




**企画番号：31**

**企画タイトル：アントラセン誘導体結晶の紫外光照射による  
二量化反応とフォトサリエント現象についての調査・研究**



## プロジェクトリサーチ 報告書

アントラセン誘導体結晶の紫外光照射による

二量化反応とフォトサリエント現象についての調査・研究

共同実験者

Y200448 河原咲来 (書記・会計)

Y200451 神波碧 (リーダー)

Y200522 山本航平 (庶務)

# 概要

企画ナンバー2022③ 「アントラセン誘導体結晶の紫外光照射による二量化反応とフォトサリエント現象についての調査・研究」 Y200448 河原咲来, Y200451 神波碧, Y200522 山本航平

## 〈目的〉

9-メチルアントラセンの結晶に光を照射すると二量化が起こり、発光色の変化・フォトサリエント現象・屈曲現象などがみられることが報告されている。加えて9-メチルアントラセンと構造が類似している9-アセチルアントラセンを用い、紫外光を照射する前後で9-メチルアントラセンと9-アセチルアントラセンの分子がどのように反応するのかを調査した。

## 〈計画・調査方法〉

単結晶の作製（昇華法・再結晶・キャスト法） / 単結晶 X 線構造解析 / 紫外光照射による発光色変化とフォトサリエント現象の観察 / XRD 及び  $^1\text{H}$  NMR 測定

## 〈活動経過〉

6/22～8/5 結晶の作製 / 8/17～8/26 単結晶 X 線構造解析 / 8/30～9/21 紫外光照射による発光色変化とフォトサリエント現象の観察と XRD 及び  $^1\text{H}$  NMR 測定 / 9/21～10/21 報告書の作成

## 〈結果・考察〉

発光色変化：紫外光照射時9-メチルアントラセン、9-アセチルアントラセンともに照射直後では緑色の発光を示し、その後照射時間が長くなるにつれて発光の色が緑色から青色に移り変わった。

フォトサリエント現象：9-メチルアントラセンは結晶がはじけ飛び、比較的激しく反応が起こったのに対して9-アセチルアントラセンは結晶に亀裂が入る程度の比較的弱い反応が起こった。このことから9-メチルアントラセンの方が9-アセチルアントラセンよりも反応性が高いことが言える。

XRD 測定：どちらの結晶も紫外光照射前に得られていたピークが照射時間の増加とともに減少しているため結晶性が低下していると考えられる。一般的に結晶中での光二量化反応による非晶質相の生成はよく見られる現象であり、紫外光照射によって二量化反応が進行していることが考えられる。

$^1\text{H}$  NMR 測定：紫外光照射前後でどちらも  $^1\text{H}$  NMR スペクトルが変化したため、紫外光照射によって二量化反応が進行したと考えられる。また、9-メチルアントラセンは9-アセチルアントラセンよりも二量体の生成割合が多いことから、反応性が高いことがわかった。9-アセチルアントラセンは紫外光照射によって二量体だけでなく副生成物が生成している事が確認された。

単結晶 X 線構造解析結果：どちらも単位格子あたり4つの分子が存在し、単位格子を0.5ユニットずつ拡張して表示すると、9-メチルアントラセンは二量体を形成する可能性がある反応性炭素原子間距離をもつユニットが2つあることがわかる。一方で9-アセチルアントラセンは二量体を形成する可能性がある反応性炭素原子間距離をもつユニットが1つであった。この事から二量体を形成する分子の数の違いによって反応性の違いが生じたと考えられる。

## 〈成果〉

9-メチルアントラセン、9-アセチルアントラセン結晶の紫外光照射による発光色変化とフォトサリエント現象の観察を行った結果、発光色の変化は両方で観察され、XRD 及び  $^1\text{H}$  NMR 測定から、両誘導体とも結晶中で光二量化反応が進行することが示唆された。また単結晶 X 線構造解析から、9-メチルアントラセンの方が結晶中での光二量化可能なユニットの存在数が多く、確認したフォトサリエント現象からも反応性が高いことが示された。このことから、結晶の割れは結晶中の光二量化可能なユニットの存在数に基づく反応性に影響される可能性が示唆された。

## 1.目的

9-メチルアントラセンの結晶に光を照射すると二量化が起こり、発光色の変化・フォトサリエント現象・屈曲現象などがみられることが報告されている[1]。そこで9-メチルアントラセン、及び構造が類似している9-アセチルアントラセンを用い、各誘導体の結晶に紫外光を照射した際の様子を観察した。その結果、9-メチルアントラセンと9-アセチルアントラセンともに発光色が変わり、結晶が割れるフォトサリエント現象を示した。結晶に対して紫外光の照射を行うことによって、なぜこのような反応がみられるのか不思議に思い、非常に興味を持った。そこで、X線回折法(XRD)及び核磁気共鳴分光法( $^1\text{H}$  NMR)測定を行い、紫外光を照射する前後で9-メチルアントラセンと9-アセチルアントラセンの分子がどのように反応するのかを調査した。

## 2.計画

1. 単結晶の作製
  - ・9-メチルアントラセン及び9-アセチルアントラセンの単結晶を作製する。
2. 単結晶 X 線構造解析
  - ・9-メチルアントラセン及び9-アセチルアントラセンの単結晶 X 線構造解析を行う。
  - ・紫外光を照射する。
  - ・紫外光照射後の結晶について単結晶 X 線構造解析を行う。  
(参考にした論文[2]より照射する紫外光の波長は以下すべて 365 nm とする。)
3. 紫外光照射による発光色変化とフォトサリエント現象の観察
4. XRD 及び  $^1\text{H}$  NMR 測定

