




企画番号：29

**企画タイトル：フォトクロミック結晶の現象と分子挙動
についての調査・研究**



プロジェクトリサーチ 活動報告書
～フォトクロミック結晶の現象と分子挙動についての調査～

No.29

Y200426 石田 夏路

Y200438 岡 明澄

Y200495 長谷 海音

Y200498 馬場 温

概要

1. 目的

ジアリールエテン (DAE) のエテン部が五員環と六員環の分子を混ぜた結晶に紫外光を照射したら、結晶はどうなるのか、そんな結晶はできるのか。単結晶 X 線構造解析で、光を当てる前と後で結晶の内部の構造やその結晶で反応がどのように変化しているか解析し、分子と結晶の動きを関連付けて理解するリサーチを行う。

2. 計画

- ① 結晶を作成する。
- ② 単結晶 X 線構造解析を行う。
- ③ 結晶に紫外光を照射し、どんな現象が起こるのか観察する。
- ④ 結晶に紫外光を照射後、単結晶 X 線構造解析を行う。
- ⑤ ②と④のデータから考察・まとめ

3. 調査方法

結晶作成は内田研究室の中川さんにご協力いただき、単結晶 X 線構造解析は立教大学理学部化学科助教の西村先生にご協力いただき、リサーチを行った。

4. 活動経過

日時	内容
2022年7月19日(火)~2022年7月27日(水)	結晶の作製・解析する結晶の選別
2022年8月17日(水)~2022年8月26日(金)	単結晶 X 線構造解析
2022年8月27日(土)~2022年10月6日(木)	結果の考察・報告書の作成

5. 結果と考察

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のから再結晶で得られた混晶では五員環の占有率が異なっていることが分かった。また、五員環の占有率が異なる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、六員環のジチアゾイルエテンは五員環の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。

報告書

1. 目的

ジアリールエテン (DAE) のエテン部の骨格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ジアリールエテンの結晶は、紫外線照射によりバラバラに砕ける現象が起きた[1,2]。このことより、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という疑問を持った。

そこで、実際にエテン部が五員環と六員環の DAE の誘導体を混合して結晶を作製し、単結晶 X 線構造解析を行うことにより、混晶ができているのか、また、紫外線照射前後での結晶中の分子の変化を調査した。

