

柔軟で稠密な π 造形システム
～Elastic Organic Crystals of π -Conjugated Molecules～
防衛大学校 応用化学科 林 正太郎

π 共役系分子は π 軌道の連続的な重なりと電子ドナー性およびアクセプター性により、バンドギャップが制御される。これにより多様な光吸収・発光性・半導性といった機能を発現する。多様かつ高性能な有機デバイスの構築において、 π 共役系分子の構造設計と合成は重要である。この様な分子からなる単結晶は精密な配列から稠密かつ異方性の素材である。有機デバイスで求められるキャリアの移動効率という観点から見ると実に魅力的な分子集合体である。

有機結晶は密な分子集合体構造ゆえ、外部刺激(熱や光)により敏感に応答することがある。分子構造の変化(異性化)に応答し、結晶構造が変化するという巨視的な変形が報告されてきた。また、Salient と呼ばれる熱や光で結晶が分裂する現象も報告されており、とても注目されている。一方で機械的な刺激により転位が起こるケースも徐々に認知されてきている。

一般的に、稠密かつ異方性の素材である有機結晶は脆く、柔軟性がない。一方、繊維や高分子素材の多くは高い柔軟性を示す素材として認知されており、有機結晶と真逆の性質を持つ。このように、分子集合体の"稠密性"と"柔軟性"はトレードオフの関係にある。最近、我々は稠密性・異方性・柔軟性に優れるエラスティック結晶の開発に成功した。また、この素材は π 共役系分子構造の設計により、光吸収・発光性・半導性といった魅力的な機能を兼ね備えたフレキシブル結晶素材である。

本発表では、エラスティック結晶創生に向けた分子設計・合成設計を軸に、これらの分子から得られた結晶の結晶構造、機械的な特徴と光物性について述べ、結晶がベンディングするメカニズムについて考察する。また、これをポイントとした次のエラスティック結晶の創製について言及する。

参考文献

- [1] S. Hayashi, T. Koizumi, "Elastic Organic Crystal of a Fluorescent π -Conjugated Molecule" *Angew. Chem. Int. Ed.*, Vol.55, pp.2701-2704 (2016).
- [2] S. Hayashi, A. Asano, N. Kamiya, Y. Yokomori, T. Maeda, T. Koizumi "Fluorescent Organic Single Crystals with Elastic Bending Flexibility: 1,4-Bis(thien-2-yl)-2,3,5,6-tetrafluorobenzene Derivatives" *Sci. Rep.*, Vol.7, p.9453 (2017)
- [3] S. Hayashi, T. Koizumi, K. Kamiya, "Elastic Bending Flexibility of Fluorescent Organic Single Crystal: New Aspects of Commonly Used Building Block "4,7-Dibromo-2,1,3-benzothiadiazole"" *Cryst. Growth & Design*, Vol.17, pp.6158-6162 (2017)

共催
プレ戦略イニシアティブ「光と物質・生命アンサンブル」
エネルギー物質科学研究センター (TREMIS)
新学術領域「 π 造形科学」 π -コロキウム