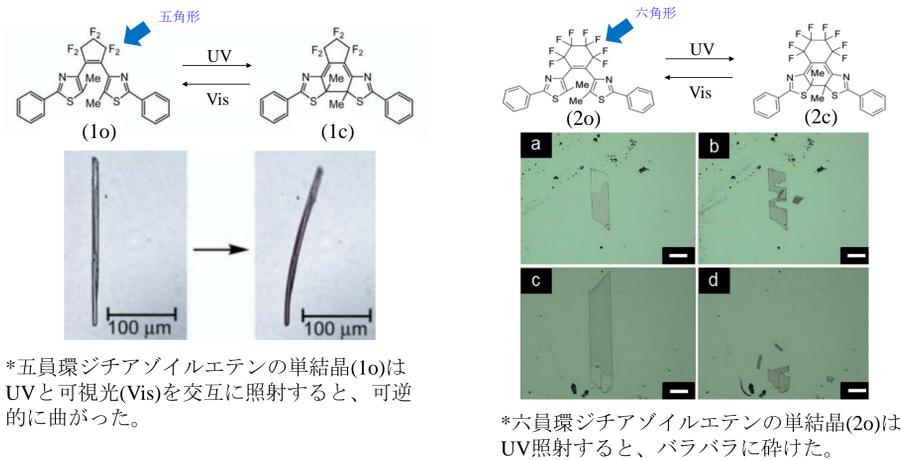


(1) 目的

ジアリールエテン(DAE)のエテン部に五員環の構造をもつ誘導体の結晶は、紫外光を照射すると屈曲するのに対し、エテン部に六員環の構造をもつDAEの結晶は、紫外線照射によりバラバラに砕ける現象が起きた[1, 2]。

この2つの誘導体を混ぜた混晶に紫外光を照射したら結晶はどうなるのか、そもそもそんな結晶はできるのか。

そこで、実際に2つの誘導体を混合して結晶を作製し、単結晶X線構造解析を行って、混晶ができているのか、紫外線照射前後での結晶中の分子の変化を調査した。



(2) 紫外線照射前のX線構造解析

①混晶について

五員環ジチアゾイルエテンと六員環ジチアゾイルエテンの混晶が出来たとする理由

- X線構造解析によりエテン部が五員環の構造と六員環の構造が見られた(図2)。
- ヘキサン及びメタノールから再結晶で得られた混晶で、構造式がそれぞれ $C_{25.08}H_{16}F_{6.17}N_2S_2$ と $C_{25.28}H_{16}F_{6.56}N_2S_2$ であるため。

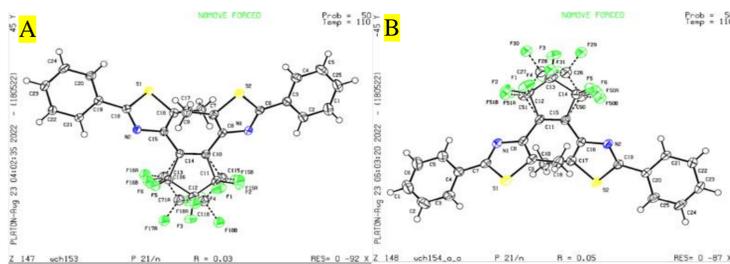


図2. 紫外線照射前のX線構造解析結果

A:ヘキサンから得られた混晶, B: メタノールから得られた混晶の解析結果

- 表2より単位格子の軸の長さがヘキサンとメタノールで再結晶した混晶どちらも五員環に類似しており、五員環の誘導体が主成分と考えられる(図3)。

表2. それぞれの単位格子軸の変化

| | 六員環チアゾイルエテン* | 五員環チアゾイルエテン* | 混晶(ヘキサンで再結晶) | 混晶(メタノールで再結晶) |
|---------------------|-------------------------|-------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| 構造式 | $C_{26}H_{16}F_6N_2S_2$ | $C_{25}H_{16}F_6N_2S_2$ | $C_{25.08}H_{16}F_{6.17}N_2S_2$ | $C_{25.28}H_{16}F_{6.56}N_2S_2$ |
| 分子量 | 572.53 | 522.53 | 526.65 | 536.49 |
| 温度 [K] | 93(2) | 93(2) | 110(2) | 110(2) |
| 結晶系 | 単斜晶系 | 単斜晶系 | 単斜晶系 | 単斜晶系 |
| 空間群 | $P2_1/c$ | $P2_1/n$ | $P2_1/n$ | $P2_1/n$ |
| a [Å] | 13.3855(4) | 7.2354(2) | 7.2110(3) | 7.1384(6) |
| b [Å] | 25.1206(9) | 25.7171(11) | 25.8800(13) | 26.424(2) |
| c [Å] | 14.7089(5) | 12.6083(5) | 12.6161(6) | 12.6215(11) |
| α [°] | 90 | 90 | 90 | 90 |
| β [°] | 97.3991(10) | 102.3200(13) | 102.1319(18) | 101.448(3) |
| γ [°] | 90 | 90 | 90 | 90 |
| V [Å ³] | 4904.7(3) | 2292.04(15) | 2301.84 | 2333.37 |
| Z | 8 | 4 | 4 | 4 |