2. 計画

(1)結晶の作製

エテン部が五員環と六員環のジチアゾイルエテンを混合し、結晶を作製する。

(2)単結晶 X 線構造解析

X 線構造解析装置のある立教大学に伺い、測定をして、構造解析を行う。

(3)紫外線照射

結晶に紫外線を照射し、どのような現象が起こるのかを観察する。

(4)紫外線照射後の単結晶 X 線構造解析

結晶に紫外線を照射した後にも測定して、解析を行う。

(5)考察・まとめ

構造解析により混晶が出来たことを証明し、紫外線を照射したことによって起こったことを考察する。

3. 調査方法

(1)結晶の作製

内田研究室の中川さんにご協力いただきながら、結晶を作製した。

(2)単結晶 X 線構造解析

X 線装置のある立教大学に伺い、内田研究室の OB である西村先生に解析方法を教わったのちに自分たちで構造解析をした。

(3)紫外線の照射

結晶を光学顕微鏡で映しながら、紫外線を当てて観察した。

4. 活動経過

活動経過を以下の表1にまとめた。

表1. プロジェクトリサーチの活動経過

活動日時	活動者		活動内容
2022年6月8日	長谷	馬場	企画紹介のポスターを作成した。
2022年6月22日	岡	石田	結晶についての勉強会を行い、アドバイザーの内田先生より活動する上で重要な予備知識を学んだ。
	長谷	馬場	
2022年6月29日	岡	石田	内田研究室助教の服部先生に分子軌道計算を教わり、 <i>p</i> -ニトロアニリンと <i>o</i> -ニトロアニリンの分子軌道計算をした。
	長谷	馬場	
2022年7月19日	岡	長谷	実際に測定する結晶の合成を内田研究室の中川さんに協力してもらい行った。合成法は以下の図1にフローチャートで示す。
2022年7月27日	岡	長谷	作製した結晶を光学顕微鏡で、単結晶を測定するのにふさわしい条件を満たす結晶を数個選別し、測定する立教大学に郵送した。
	馬場		
2022年7月29日	岡	石田	宿泊先、新幹線などの遠征方法について話し合い、実習の日程を決定した。
	長谷	馬場	
2022年8月17日	岡	石田	立教大学に伺い、森本先生に自分たちのテーマを説明し、今後の予定を立てた。最後に、実際にX線構造解析装置を見学し、測定の手順を教わった。
	長谷	馬場	
2022年8月18日	岡	石田	X線構造解析の知識について学んだ上で、解析ソフト用いて用意していただいた練習問題のデータを解析し、結晶を構成する分子の構造を決定する練習を行った。
	長谷	馬場	
2022年8月19日	岡	石田	練習問題の続きを行うと共に応用問題を解析した。
	長谷	馬場	
2022年8月20日	岡	石田	前日の応用問題の解析を進め構造決定をした。さらには、構造解析の終わった人から今回作製した結晶の解析を始めた。解析を進めると五員環と六員環の混晶が出来ていることが分かった。
	長谷	馬場	
2022年8月21日	岡	石田	構造解析の練習を進めつつ、紫外線照射後のX線の測定をした。また、溶媒がヘキサンの結晶に紫外線を照射した時の現象を光学顕微鏡で観察した。結晶には空孔が見られ、黄色から紫に色変化すると同時にひび割れを起こした。さらに、紫外線を照射した後も観察すると黄色に発光してから無色となり、結晶が割れた。
	長谷	馬場	
2022年8月23日	岡	石田	溶媒がヘキサンとメタノールの結晶をそれぞれ紫外線照射前後の構造解析をした。構造では、エテン部が5員環と6員環の構造が見られた。メタノールの結晶に紫外線を照射した時の現象も光学顕微鏡で観察したが、ヘキサンの結晶よりも大きな現象は見られなかった。
	長谷	馬場	
2022年8月24日 2022年8月25日 2022年8月26日	岡	石田	実験結果の考察をまとめて、報告書を作成した。
	長谷	馬場	
2022年9月9日	岡	石田	報告書のまとめを行い、ポスターの構成を考えた。
	長谷	馬場	
2022年9月21日 2022年10月6日	岡	長谷	報告書をアドバイザーと研究室の先輩、確認してもらい、修正をおこなった。
2022年10月6日		馬場	補助申請書を作成・提出した。
2022年10月6日		石田	ポスター作成を行った。

5. 結果と考察

(1) 結晶の作製

結晶は溶媒蒸発法を用いて作成した。その実験方法と実験結果を図1にてフローチャートにまとめた。

[メタノールの場合]

[ヘキサンの場合]