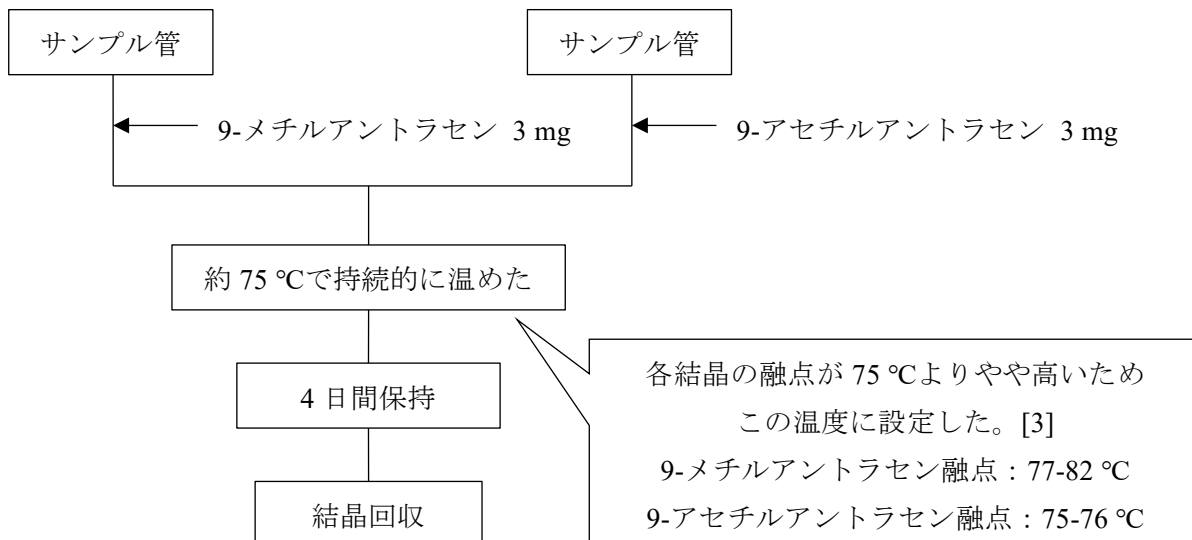
## 3.調査方法

1. 単結晶の作製

内田研究室の中川さんにご協力いただき単結晶の作製を行った。作製方法として昇華法・再結晶・キャスト法を用いた。

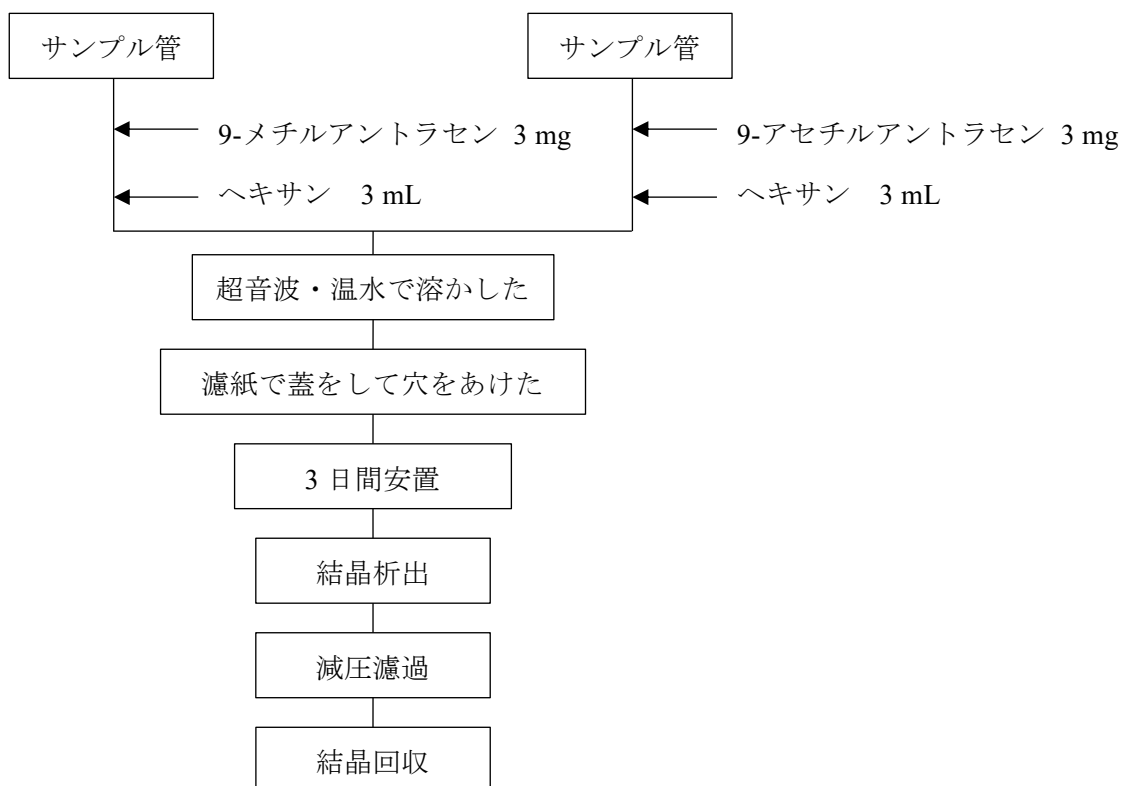
〈昇華法〉

昇華法は以下のような手順で行った。また昇華法で得られる結晶は比較的薄いため、紫外光を照射し結晶の挙動を確認する際に用いた。



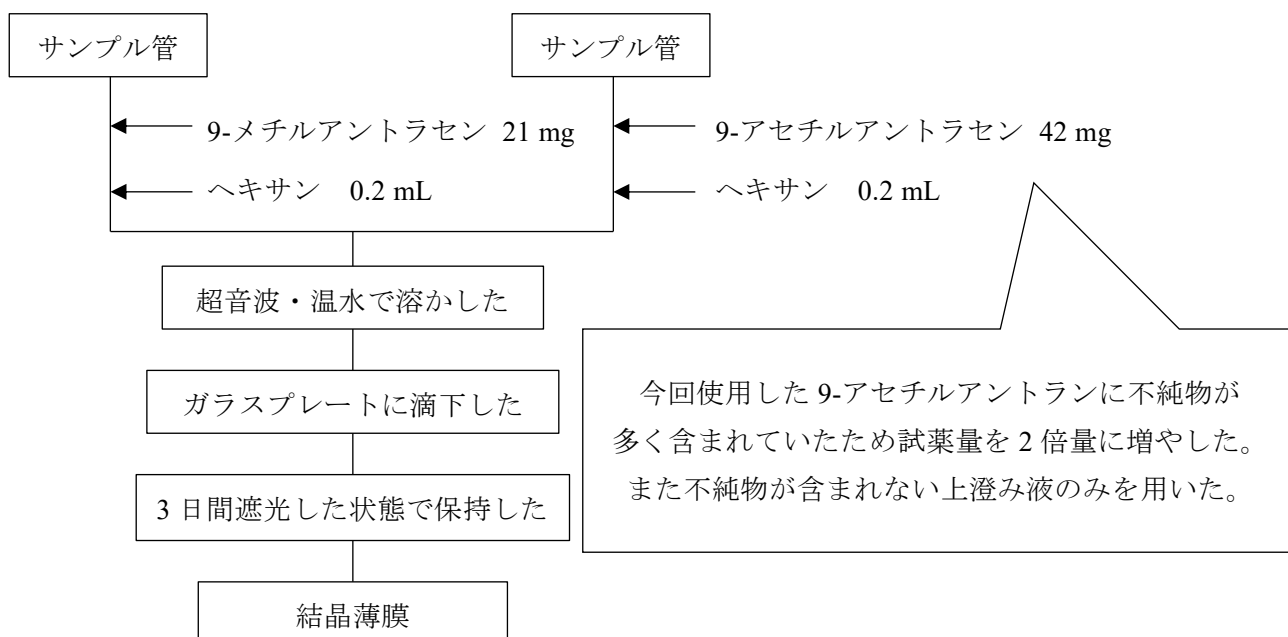
〈再結晶〉

再結晶は溶媒蒸発法を用いて以下のような手順で行った。また再結晶で得られる結晶は比較的厚みがあるため単結晶 X 線構造解析を行う際に用いた。



### 〈キャスト法〉

キャスト法は以下のような手順で行った。またキャスト法では結晶薄膜が得られるため、XRD 測定や  $^1\text{H}$  NMR 測定を行う際に用いた。



## 2. 単結晶 X 線構造解析

立教大学の X 線構造解析装置を用いて、内田研究室の OB である西村先生に習い解析を行った。また紫外光は 365 nm の光を用い、それぞれ 5 分間の照射を行った。

## 3. 発光色変化及び崩壊現象の確認紫外光照射による発光色変化とフォトサリエント現象の観察

365 の紫外光を照射したときの結晶の挙動を、写真及び動画に撮影した。

## 4. XRD 及び $^1\text{H}$ NMR 測定

紫外光照射前と後で結晶にどのような変化が起こっているのかを調べるために、XRD 測定及び  $^1\text{H}$  NMR 測定を行った。

#### 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
2022/6/22	河原	神波	山本	結晶についての勉強会を行い、内田先生より活動する上で重要な予備知識を学んだ。
2022/7/25	河原	神波	山本	9-メチルアントラセン及び9-アセチルアントラセンの結晶を昇華法で作成した。
