

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

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。