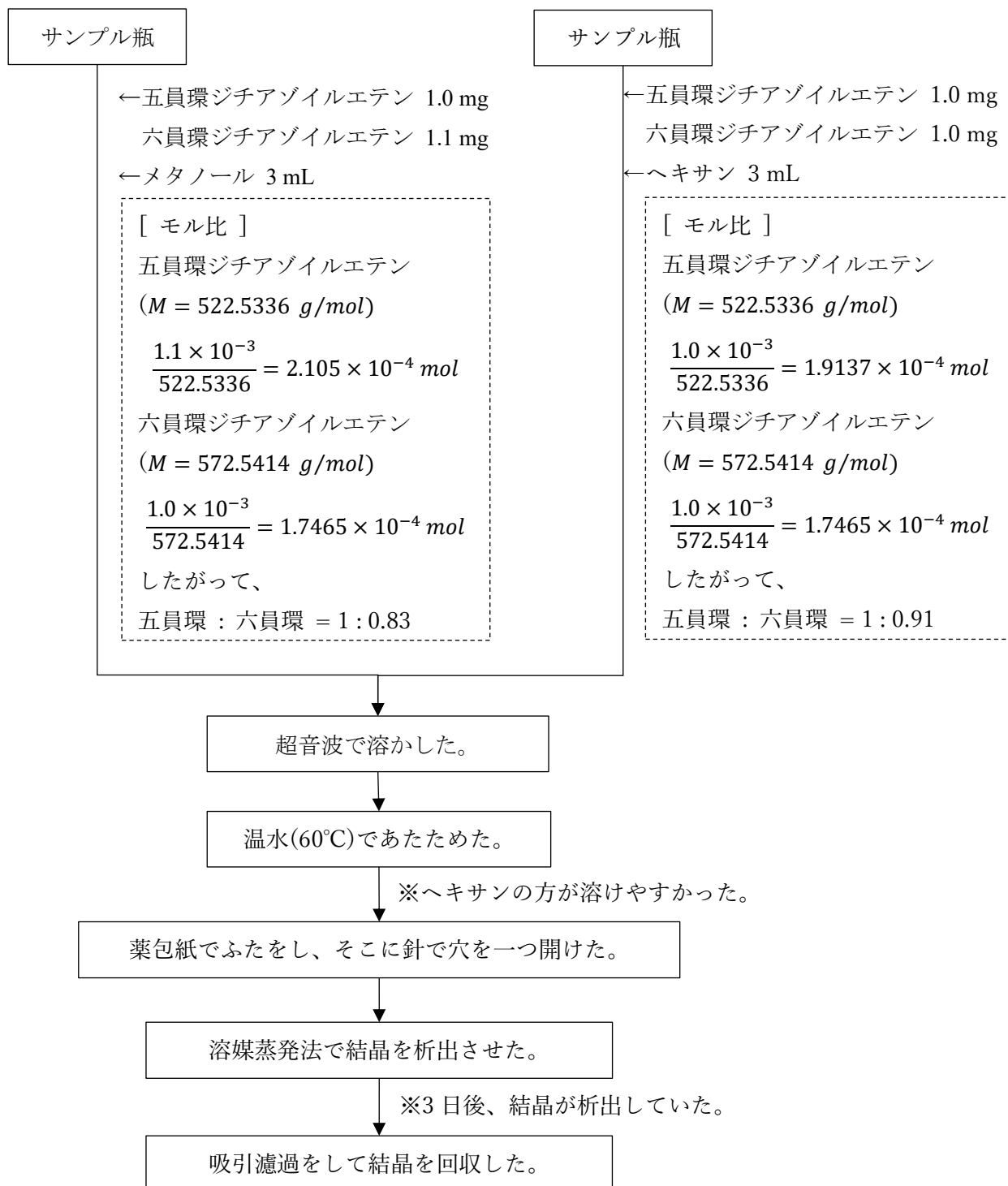


図1. 再結晶の方法と実験結果

(2)紫外線照射前の X 線構造解析

① 混晶について

X 線構造解析をした結果、五員環と六員環の混晶が出来ていた。その根拠は 3 つある。1 つ目は、構造解析結果により、エテン部が五員環の構造と六員環の構造が見られたことだ (図 2)。

