

報道機関 各位

熊本大学

## アルコールの添加でキラル無機結晶が 左手・右手型の結晶に分かれることを発見

### (ポイント)

- アルコール類を添加すると右手型・左手型の三塩化銅セシウム( $\text{CsCuCl}_3$ )にそれぞれに分かれて結晶化。
- アルコール類添加の有り無しで、結晶成長方向が異なることに起因。
- アキラル相をテンプレートとすることでも  $\text{CsCuCl}_3$  の光学分割を誘起可能。
- キラル無機結晶を光学分割する手法の一つとして期待されます。

### (概要説明)

熊本大学大学院先端科学研究部の猪股雄介助教、自然科学教育部博士前期課程の山田白鳥大学院生(修士1年)、産業ナノマテリアル研究所の木田徹也教授からなる研究グループは、結晶化中にアルコール類を添加するとキラル無機結晶である三塩化銅セシウム( $\text{CsCuCl}_3$ )の光学分割できることを発見しました。無機結晶において右手・左手型結晶にそれぞれ光学分割される条件はあまり詳しく研究されていませんでした。今後、本手法が他のキラル無機結晶への適用できることが期待されます。本研究成果は令和7年12月24日に科学雑誌「Crystal Growth and Design」に掲載されました。本研究はJST創発的研究支援事業(JPMJFR223D)の支援を受けて実施したものです。

### (説明)

#### [背景]

キラリティー\*1は右手と左手のようにあるものの鏡像が重ね合わせられない関係を指します。有機分子においてキラリティーは広く知られた概念ですが、無機結晶においてもキラルな関係にある物質が存在します。三塩化銅セシウム( $\text{CsCuCl}_3$ )\*2は右手型・左手型の結晶が存在するキラルな無機結晶として知られ、その構造に由来したキラル機能物性が期待されています。一方、結晶化の際に右手型・左手型のドメインが混在し、ラセミ双晶\*3を形成してしまうことが課題です。

## [研究の内容]

天然に産出する鉱物である水晶 ( $\text{SiO}_2$ ) もキラルな無機結晶ですが、産出地によって異なる形態や双晶構造をもちます。これは、結晶化温度や不純物の存在といった結晶成長条件が異なることに由来すると考えられますが、逆に言えば結晶成長条件によって無機結晶のキラリティーを制御できることを示しています。これまで結晶化温度が三塩化銅セシウムの光学分割<sup>\*4</sup>に重要であることを明らかにしてきましたが (*Cryst. Growth Des.*, 25, 7081–7084, 2025. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.5c00561>)、本研究では結晶化の際にアルコール類などの有機溶媒を添加することで右手型・左手型の三塩化銅セシウムにそれぞれ結晶化し光学分割できることがわかりました。

## [成果]

三塩化銅セシウムは水溶性の化合物であるため、水溶液からの溶媒蒸発法によって結晶化しました (結晶化温度:  $35^\circ\text{C}$ )。水のみでは右手・左手のドメインが混在したラセミ双晶が得られましたが、有機溶媒を添加すると、右手・左手の結晶にそれぞれ分かれて結晶化することがわかりました (図1)。また、有機溶媒の中でもアルコール類が光学分割に有効であり1-ペンタノールおよびエチレングリコールが大きな効果を示しました。結晶の形態を比較したところ、アルコール添加によって結晶のc軸成長が抑制されており、成長面が異なっていました (図2)。この結晶成長過程の違いがラセミ双晶を形成するか単一のキラリティーを持つ結晶ができるかに関わると考えられます。また、添加する有機溶媒の量を多くするとアキラル<sup>\*5</sup>相である  $\text{Cs}_3\text{Cu}_3\text{Cl}_8(\text{OH})$  が生成しました。これを種結晶として結晶化をおこなったところ、 $\text{Cs}_3\text{Cu}_3\text{Cl}_8(\text{OH})$  の結晶上にキラルな三塩化銅セシウムが析出しました (図3)。この結果は、キラル結晶の生成に必ずしもキラル相が必要ではないということを示しています。

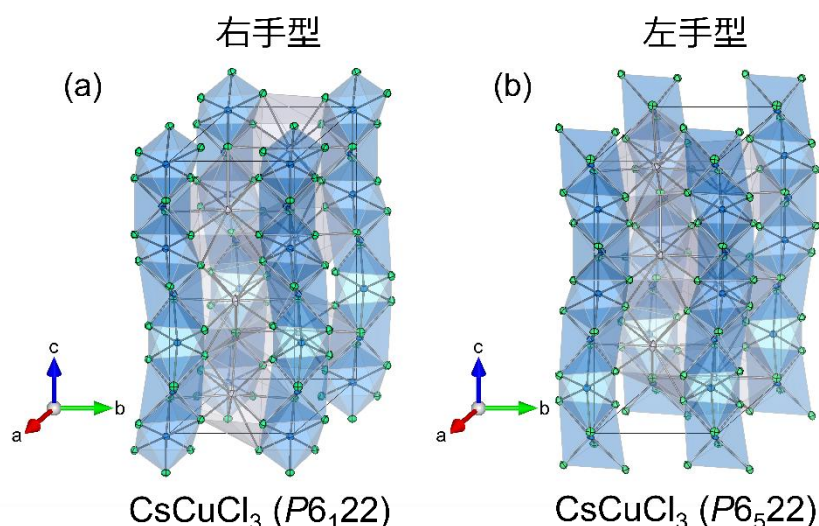


図1. (a) 右手型と(b)左手型の三塩化銅セシウム( $\text{CsCuCl}_3$ )の結晶構造.

