Directional Crystallization によるフォトクロミックサリチリデンアニリン結晶の多形と配向の制御

(早大 ¹・ハイデルベルグ大 ²・ブリュッセル自由大 ³) ○萩原 佑紀 ¹.²・Guillaume Schweicher ³・Susobhan Das ³・長谷部 翔大 ¹・朝日 透 ¹・小島 秀子 ¹・Yves Geerts ³ Control of Polymorphism and Alignment in Photochromic Salicylideneaniline Crystals by Directional Crystallization (¹Waseda University, ²Heidelberg University, ³Free University of Brussels) ○Yuki Hagiwara,¹.² Guillaume Schweicher,³ Susobhan Das,³ Shodai Hasebe,¹ Toru Asahi,¹ Hideko Koshima,¹ Yves Geerts³

Organic crystals, solids in which molecules are arranged in a three-dimensional order, have been expected to find applications as semiconductors¹⁾ and actuators²⁾. Polymorphism, forming different crystal structures from one compound, leads to distinct functionalities. Therefore, fabricating a specific polymorph is required for applications. In this study, the polymorphism and alignment of enol-1 crystals³⁾ were successfully achieved using directional crystallization (Figure 1). When directional crystallization was performed using non-ground enol-1 β crystals, metastable 1 α crystal films with well-alignment along the longitudinal *a*-axis were obtained. In contrast, directional crystallization from ground 1 β crystals resulted in stable 1 β crystal films. Differences in photochromic behavior under UV light (365 nm) were also observed; 1 α films exhibited photochromism, while 1 β films were non-photochromic but emitted fluorescence⁴⁾. *Keywords : Directional Crystallization; Polymorphism Control; Alignment Control; Salicylideneaniline Crystals; Photochromism*

有機結晶は 3 次元的に規則正しく分子が配列した固体であり、半導体 $^{1)}$ やアクチュエータ $^{2)}$ への応用が期待されている。また単一の分子が異なる結晶構造を形成することを「多形」といい、異なる多形により異なる機能が発現されるため、同一の多形の作製が重要である。本研究では温度勾配に沿って融解した試料を引張する"Directional crystallization"を用いて、Enol-1 結晶 $^{3)}$ の多形と配向の制御に成功した(図 1)。Enol-1 β

結晶を破砕せずに Directional crystallization を行った結果、準安定な 1α 結晶フィルムを長さ方向 a 軸に沿って配向成長できた。一方、 1β 結晶を破砕して Directional crystallization を行うと安定な 1β 結晶フィルムが得られた。紫外光(365 nm)照射による多形間でのフォトクロミック挙動の違いも確認し、 1α 結晶フィルムは黄色から赤色へのフォトクロミズムを示し、 1β 結晶はフォトクロミズムを示さないが蛍光を発することがわかった 4 。

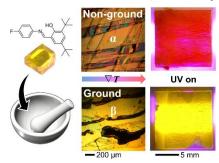


図 1. Enol-1 結晶の Directional crystallization による多形と配向の制御

1) M. Sawatzki-Park, S. J. Wang, H. Kleemann, K. Leo, *Chem. Rev.* **2023**, *123*, 8232–8250. 2) H. Koshima, S. Hasebe, Y. Hagiwara, T. Asahi, *Isr. J. Chem.* **2021**, *61*, 683–696. 3) S. Hasebe, Y. Hagiwara, K. Takechi, T. Katayama, A. Furube, T. Asahi, H. Koshima, *Chem. Mater.* **2022**, *34*, 1315–1324. 4) Y. Hagiwara, G. Schweicher, S. Das, S. Hasebe, T. Asahi, H. Koshima, Y. Geerts, *in submission*.