2022/7/26	河原	神波	山本	9-メチルアントラセン及び9-アセチルアントラセンの結晶を再結晶法で作成した。
2022/7/29	河原	神波	山本	宿泊先、新幹線などの遠征方法についての話し合い。作成した結晶の回収。
2022/8/2	河原	神波	山本	結晶の入ったスクリー管をラベリングし測定を行う立教大学に郵送した。
2022/8/5	河原	神波	山本	各自単結晶 X 線構造解析に必要なソフトをダウンロードした。
2022/8/17	河原	神波	山本	立教大学に伺い X 線構造解析装置を見学し、測定の手順を教わった。
2022/8/18	河原	神波	山本	西村先生に X 線構造解析について学んだ上で、解析ソフトを用い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した
2022/8/19	河原	神波	山本	練習問題の続きと応用問題を解析した。
2022/8/20	河原	神波	山本	応用問題が終わった人から測定した各アントラセンの構造解析を行った。
2022/8/21	河原	神波	山本	構造解析の練習を進めつつ、各アントラセンに紫外光をあて X 線構造解析を行った。
2022/8/23	河原	神波	山本	紫外光照射後のデータの解析を行った。
2022/8/24	河原	神波	山本	9-アセチルアントラセンの X 線構造解析を行った。
2022/8/25 2022/8/26	河原	神波	山本	9-メチルアントラセンの発光色の観察、結果の考察を行い、報告書を作成した。
2022/8/30	河原			ヘキサシによる結晶作成を行った。
2022/9/14	河原			キャスト法による結晶薄膜の作製、XRD 測定、 <sup>1</sup> H NMR 測定を行った。
2022/9/20	河原	神波		紫外光を照射した際の結晶の挙動を観察した。
2022/9/21	河原	神波		吸収スペクトルを測定した。
2022/10/21	河原	神波	山本	報告書の作成を行った。

