

力を加えると変形する
有機結晶の作成条件と
構造の関係性



2023年度プロジェクトリサーチ

プロジェクトリサーチ 活動報告書

～ 力を加えると変形する有機結晶の作成条件と構造の関係性 ～

企画番号：13

Y210466 谷 歩武

Y210477 四方 大翔

Y210448 桑村 浩輔

Y210493 堀川 翔伍

I,目的

有機分子である *N,N*-Dimethyl-4-nitroaniline と Terephthalamide には他の一般的な結晶と異なり珍しい物的性質を持つ有機結晶である。結晶に応力を加えるとある一定の範囲で変形し、応力を除いてもその変形を維持する塑性変形と呼ばれる性質がある。*N,N*-Dimethyl-4-nitroaniline は非常に大きく変形させても塑性変形を示すことから超塑性変形と呼ばれている性質がある。結晶に応力を加えて少し変形させて外力を取り除くと元の形に戻ろうとする弾性変形と呼ばれる性質がある。Terephthalamide は大きく変形させても弾性変形を示すので超弾性変形と呼ばれている性質を持つ。

このような超塑性変形や超弾性変形はどのように起こっているのか、また結晶の生成過程を変化させたときにこれらの性質がどう変化するかを調査した。今回の調査では結晶の生成方法を再結晶とし、溶媒の極性による違いによって結晶に多形がみられるのかどうかを調査する。

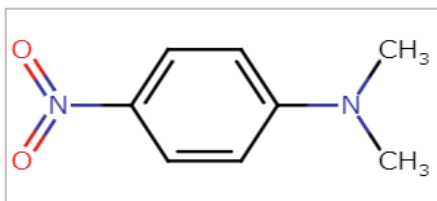


図 1, *N,N*-Dimethyl-4-nitroaniline の分子

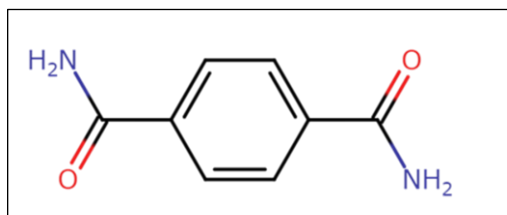


図 2, terephthalamide の分子

II,計画

(1) 再結晶による結晶の作成

N,N-Dimethyl-4-nitroaniline と Terephthalamide の粉末を極性の異なるさまざまな溶媒に溶解させ再結晶を行う。

(2) 単結晶 X 線構造解析

さまざまな溶媒から再結晶によって得られた単結晶を X 線構造解析から結晶の構造(多形の有無)を調査する。

(3) 超塑性変形および超弾性変形の調査実験

顕微鏡で観察しながら、様々な溶媒から再結晶によって得られた結晶を針またはピンセットでつついて弾性変形および塑性変形を調査する。

III,調査方法

(1) 再結晶による結晶の作成

アドバイザーである内田先生から助言をいただきながら、内田研究室の城前さんと長谷さんに協力していただき *N,N*-Dimethyl-4-nitroaniline と Terephthalamide の粉末を極性の異なるさまざまな溶媒に溶解させ再結晶を行った。

(2) 単結晶 X 線構造解析

立教大学理学部化学科助教である西村先生にご協力頂き立教大学の単結晶 X 線構造解析装置で単位格子や配列などの結晶構造を解析した。

(3) 超塑性変形および超弾性変形の調査実験

龍谷大学内田研究室、および西村先生のご指導の下立教大学の設備をお借りして顕微鏡で結晶を観察しながら超塑性・超弾性の実験を行った。

IV,活動経過

以下に主な活動の流れについて記入する。(各人の詳しい活動時間は別ファイルの様式③に示す。)

6月初旬～：活動開始

各自文献等の調査、ミーティングを行い、情報共有を行った。

各自の調査内容は下の表 1 に示す。

活動者	調査内容
谷	<i>N,N</i> -Dimethyl-4-nitroaniline と Terephthalamide について
四方、桑村	再結晶について
堀川	X 線構造解析について