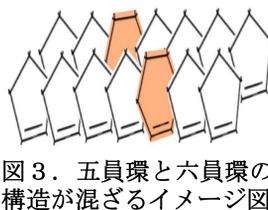


図3. 五員環と六員環の構造が混ざるイメージ図

(4) 紫外線を照射によるDAE混晶の反応と単位格子の変化率

① 結晶が割れた理由

紫外線を照射したときに割れたのは、光異性化による影響だと考えた。また、表面が割れたのは、表面の方が光の吸収が起きやすいため、結晶の表面近傍の方が閉環体になりやすいためだと考えた。紫外線照射後に結晶が割れた理由は、上記と同様に、紫外線による光異性化が原因であると考えた[4]。

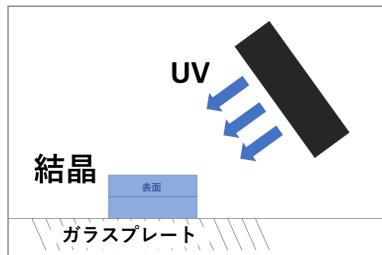


図6. 紫外線の照射方向

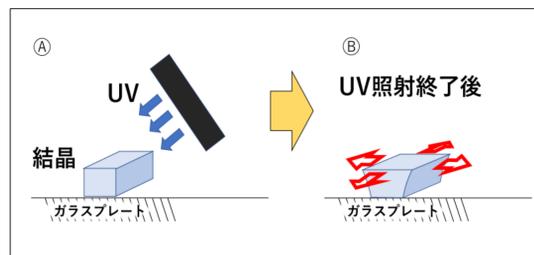


図7. 体積やb軸が膨張することで表面が割れるイメージ図

②移動した理由

結晶が移動した理由も割れた理由と同様に、結晶内部の分子の光異性化によって、混晶が膨張したからだと考えた (photosolient効果) [5]。

③変色した理由

フォトクロミック反応が起こることで、五員環ジチアゾイルエテンと六員環ジチアゾイルエテンの結晶に紫外線を照射したとき、紫外線を吸収すると共に紫色に変色する。このことから、五員環と六員環のジチアゾイルエテンの混晶は、図5のように光閉環反応により閉環体が生成し、紫色に変色したと考えられた。

また、フォトクロミック反応を起こすための条件として、反応点炭素間距離が4.2 Å以下でありアンチパラレル型のコンフォメーションをとっている必要がある[4]。次の図9にその分子構造の反応点間距離はそれぞれ3.510 Åと3.487 Åであり、共にアンチパラレル型のコンフォメーションをとっていることから、フォトクロミック反応が起きたと考えられる。