## 結果及び考察

### ① 紫外光照射による発光色変化とフォトサリエント現象の観察

#### 〈発光色変化〉

キャスト法により作製した 9-メチルアントラセン及び 9-アセチルアントラセンの結晶薄膜に 365 nm の紫外光を照射しながら発光色を観察した。その様子を図 1 に示す。図 1 からわかるように、9-メチルアントラセン、9-アセチルアントラセンともに照射直後では緑色の発光を示した。その後照射時間が長くなるにつれてどちらも発光の色が緑色から青色に移り変わった。この理由として以下のことが考えられる。第一に紫外光照射直後では緑色の発光がみられた。これはアントラセンのエキシマー発光であることが考えられる。第二に紫外光照射に伴って示す発光の色が緑色から青色に変化した。このことから二量化反応が可能な距離（反応性炭素原子間距離が 4.2-Å 以内）にいる分子同士の二量化が進行し、発光色が変化したと考えられる。[4]

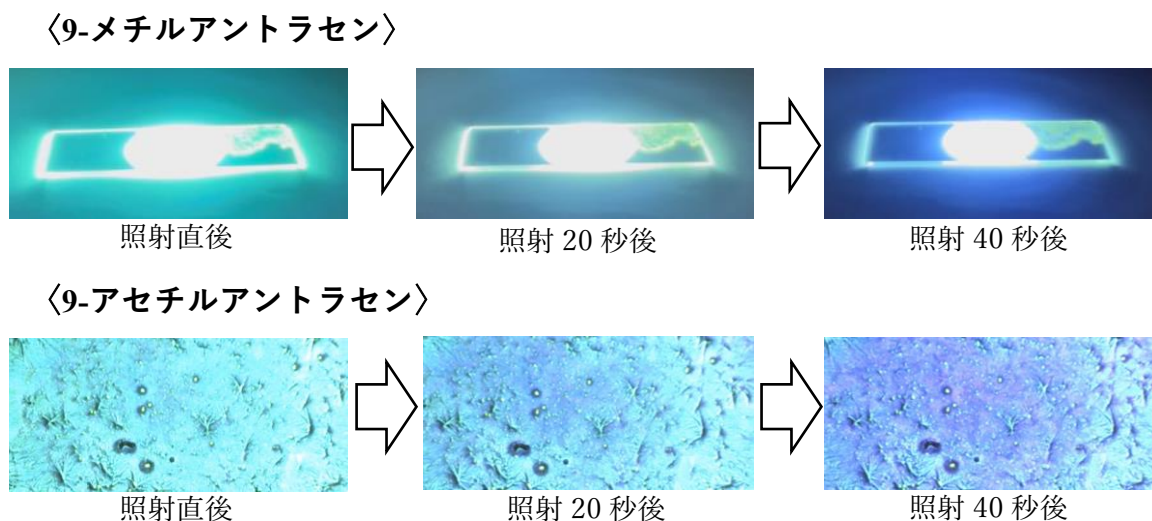


図 1. 9-メチルアントラセン (左)、9-アセチルアントラセン (右)の紫外光照射による発光色変化

#### 〈フォトサリエント現象〉

9-メチルアントラセンに 365 nm の紫外光を照射した際に観察されたフォトサリエント現象を図 2 に示す。図 2 からわかるように 9-メチルアントラセンに 365 nm の紫外光を照射したところ、強い緑色の発光を発生し照射開始から 74 秒後に結晶が弾け飛んだ。



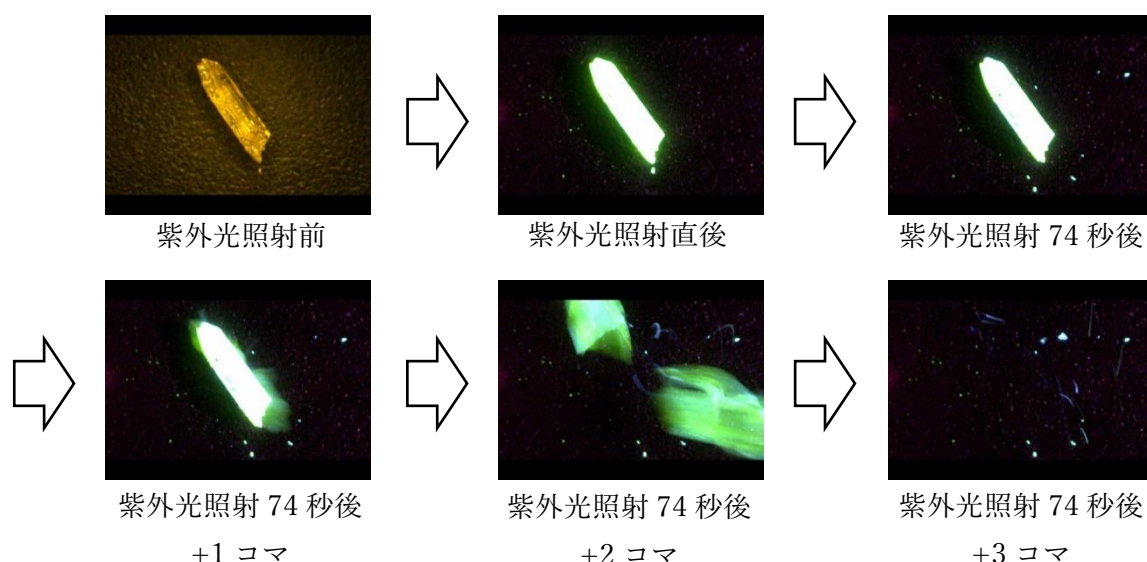


図 2. 9-メチルアントラセンの崩壊現象

9-アセチルアントラセンに 365 nm の紫外光を照射した際に観察されたフォトサリエント現象を図 3 に示す。図 3 からわかるように 9-アセチルアントラセンに 365 nm の紫外光を照射したところ、弱い緑色の発光を発生しながら照射開始から 35 秒後に結晶に亀裂が入り、少し結晶の位置が動いた。さらに照射開始から 192 秒後に全体的に亀裂が入り結晶の外観がやや白くなった。