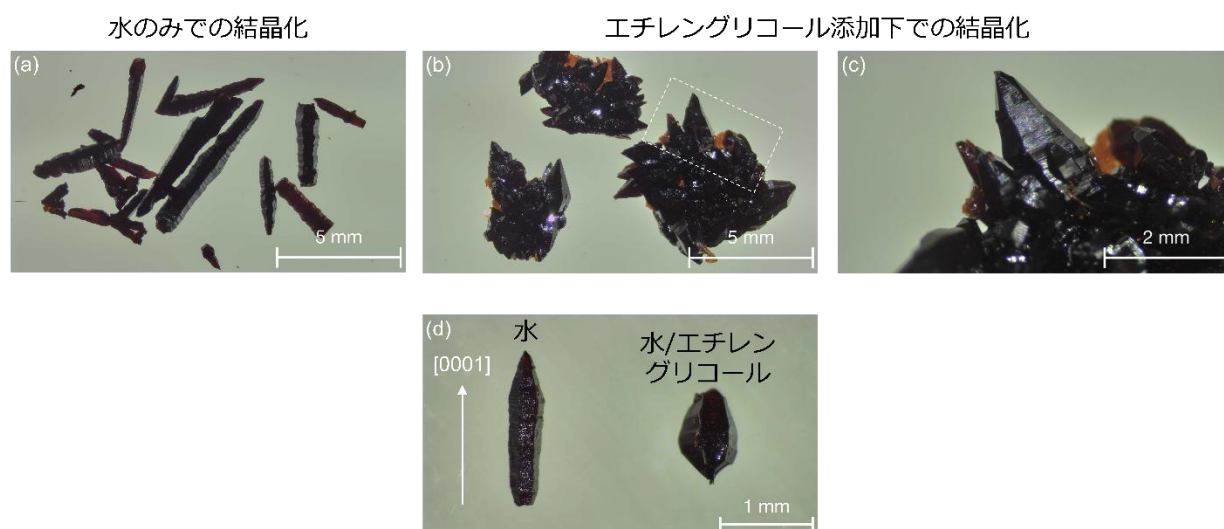


図2. (a) 水のみ (b, c) エチレングリコール添加ありで得られた三塩化銅セシウム( $\text{CsCuCl}_3$ )の単結晶. (d) 結晶成長途中の三塩化銅セシウム結晶.

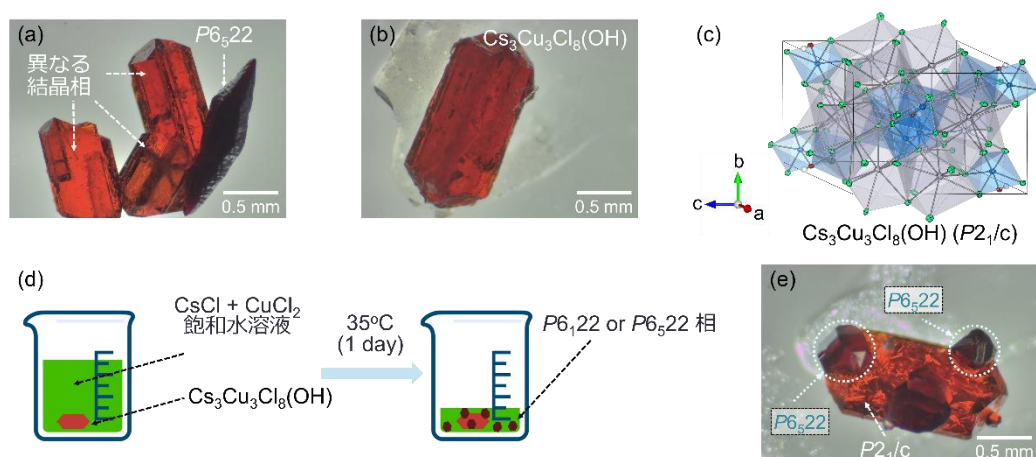


図3. (a,b) 三塩化銅セシウムの結晶化中に生成したアキラル相の結晶と (c) その結晶構造. (d) アキラル相を用いた三塩化銅セシウムの結晶化の手順. (e) アキラル結晶上に生成したキラル三塩化銅セシウムの単結晶.

### [展開]

本研究によって、キラルな無機結晶を得るための方法論の一つを見出すことができました。今回の研究対象である三塩化銅セシウム以外のキラル無機結晶の光学分割にも本手法を適用できる可能性があります。キラルな無機結晶を自在に得る手法として期待されます。

### [用語解説]

\*1 キラリティー: 右手と左手のように、ある物体とその鏡像が重ね合わせられない(キラルな)関係を指す。アミノ酸は代表的なキラル分子である。

\*2 三塩化銅セシウム: セシウム、銅、塩化物イオンからなるイオン結晶。結

晶構造中にらせん軸をもち、水晶と同様に右手・左手型の結晶が存在する。

\*3 ラセミ双晶：右手・左手型の結晶構造（ドメイン）が共存して混ざり合った状態の結晶

\*4 光学分割：純粋な右手・左手系の物質にそれぞれ分ける操作。1848年にルイ・パスツールが発見した酒石酸ナトリウムアンモニウムの光学分割が有名な例。

\*5 アキラル：キラルではないこと。キラル化合物とは逆に、その鏡像が重なりあう。

#### （論文情報）

論文名：Solvent and Achiral Crystalline Phase-Induced Chiral Resolution of  $\text{CsCuCl}_3$

著者：Yusuke Inomata\*, Suwan Yamada, Tetsuya Kida

(\*: corresponding author)

掲載誌：Crystal Growth and Design

doi：10.1021/acs.cgd.5c01350

URL：https://doi.org/10.1021/acs.cgd.5c01350

#### 【お問い合わせ先】

熊本大学大学院先端科学研究部(工学系)

担当：猪股 雄介（助教）

電話：096-342-3665

e-mail：inomata@kumamoto-u.ac.jp