表 1,各自の調査内容について

6月～8月中旬： *N,N*-Dimethyl-4-nitroaniline と Terephthalamide の再結晶

N,N-Dimethyl-4-nitroaniline と Terephthalamide についてさまざまな溶媒を用いて再結晶を行った。

8月18日～25日：立教大学での活動

立教大学で単結晶 X 線構造解析および超塑性変形および超弾性変形の実験を行った。

9月～10月末頃：龍谷大学での活動、ポスター発表に向けて

引き続き物的特性の実験を行った。また 10月27日、10月28日のポスター発表にむけて必要なポスターおよび発表に必要な資料の作成を行った。

10月27日～28日：学園祭でのポスター発表

来客者に対して活動内容を発表した。

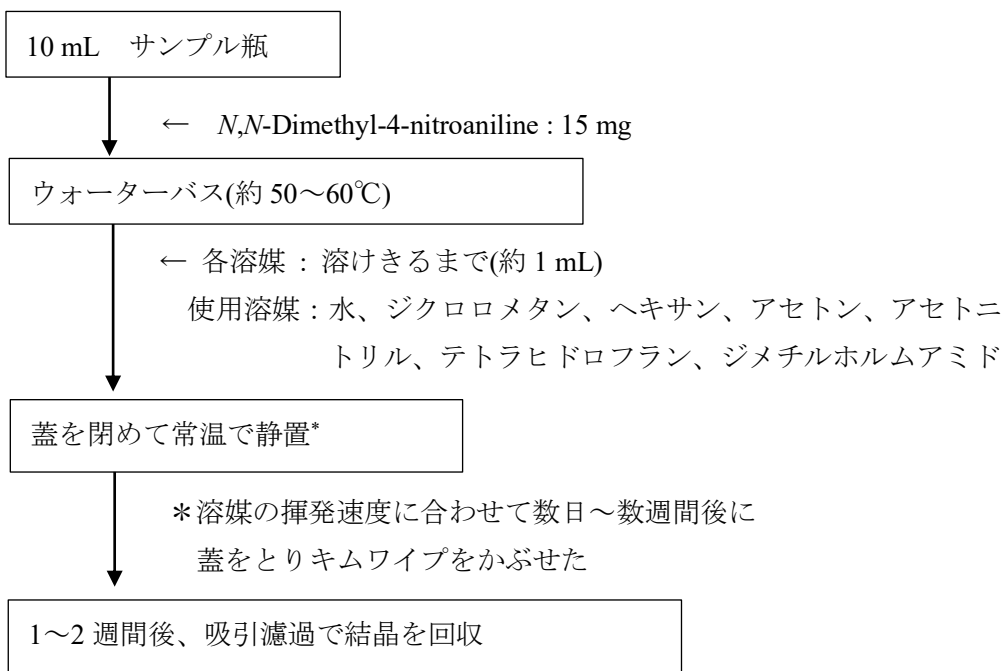
10月末～11月末：報告書の作成

活動報告書など提出資料の作成を行った。

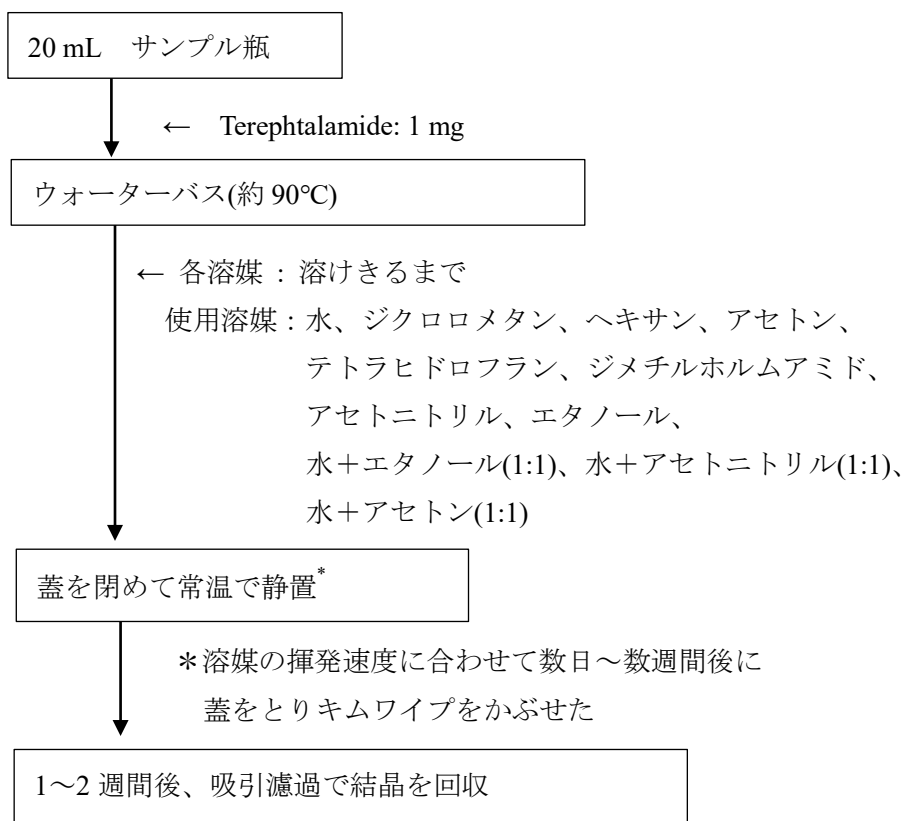
V. 実験操作

(1) *N,N*-Dimethyl-4-nitroaniline と Terephthalamide の再結晶

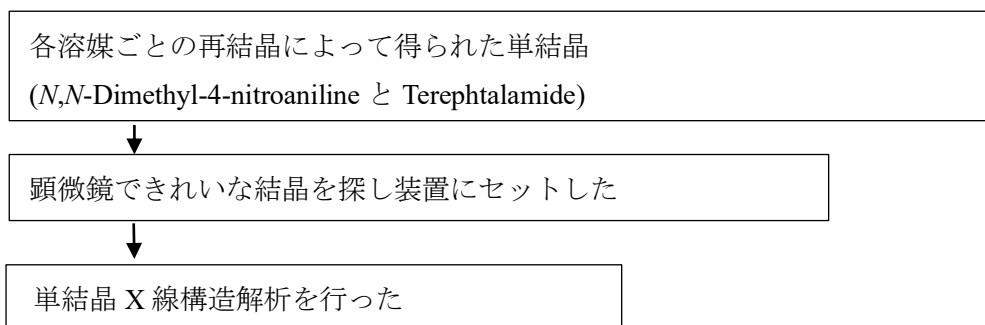
< *N,N*-Dimethyl-4-nitroaniline >



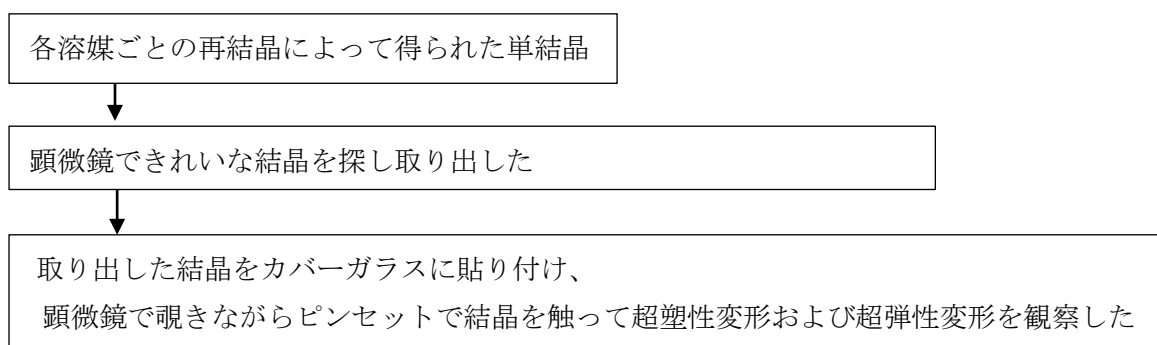
< Terephthalamide >



(2) 単結晶 X 線構造解析