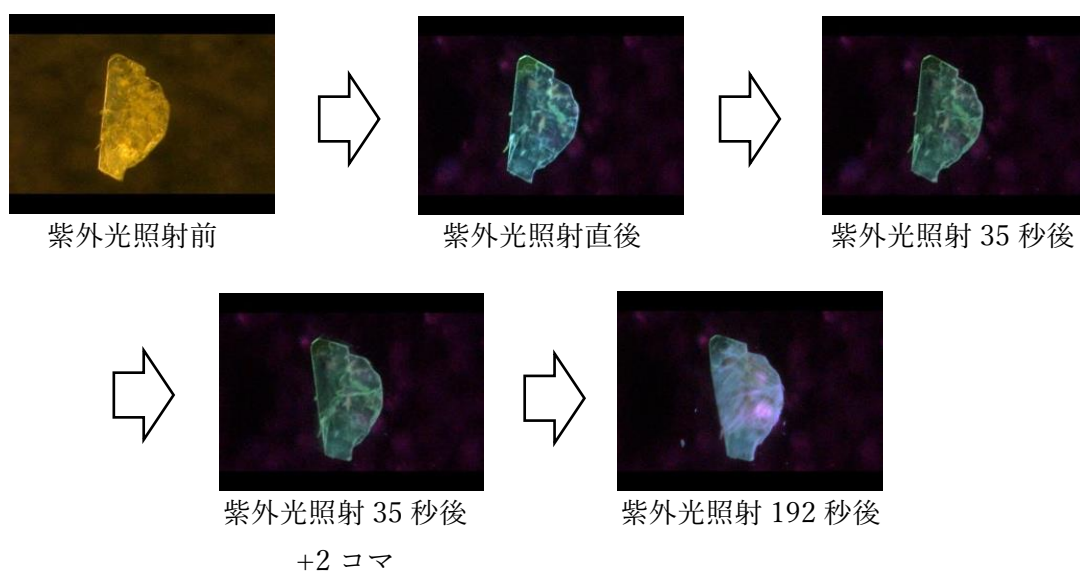


図 3. 9-アセチルアントラセンの崩壊現象

2 つの分子の崩壊現象を比較すると、9-メチルアントラセンは結晶がはじけ飛び、比較的激しく反応が起こったのに対して9-アセチルアントラセンは結晶に亀裂が入る程度の比較的弱い反応が起こった。このことから 9-メチルアントラセンの方が 9-アセチルアントラセンよりも反応性が高いことが言える。

② 結晶の物理データの測定結果

XRD 測定及び  $^1\text{H}$  NMR 測定

〈XRD 測定〉

9-メチルアントラセンの XRD 測定により得られた実測値及び単結晶 X 線構造解析により求められた計算値を図 4 に示す。図 4 より、キャスト法で作製した 9-メチルアントラセン結晶膜では主として(100)面に由来する回折ピークが観察された。

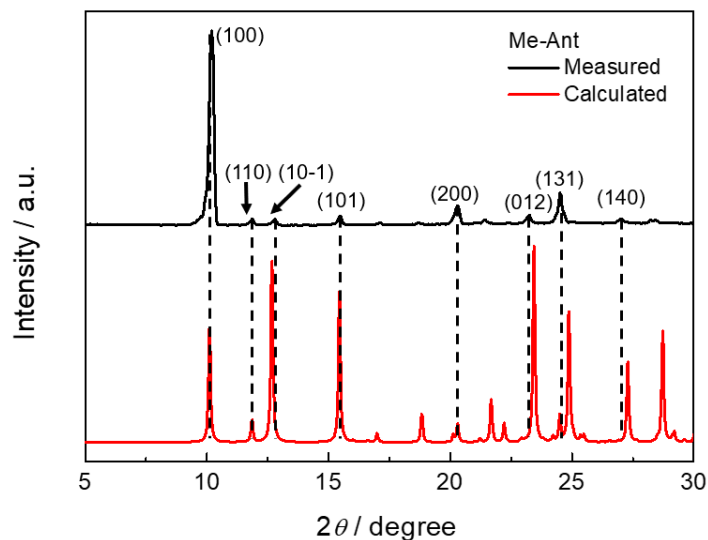


図 4. 9-メチルアントラセンの XRD 測定結果

同様に紫外光照射前の 9-アセチルアントラセンの XRD 測定により得られた実測値及び単結晶 X 線構造解析により求められた計算値を図 5 に示す。図 5 より、キャスト法で作製した 9-アセチルアントラセン結晶膜では主として(100)面に由来する回折ピークが観察された。

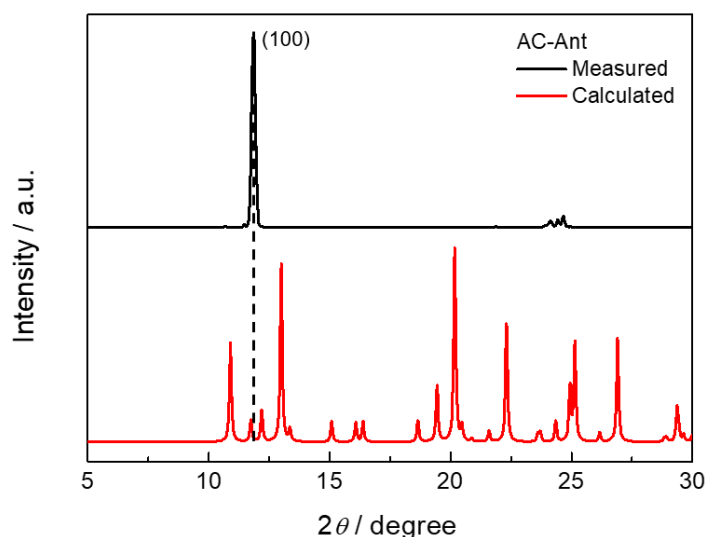


図 5. 9-アセチルアントラセンの XRD 測定結果

次にキャスト法で作製した結晶膜に紫外光を照射した際の XRD 測定を行った。9-メチルアントラセンの紫外光照射前及び紫外光照射時の XRD 測定結果を図 6 に、9-アセチルアントラセンの紫外光照射前及び紫外光照射時の XRD 測定結果を図 7 に示す。用いた紫外光の波長は 365 nm であり、照射時間は 10 及び 20 分とした。

