねじれ結晶成長を有機溶媒系の有機分子結晶へと拡張することに成功した．

研究成果の概要（英文）：
Twisted growth of various inorganic and organic crystals was investigated by using organic matrix. Oriented assembly of micrometric twisted crystals on a glass substrate was achieved through dipping of an aqueous solution containing of $K_2Cr_2O_7$ and poly (acrylic acid). The oriented microstructures of $K_2Cr_2O_7$ exhibited a unique optical property originating from the periodic twisted crystal growth. The crystal morphology of an organic molecule, pyrene, formed in an organic solvent changed from polyhedral shapes into characteristic curving forms, such as sigmoidal and helical architectures, with increasing the concentration of a polymer, polyvinyl pyrrolidone. The curving forms are inferred to be constructed through a twisted assembly of asymmetric units under diffusion-limited conditions. The controlled growth of inorganic and organic crystals using the polymer matrix would provide a novel type of functional materials having macroscopic chirality.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合　計
2010 年度	2,000,000	0	2,000,000
2011 年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
年度			
総　計	3,100,000	330,000	3,430,000

研究分野：工学
科研費の分科・細目：無機材料
キーワード：結晶成長，ねじれ，キラリティ，有機結晶，光学特性，ゲル

１．研究開始当初の背景

ねじれは自然界に広く見られる形態で，ミクロのねじれは分子の安定性や機能性を向上させ，マクロなねじれは生命活動に不可欠な強度や運動性などを確保している．すなわち，自然界のねじれ＝機能である．一方，人工系においてもポリマーの球晶などで特定方向にねじれて成長したマクロな結晶が存在することが知られている．しかしこれらの人工系のねじれ≠機能であり，応用面で期待されることは少なかった．その理由は，ねじれを発現する物質が限定的であること，また，ねじれ発現のメカニズムが明確でなく制御が困難だったことによる．

２．研究の目的

ミクロなキラリティをもたないイオンや分子を構成要素とする物質でも，成長ユニットの対称性が低く，かつ，それが拡散律速な成長環境にあるとき結晶はねじれ成長し，マクロにキラルな構造体が形成される．このようなマクロなキラリティはアキラルな物質が本来持ち得ないキラルな分子や光との特異な相互作用を生み出す可能性がある．本研究では，物質系が限定されていたねじれ成長現象を自在に発現・制御を目的とし，多様なイオン性および分子性物質におけるねじれ結晶の形成・集積化・階層化を検討するとともに，ねじれ構造に由来する新規な機能性を調査した．

３．研究の方法

本研究では，ねじれ結晶の合成と評価に関して，(1)機能開拓に向けた既知のねじれ無機結晶に対する配向・集積法の開発，(2)有機物質におけるねじれ結晶の形成方法の確立，(3)機能開拓に向けたねじれ結晶における光学機能の基礎的解析を実施した．

(1) 機能開拓に向けた既知のねじれ無機結晶に対する配向・集積法の開発

水溶性の三斜晶無機結晶（二クロム酸カリウム，ホウ酸）を限定されたゼラチンゲルやアガロースゲルマトリクス空間で制御された環境下で成長させた．ゲル構成分子の選択・ゲル密度・溶質濃度の条件を検討し，光学特性の評価が可能な数 mm スケールのねじれ結晶を合成した．さらに，結晶をマトリクスから取り出して合成樹脂中に埋入することを試みた．さらに，ねじれ軸方向にレーザ光を入射し、ねじれ結晶の光学特性を検討した．

また，基板上に任意の方位・ピッチで配向した構造を作製する技術として，高分子を含む前駆溶液のディップコーティングを検討した．最適条件として，高分子としてポリアクリル酸を含む二クロム酸カリウムの前駆溶液を 1~2 cm/s の速度でガラス基板に塗布した後，高湿度容器中で穏やかに乾燥させることで飽和濃度に近づけ，さらにこれを大気中で急速に乾燥させることで配向したねじれ結晶集積体を形成させた．