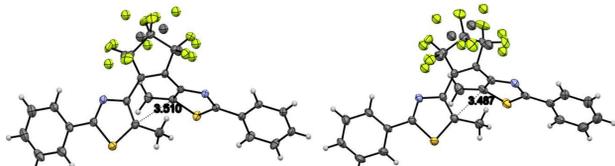


図9. ヘキサン(左)及びメタノール(右)から得られた混晶の分子の反応点炭素間距離

②溶媒による五員環の占有率の変化

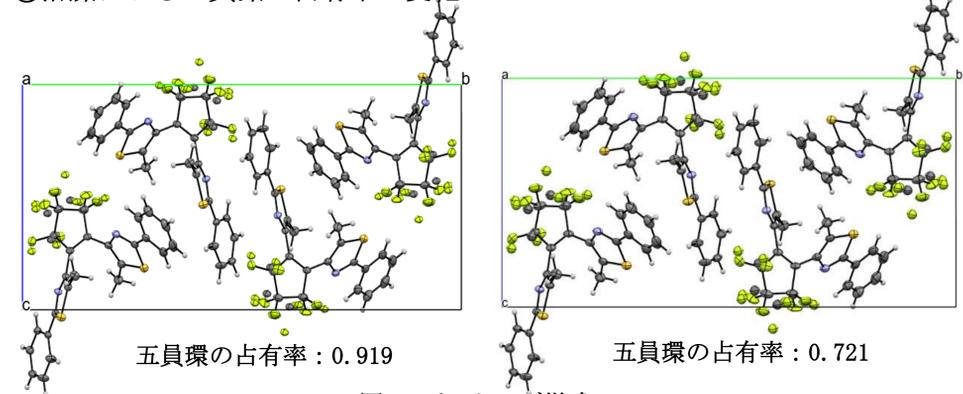


図4. パッキング様式

A:ヘキサンから得られた混晶, B: メタノールから得られた混晶

(3)ヘキサンから得られた混晶に紫外線を照射したときの反応

結晶は図5のように変化した。またその時の単位格子の変化率を表3に示した。

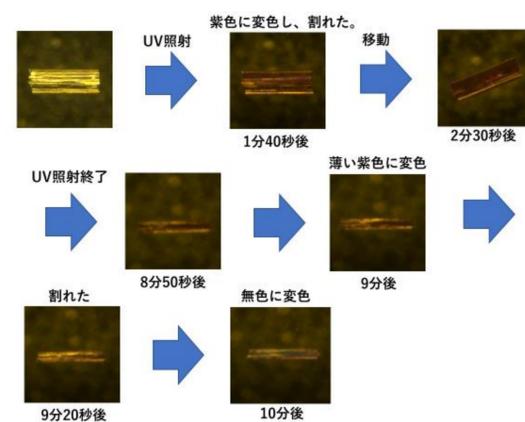


図5. ヘキサンから得られた混晶に横向きに紫外線を当てた時の結晶の変化

表3. 単位格子の変化率

| | 混晶(ヘキサンで再結晶) | |
|---------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| | UV照射前 | UV照射後 |
| 構造式 | $C_{25.08}H_{16}F_{6.17}N_2S_2$ | $C_{25.08}H_{16}F_{6.17}N_2S_2$ |
| 分子量 | 526.65 | 526.68 |
| 温度 [K] | 110(2) | 110(2) |
| 結晶系 | 単斜晶系 | 単斜晶系 |
| 空間群 | $P2_1/n$ | $P2_1/n$ |
| a [Å] | 7.2110(3) | 7.2126(3) +0.022% |
| b [Å] | 25.8800(13) | 25.9114(9) +0.12% |
| c [Å] | 12.6161(6) | 12.6217(6) +0.045% |
| α [°] | 90 | 90 |
| β [°] | 102.1319(18) | 102.169(2) +0.037% |
| γ [°] | 90 | 90 |
| V [Å ³] | 2301.84 | 2305.85 +0.17% |
| Z | 4 | 4 |

この表より、各軸全てと体積が膨張していることが分かる。その中でも特にb軸と体積が大きく変化していると読み取れる。

(5)まとめ

DAEのエテン部が五員環と六員環のジチアゾイルエテン誘導体を混合し単結晶を作製した結果、五員環と六員環誘導体の混晶が確認できた。

X線構造解析により、作製した混晶は五員環ベースの結晶であること、メタノール及びヘキサンから再結晶で得られた混晶では占有率が異なっていることが分かった。また、占有率が異なる2つ結晶の分子のパッキングを比較すると同じであったため、溶媒を変えると同じ配列であるにも関わらず(エテン部が)六員環と五員環の混合比が変わることが分かった。

混晶に紫外線を照射したところ、結晶が割れる、着色、移動するなどの反応が見られ、単位格子軸と体積に変化が生じることが原因であると考えられた。

また、ヘキサンから得られた混晶の紫外線照射前後の反応点間距離はそれぞれ、反応点炭素間距離が4.2 Å以下とフォトクロミック反応の条件を満たしている。そのため、フォトクロミック反応が起きたと考えられた。

結晶作製の際に五員環と六員環のジチアゾイルエテンのモル比は1:1であった。このことより、今回は五員環ベースの結晶が見られたが、六員環ベースの結晶が存在していた可能性、六員環ジチアゾイルエテンは五員環ジチアゾイルエテンよりも結晶化しにくいことから、再結晶されず濾液に含まれていた可能性が考えられる。

参考文献

- [1] E. Hatano, M. Morimoto, T. Imai, K. Hyodo, A. Fujimoto, R. Nishimura, A. Sekine, N. Yasuda, S. Yokojima, S. Nakamura, K. Uchida, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 12576-12580.
- [2] S. Kobatake, S. Takami, H. Muto, T. Ishikawa, M. Irie, *Nature*. **2007**, *446*, 778-781.
- [3] Y. Nakagawa, M. Morimoto, N. Yasuda, K. Hyodo, S. Yokojima, S. Nakamura, K. Uchida, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 7874-7880.
- [4] M. Irie, T. Fukaminato, K. Matsuda, S. Kobatake, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 12174-12277.
- [5] T. Seki, *Chem. Ind.* **2015**, *68*, 254-255.
- [6] R. Nakagomi, K. Uchiyama, H. Suzui, E. Hatano, K. Uchida, M. Naruse, H. Hori, *Sci. Rep.* **2018**, *8*, 14468.