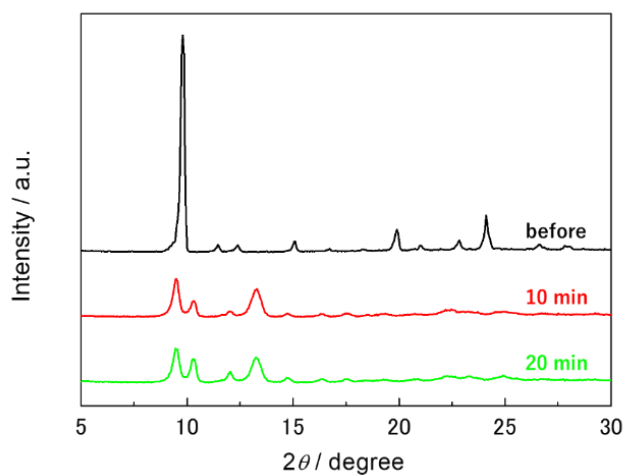


図 6. 紫外光照射時の 9-メチルアントラセンの XRD 測定結果

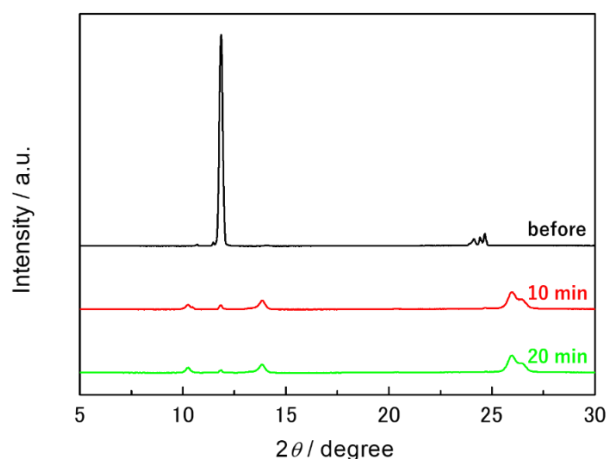


図 7. 紫外光照射時の 9-アセチルアントラセンの XRD 測定結果

図 6 及び 7 から、どちらも紫外光照射前に得られていたピークが紫外光照射時間の増加とともに減少しており、どちらも紫外光照射によって結晶性が低下していることが考えられる。一般的に結晶中での光二量化反応による非晶質相の生成はよく見られる現象である。そのため、これらの結果から紫外光照射によって二量化反応が進行していることが考えられる。

〈<sup>1</sup>H NMR 測定〉

結晶状態の 9-メチルアントラセン及び 9-アセチルアントラセンの紫外光照射前後の <sup>1</sup>H NMR 測定結果を図 8 及び 9 に示す。 図 8 及び 9 より、紫外光照射前後で <sup>1</sup>H NMR スペクトルが変化した。このことから紫外光照射によって二量化反応が進行したと考えられる。また、9-メチルアントラセンは 9-アセチルアントラセンよりも二量体の生成割合が多いことから、9-メチルアントラセンは 9-アセチルアントラセンよりも反応性が高いことがわかった。9-メチルアントラセンでは紫外光照射後ではモノマー及びダイマー由来のシグナルしか確認されなかったが、9-アセチルアントラセンは紫外光照射によって副生成物が生成している事が確認された。