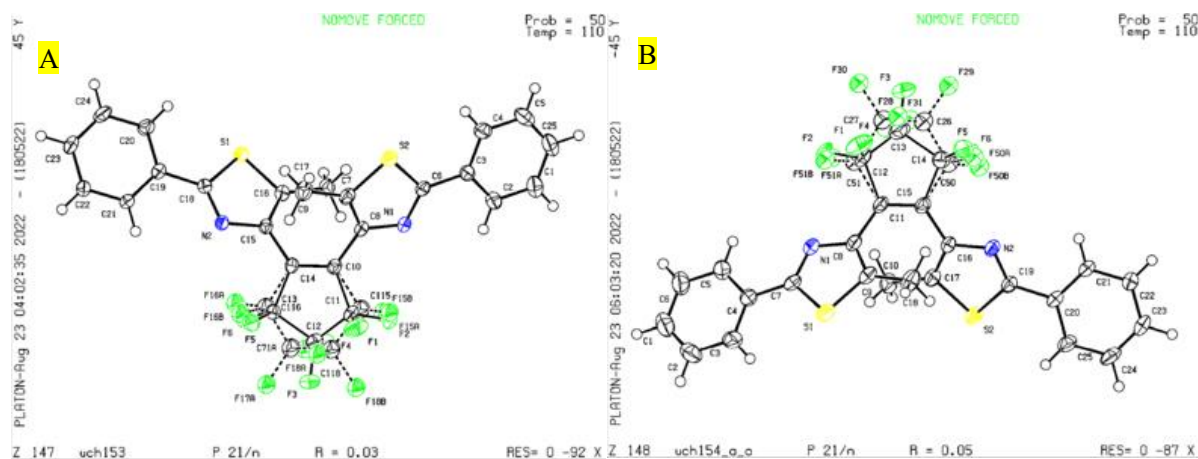


図 2. 紫外線照射前の X 線構造解析結果

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

2 つ目は、解析した構造式から分かる。ヘキサン及びメタノールから再結晶で得られた混晶の構造式はそれぞれ $C_{25.08}H_{16}F_{6.17}N_2S_2$ と $C_{25.28}H_{16}F_{6.56}N_2S_2$ であった。1 つの分子を構成する原子数が小数であるため、混晶となっているといえる。3 つ目は、ヘキサン及びメタノールから得られた混晶の五員環の占有率がそれぞれ 0.919 と 0.721 になったからである。

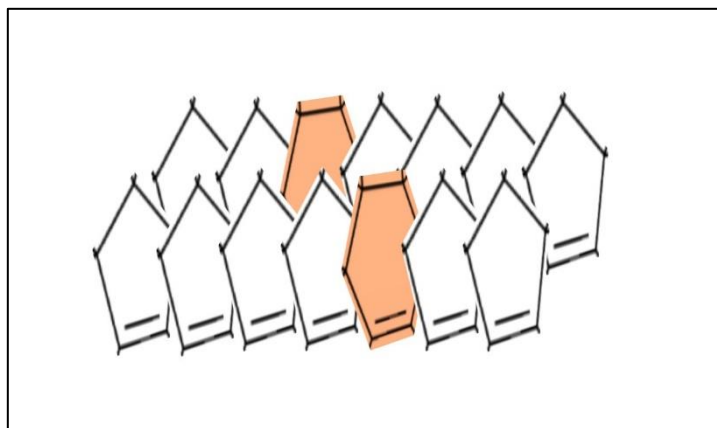


図 3. 五員環と六員環の構造が混ざるイメージ図

占有率とは、エテン部が五員環と六員環の構造の存在比を表す値である。その値が 1 未満であると、混晶であるという事がわかる。今回は、五員環の誘導体が主成分であると考えた (図 3)。その理由は、表 2 より単位格子の軸の長さが、ヘキサン及びメタノールから得られたどちらの混晶も五員環に類似しているためである[1, 3]。

表 2. それぞれの単位格子軸の変化

	六員環チアゾールエテン*	五員環チアゾールエテン*	混晶(ヘキサンで再結晶)	混晶(メタノールで再結晶)
構造式	$C_{26}H_{16}F_8N_2S_2$	$C_{25}H_{16}F_6N_2S_2$	$C_{25.08}H_{16}F_{6.17}N_2S_2$	$C_{25.28}H_{16}F_{6.56}N_2S_2$
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

* [1, 3]