(2) 有機物質におけるねじれ結晶の形成方法の確立

水溶性の三斜晶・斜方晶系無機結晶に限定されていたねじれ結晶の種類を，多様な物質群に拡大することを目指してねじれ結晶を形成する物質系の探索を行った．水に不溶で，蛍光などの特異な光学特性を有する有機分子の結晶は，水溶性キラル分子の吸着や光学機能発現に有望で，さらに，分子構造に由来して分子結晶の多くは対称性が低いことからねじれ発現の基本要素を備えている．具体的には，疎水性のピレンなどをモデル的な色素有機分子として，各種の高分子と水系・非水系溶媒の組み合わせを検討した．

疎水性の有機色素ピレンを非水溶媒であるクロロホルムやジメチルスルホキシド等の溶媒に溶解させ，これにさらにポリスチレンやポリビニルピロリドン等の高分子を溶解させたものを前駆溶液とし，この前駆溶液をガラス基板上に滴下，溶媒を揮発させることでねじれ結晶の作製した．この方法でクリサジン等の他の有機分子結晶でも同様にねじれ結晶を作製した．

(3) ねじれ結晶の光学特性の解析

本研究で作製した二クロム酸カリウムのねじれ結晶集積体は緑～赤色の干渉色を示す．この集積体の構造を詳細に解析するために，640 nm の赤色レーザを用いた干渉光の測定を行った．ガラス基板の片面にねじれ結晶集積体を作製し，これに対してレーザを照射し，一定の距離に設置したスクリーンに投影された回折による光点の位置を測定した．

４．研究成果

(1) 機能開拓に向けた既知のねじれ無機結晶に対する制御法の開発と光学特性評価

アガロースゲルにおいてサイズ・方位を制御したねじれホウ酸結晶の成長条件を明らかにするとともに　ゲルマトリクスからの分離および透明な樹脂への埋め込み技術を

確立した．これによって，ねじれ結晶を任意の方位・位置に設置することが可能となり，レーザを用いた光学系によるねじれ結晶の特性評価が実施できるようになった．しかし，現状ではねじれ結晶自体の光散乱が大きく，光学特性値を得るには至らなかった．

二クロム酸カリウムーポリアクリル酸系において，ガラス基板へのディップコーティング法によって基板に沿ったサブミクロン～数マイクロメートルスケールのねじれ結晶集積体の構築に成功した．この手法により，ねじれの方位と周期をコントロールすることが可能となり，図 1 に示すような最小で 400 nm のユニットが 6~8 μm のピッチでねじれた二次元構造が得られた．

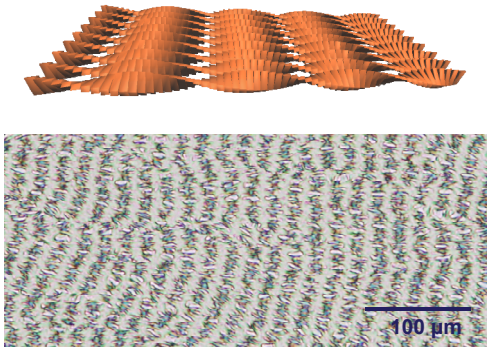

図 1　基板上に配向した二クロム酸カリウムのねじれ結晶集積体の模式図および光学顕微鏡像．

二クロム酸カリウムのねじれ結晶集積体に 640 nm の赤色レーザを照射すると，照射位置に応じて，スクリーンには図 2 に示すような光点が観察された．周期構造により回折した光点はねじれ結晶の成長方向に現れ，これにより，ねじれ結晶集積体の周期構造はねじれ結晶の成長方向に沿って形成されていることが明らかとなった．これはねじれピッチと方位に対応した光の干渉が生じている結果であり，新規な光学素子への応用の可能性を示すものである。