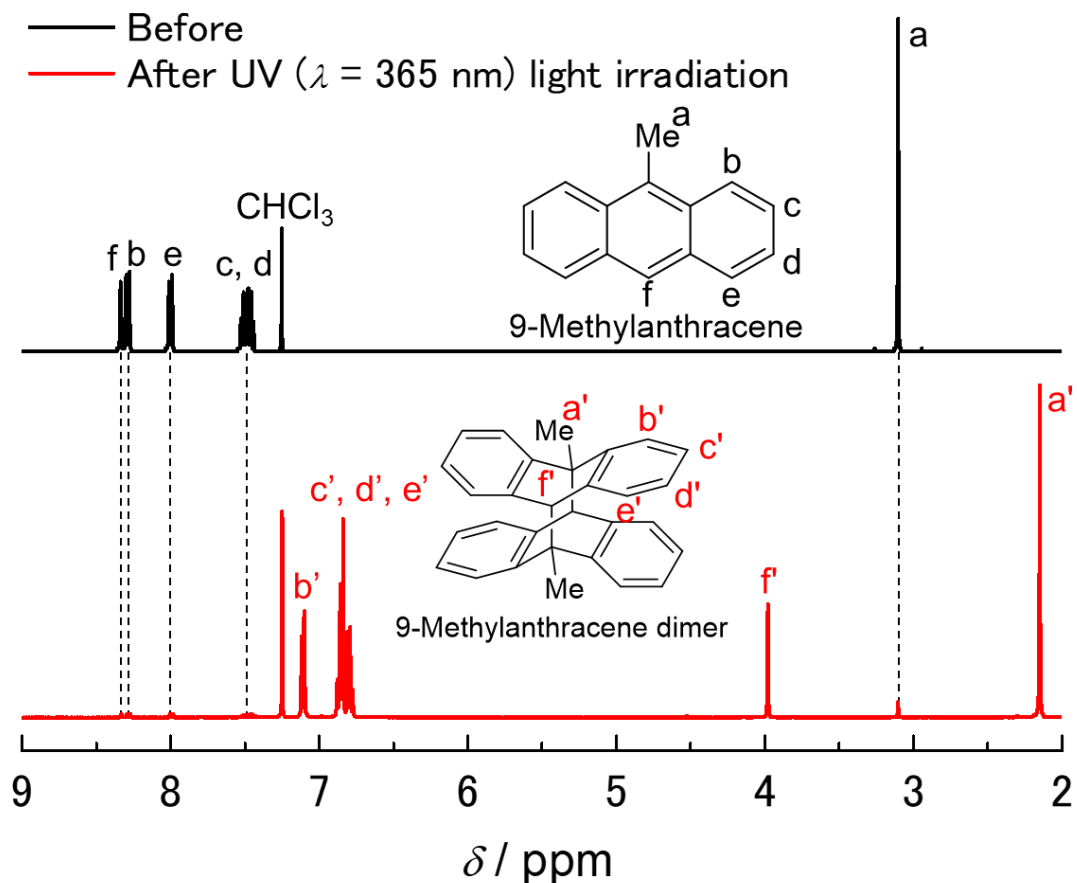


図 8. 9-メチルアントラセンの <sup>1</sup>H NMR 測定結果

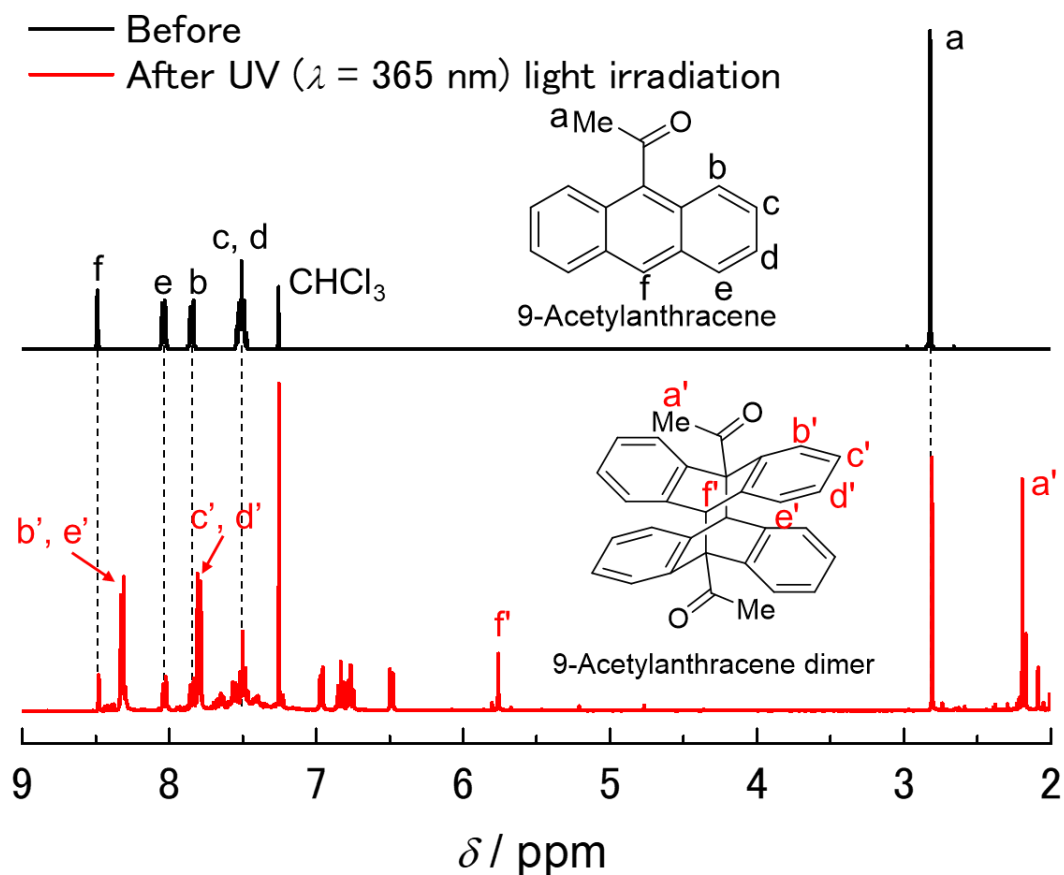


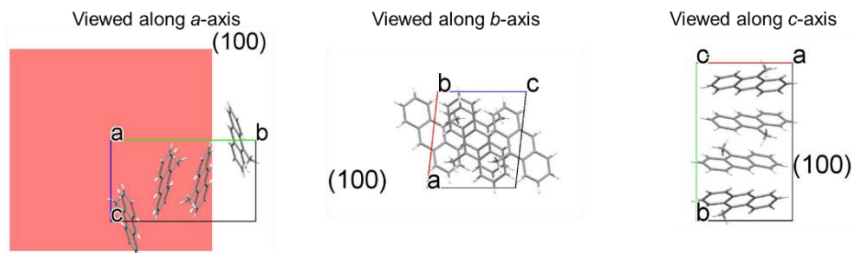
図 9. 9-アセチルアントラセンの <sup>1</sup>H NMR 測定結果

③ 単結晶 X 線構造解析結果

〈結晶構造〉

紫外線照射前では 9-メチルアントラセン、9-アセチルアントラセンともに X 線照射による回折点を得られ解析を行うことができた。単結晶 X 線構造解析結果より得られた 9-メチルアントラセンの結晶構造を図 10 に、9-アセチルアントラセンの結晶構造を図 11 に示す。図 10 と 11 からわかるようにどちらの分子も a 軸方向に配向しており、単位格子あたり 4 つの分子が存在する。ここでどちらも単位格子を 0.5 ユニットずつ拡張して表示すると、9-メチルアントラセンは二量体を形成する可能性がある反応性炭素原子間距離をもつユニットが 2 つあることがわかる。一方で 9-アセチルアントラセンは二量体を形成する可能性がある反応性炭素原子間距離をもつユニットが 1 つであった。この事から二量体を形成する分子の数の違いによって反応性の違いが生じたと考えられる。