② 溶媒による五員環の占有率の変化について

上記でも述べたように、ヘキサン及びメタノールから得られた混晶の五員環の占有率がそれぞれ 0.919 と 0.721 のようになったことから、溶媒を変えるとエテン部が五員環と六員環の混合率が変わることがわかった。各パッキング様式を見ると同じ配列の仕方であるにも関わらず、混合率が異なることもわかった (図 4)。

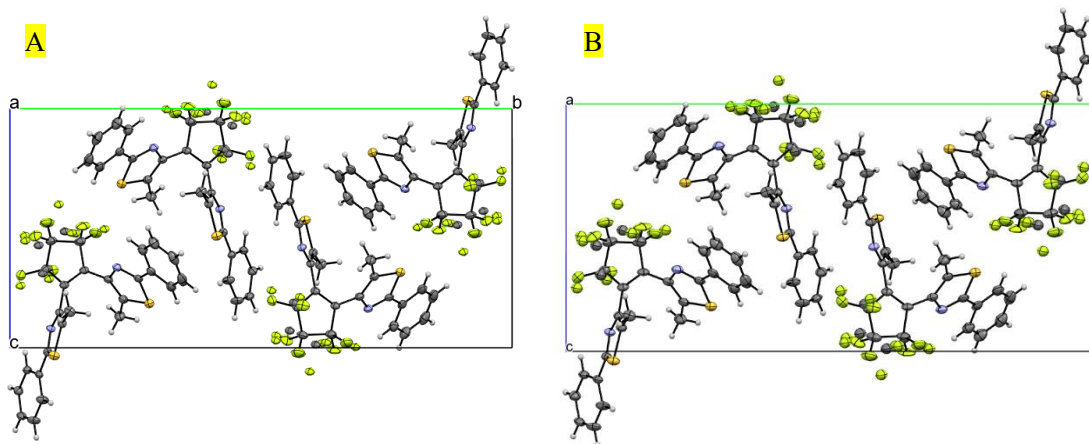


図 4. パッキング様式

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

紫外線を照射すると、紫色に変色した後に結晶が割れた (図 5)。さらに、照射を続けると、結晶が移動した。紫外線照射を止めた後も観察を続けると、顕微鏡の観察によって光開環化が起こる事により色が薄くなっていき、割れた。その後、元の無色に戻っていった。

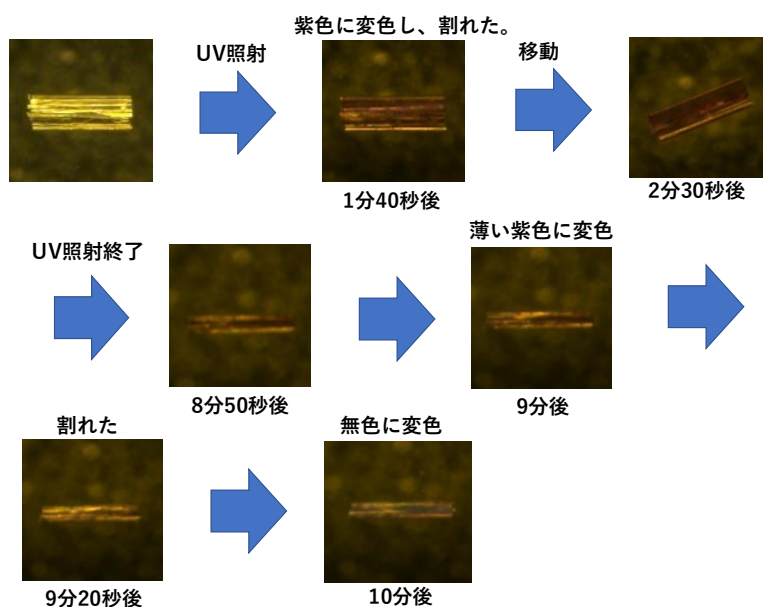


図 5. ヘキサンから得られた混晶に横向きに紫外線を当てた時の結晶の変化

またその時の単位格子の変化率を表 3 に示した。

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

*UV 照射は 5 分間行った

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。

(4) 紫外線を照射による結晶の反応と単位格子の変化率からわかったこと

① 結晶が割れた理由

図6と表3より、紫外線を照射したときに割れた理由は、光異性化によって単位格子の各軸全てと体積が膨張していることにより、結晶がひずみに耐えられなくなり、表面から割れたと考えた[4]。