(3) 超塑性変形および超弾性変形の実験



VI.結果

(1) *N,N*-Dimethyl-4-nitroaniline と Terephthalamide の再結晶

• *N,N*-Dimethyl-4-nitroaniline

(1)の実験操作の後、再結晶法によって十分な単結晶が得られた溶媒は

ジクロロメタン、アセトン、アセトニトリルのみであった。

他の溶媒で再結晶したものは結晶が双晶となっているものや、十分な大きさの単結晶が生成出来なかった。

• Terephthalamide

(1)の実験操作の後、再結晶法によって十分な単結晶が得られた溶媒は水のみであった。

他の溶媒で再結晶したものは結晶が双晶であったり、溶媒への溶解度が非常に高く

1~2 週間では再結晶法によって単結晶が得られない溶媒(テトラヒドロフラン)などがあつた。

(2)単結晶 X 線構造解析

単結晶 X 線構造解析によって得られたデータを下の表 2、表 3 に示す。

表 2,各溶媒ごとの *N,N*-Dimethyl-4-nitroaniline の結晶の単結晶 X 線構造解析の結果について

溶媒	測定値						文献値
	ジクロロメタン		アセトン		アセトニトリル		アセトン
分子式	C ₈ H ₁₀ N ₂ O ₂	C ₈ H ₁₀ N ₂ O ₂	C ₈ H ₁₀ N ₂ O ₂	C ₈ H ₁₀ N ₂ O ₂	C ₈ H ₁₀ N ₂ O ₂	C ₈ H ₁₀ N ₂ O ₂	C ₈ H ₁₀ N ₂ O ₂
温度 [K]	100 K	298 K	100 K	298 K	100 K	298 K	298 K