### Unit cell



### Extension by 0.5 units for the a-, b-, and c-axes

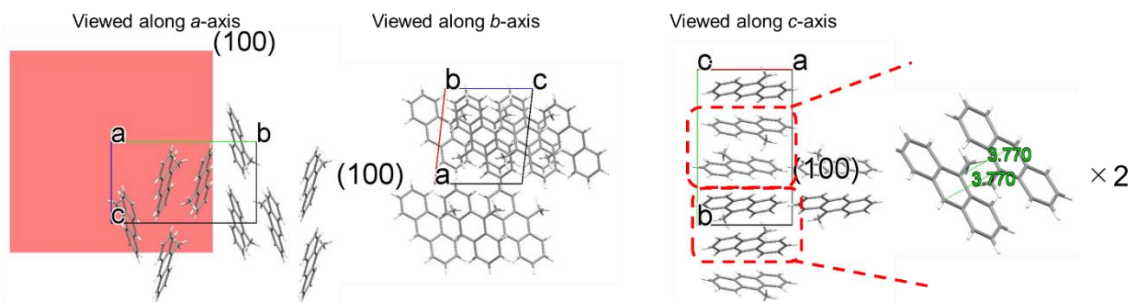
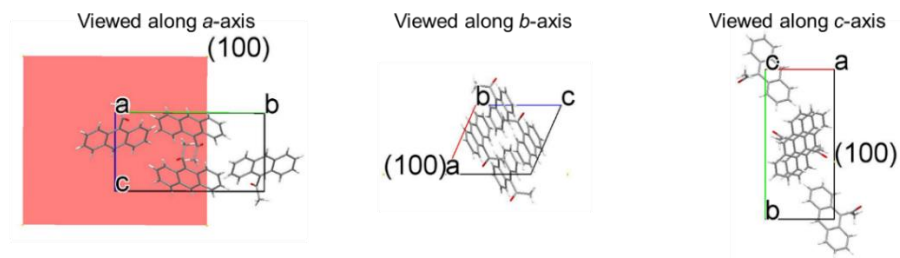


図 10.9-メチルアントラセンの結晶構造

### Unit cell



### Extension by 0.5 units for the a-, b-, and c-axes

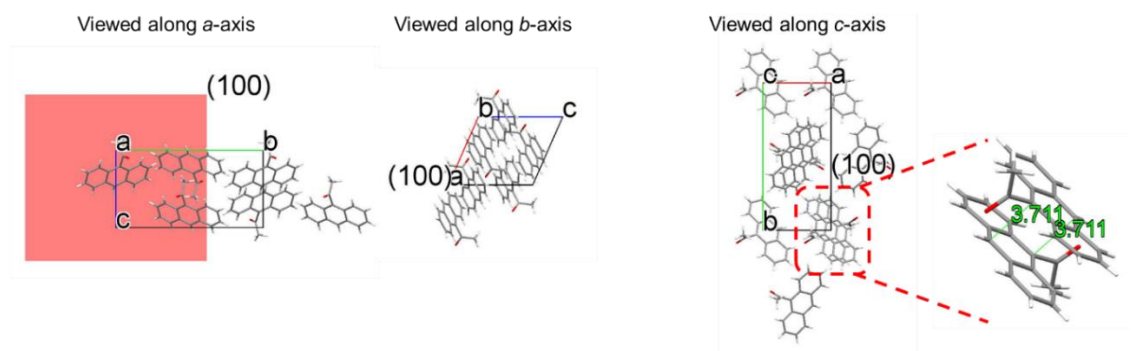


図 11.9-アセチルアントラセンの結晶構造

次に、紫外光照射後の単結晶 X 線構造解析を実施したが、回折点を得られなかったため解析を行うことができなかった。このような結果が得られた理由として、XRD 測定から、光二量化反応の進行によって非晶質相が生成されていたことから、結晶性が悪くなり回折点を得られなかったのではないかと考えられる。

## 6.成果

9-メチルアントラセンと9-アセチルアントラセンの結晶を作製し、紫外光照射による発光色変化とフォトサリエント現象の観察を行った。その結果、発光色の変化は9-メチルアントラセンと9-アセチルアントラセンの両方で観察され、XRD及び<sup>1</sup>H NMR測定から、両誘導体とも結晶中で光二量化反応が進行することが示唆された。また単結晶X線構造解析から、9-メチルアントラセンの方が9-アセチルアントラセンよりも結晶中での光二量化可能なユニットの存在数が多く、実際に紫外光を照射した際に9-メチルアントラセンの方が9-アセチルアントラセンよりも結晶の割れが大きく、反応性が高いことが示された。このことから、結晶の割れは結晶中の光二量化可能なユニットの存在数に基づく反応性に影響される可能性が示唆された。

## 7.参考文献

- [1] F. Tong, W. Xu, M. Haidar, D. Kitagawa, R. O. Kaysi, C. J. Bardeen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *130*, 7198–7202.
- [2] T. Kim, L. Zhu, L. J. Mueller, C. J. Bardeen, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 6617–6625.
- [3]富士フイルム和光純薬株式会社, FUJIFILM, 「9-メチルアントラセン」, <https://labchem-wako.fujifilm.com/jp/product/detail/W01W0113-0445.html>, 「9-アセチルアントラセン/98 %」  
<https://labchem-wako.fujifilm.com/jp/product/detail/W01CPU000053.html>, 参照日：2022/10/25
- [4] M. Irie, T. Fukaminato, K. Matsuda, S. Kobatake, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 12174–12277.