

2024 年度
創発的研究支援事業 年次報告書【公開版】

研究担当者	猪股 雄介
研究機関名	熊本大学
所属部署名	大学院先端科学研究部
役職名	助教
研究課題名	光学活性な無機結晶の触媒化学の開拓
研究実施期間	2024 年 4 月 1 日～2025 年 3 月 31 日

研究成果の概要

本年度は主にキラル無機結晶の光学分割法の探索をおこなった。

自然分晶はキラル源なしで光学活性物質を得ることが可能な最も簡便な光学分割手法であるが、その発生確率が低い (<10%) ことからその誘起が課題である。これまで有機結晶で結晶化温度に依存した自然分晶挙動が 10 例程度確認されているが、無機結晶では報告がない。CsCuCl₃ は協力的 Jahn-Teller 効果により P₆₁22 および P₆₅22 の空間群に属する右手系・左手系の結晶構造をもつキラルな無機結晶として知られる。一方、室温での水溶液蒸発法では右手ドメイン・左手ドメインが混ざったラセミ双晶として得られる。本研究では、CsCuCl₃ の結晶化温度と自然分晶の関係を探索した。

CsCuCl₃ の単結晶は量論比の CuCl₂ と CsCl を含む水溶液から溶媒蒸発法によって得た。結晶のキラリティーは単結晶 XRD 測定から Flack parameter (x) によって評価した。35°C での結晶化では CsCuCl₃ はラセミ双晶として得られたが、結晶化温度が 80°C のときホモキラルな右手系 (P₆₁22)・左手系 (P₆₅22) CsCuCl₃ の単結晶が得られ、自然分晶することがわかった。様々な結晶化温度で CsCuCl₃ を結晶化させたところ、65°C 以上の温度域で CsCuCl₃ が自然分晶することがわかり、結晶化温度に依存した自然分晶が無機結晶でも起こることを確認した。

さらに自然分晶に対して結晶化温度以外のパラメータを探索したところ、有機有機溶媒を微量添加することで CsCuCl₃ の自然分晶を誘導可能であることを見出した。誘導メカニズムを検討したところ、対称性の異なる準安定相を経由して安定なキラル空間群をもつ CsCuCl₃ が結晶化することが示唆された。