ここで、表面が割れた理由について考えた。一定方向から紫外線を照射したため、色素濃度が高い結晶では、その表層近傍で紫外光が吸収されやすいことから、結晶の表面近傍のほうが閉環体になりやすいため、表面が割れたと予想された(図6)[4]。結晶が割れるときのイメージ図を図7に示した。

また、紫外線照射後に結晶が割れた理由についても上記と同様に、紫外線による光異性化が原因であると考えた[4]。紫外線照射後、結晶中の分子は構造を安定化させるために、可視光によって閉環体から開環体に戻る。その際に、結晶内部にひずみが生じて割れたと考えられた。

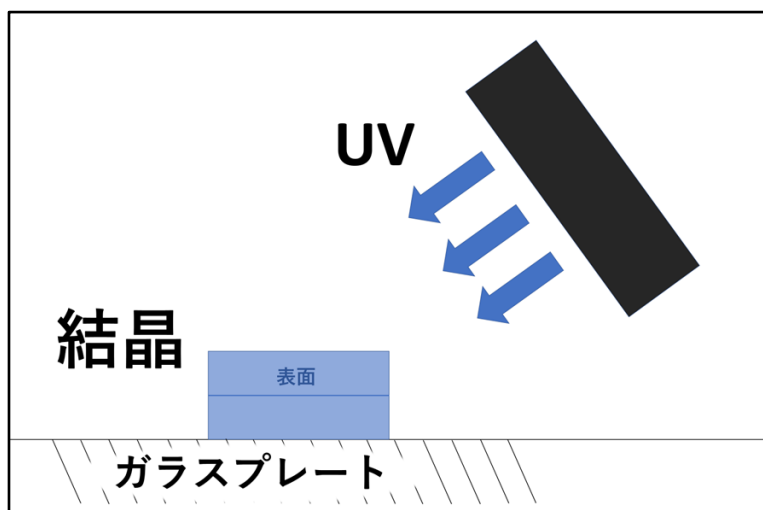


図6. 紫外線の照射方向

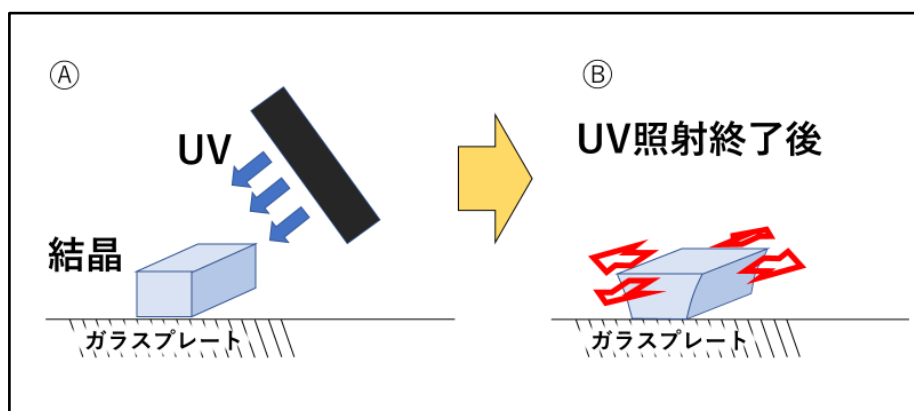


図7. 体積やb軸が膨張することで表面が割れるイメージ図

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るものだと考えた。結晶に対して紫外線を照射することで結晶内部の分子構造が変化することでひずみが生じる。このひずみがある瞬間一気に外部にリリースすることで、瞬発的に力学的な力が生じ結晶が移動したと考えた。(photosalient 効果) [5]