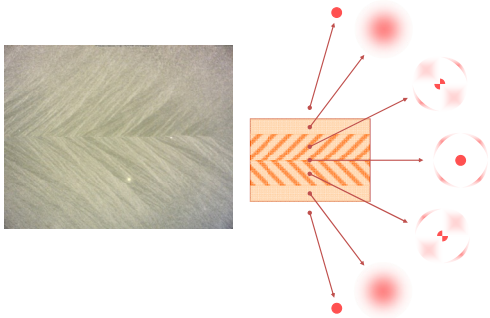

図 2　基板上に配向した二クロム酸カリウムのねじれ結晶集積体によって散乱されたレーザ光のスポットパターン

(2) 有機物質におけるねじれ結晶の形成方法の確立

水に不溶な有機分子結晶であるピレンによるねじれ結晶の作製とその制御法を見いだした．クロロホルムやジメチルスルホキシド等の有機溶媒の蒸発に伴ってピレン結晶が析出するが，ポリスチレンやポリビニルピロリドン等の高分子の共存によってマクロなキラリティが発現し，成長条件によって形態やサイズ等が変化することが明らかとなった．図 3 に示すよう，ポリマー濃度が小さいときには樹枝状(a)であるが、ポリマー濃度の増加にともなってユニットの直線的な連結構造(b)，S 字状(c)，ねじれ状(d)へとピレン結晶の形態は変化した．ここで、S 字状およびねじれ状は，マクロにキラルな形態である．これらの結晶は光学的に透明で耐水性を有することから光学デバイスとしての応用できる可能性がある．

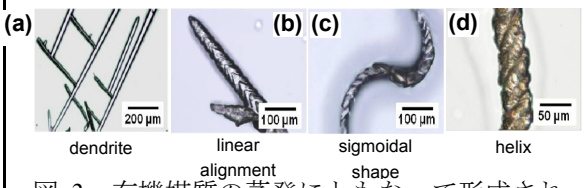

図 3　有機媒質の蒸発にともなって形成されたピレン結晶の形態

有機溶媒への貧溶媒の拡散にともなって有機分子の溶解度が減少することを利用し、ピレン結晶のマクロなキラリティを発現させることに成功した．このピレンのねじれ構造の詳細な観察により，ねじれ形成のメカニズムの検討が可能となった．高分子のマトリクス効果が増加し，成長のユニットが対称面をもたない傾いた形状へと変化する場合に，成長方向に対してねじれた集積が生じることを見出した．（図 4）

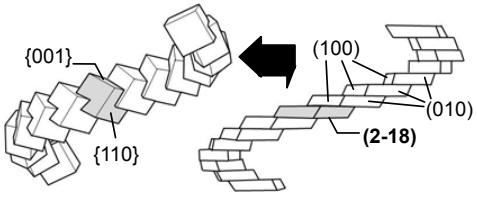

図 4　ピレン結晶の連結によるマクロなキラリティ発現の模式図．(2-18)面でねじれて積み重なった骨格が成長し，(001)および(110)で覆われたねじれ形態へと成長すると考えられる．

以上の結果から，これまで水溶液系の無機イオン性結晶に限定されていたねじれ結晶成長の制御や利用が，メカニズム面からも有

機溶媒系の有機分子結晶へと適用可能であることが示された．ピレン以外にもクリサジン等の対称性の高い結晶格子をもつ分子でもねじれ形態が得られたことから，このようなポリマーを含む溶媒中からの結晶成長は，マクロなキラリティを発現させる汎用的な手法であることを確認した．

５．主な発表論文等
（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕（計 0 件）

〔学会発表〕（計 4 件）
(1)伊勢隆太，石守恒一郎，茨城俊介，緒明佑哉，今井宏明
"$K_2Cr_2O_7$のらせん状結晶成長のその場観察"
第41回結晶成長国内会議(NCCG -41) (2011年11月3日，つくば)

(2)伊部聡一郎，伊勢隆太，緒明佑哉，今井宏明
"高分子マトリクス中における有機結晶のねじれ成長"
第 41 回結晶成長国内会議(NCCG-41) (2011年11月5日，つくば)

(3)伊勢隆太，緒明佑哉，今井宏明
"光学材料を目指したらせん状結晶フィルムの作製"
第35回結晶成長討論会" (2011年9月7日，茨城)

(4)茨城俊介，石守恒一郎，伊勢隆太，緒明佑哉，今井宏明
"二クロム酸カリウムのらせん状結晶成長のその場観察"
第35回結晶成長討論会 (2011年9月7日，茨城)

６．研究組織
(1)研究代表者
今井 宏明（IMAI　HIROAKI）
慶應義塾大学・理工学部・教授
研究者番号：70255595

(2)研究分担者
該当なし

(3)連携研究者
該当なし