③ 変色した理由

前提として、五員環と六員環のジチアゾイルエテンの単結晶はフォトクロミック反応を示す。フォトクロミック反応とは、光照射によって分子量の変化をとも伴わず分子内で化学結合の組み換えが起こり、構造が変化する反応のことをいう[4]。五員環と六員環のジチアゾイルエテンの単結晶の場合は、開環している(開環体)メチル基の部分が、光照射によって閉環する(閉環体)構造変化が起きる(図8) [3,6]。

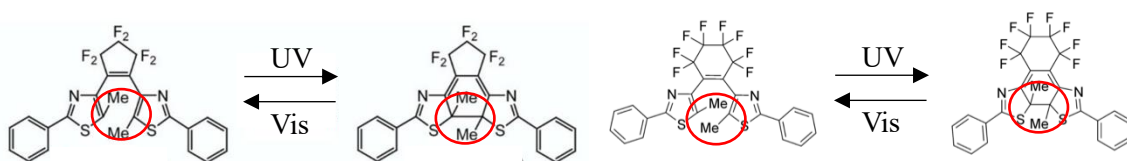


図 8. DAE のエテン部が五員環と六員環のジチアゾイルエテンのフォトクロミック反応

このような反応が起こることで、五員環のジチアゾイルエテンと六員環の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した。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、光環化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(図5)。

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(図10) [4]。次の図9にヘキサン及びメタノールからの再結晶で得られた分子構造の反応点間距離を示した。反応点炭素間距離はそれぞれ 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。

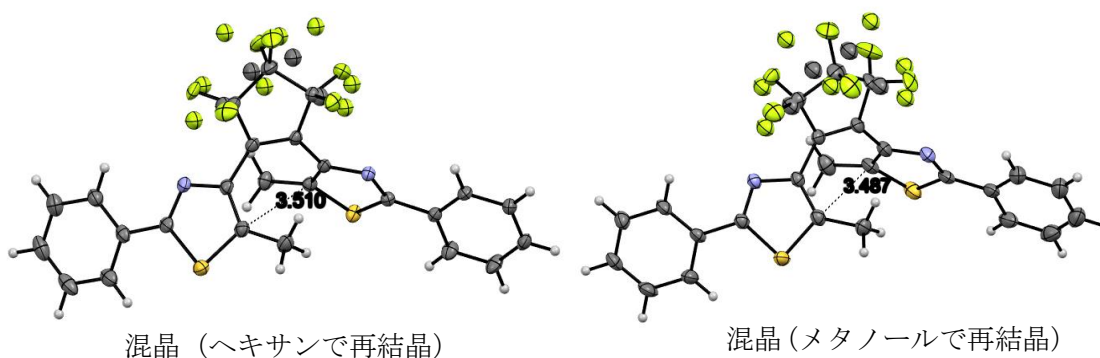


図 9. ヘキサン及びメタノールから得られた混晶の分子の反応点炭素間距離

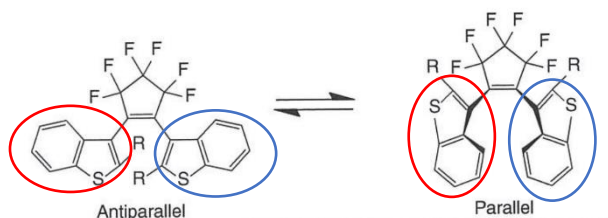


図 10. アンチパラレル型とパラレル型

* 赤丸と青丸の部分が互いに平行に向いている分子がパラレル型(右)、逆平行に向いている分子がアンチパラレル型(左)。

6. 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のから再結晶で得られた混晶では五員環の占有率が異なっていることが分かった。また、五員環の占有率が異なる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、六員環のジチアゾイルエテンは五員環の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。

7. 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.