結晶系	単斜晶系	単斜晶系	単斜晶系	単斜晶系	単斜晶系	単斜晶系	単斜晶系
空間群	P2 ₁ (4)	P2 ₁ (4)	P2 ₁ (4)	P2 ₁ (4)	P2 ₁ (4)	P2 ₁ (4)	P2 ₁
<i>a</i> [Å]	3.88473(3)	3.9733(3)	3.8861(4)	3.9688(4)	3.8846(9)	3.9745(3)	3.9705(7)
<i>b</i> [Å]	10.5024(9)	10.5836(7)	10.5047(10)	10.5771(13)	10.504(2)	10.5837(8)	10.5704(3)
<i>c</i> [Å]	9.6146(9)	9.7406(7)	9.6174(8)	9.7450(12)	9.615(2)	9.7411(7)	9.7323(16)
α [°]	90	90	90	90	90	90	90
β [°]	90.07	91.359(2)	90.047(3)	91.345(4)	90.123(7)	91.386(3)	91.341(4)
γ [°]	90	90	90	90	90	90	90
<i>V</i> [Å ³]	392.3	409.6	392.6	409.1	392.3	409.8	408.49(12)
<i>Z</i>	2	2	2	2	2	2	2

表 2 より *N,N*-Dimethyl-4-nitroaniline はジクロロメタン、アセトン、アセトニトリルで再結晶出来たが構造は全て同じであることが確認出来た。

表 3, 水で再結晶した Terephthalamide の結晶の単結晶 X 線構造解析の結果について

	測定値		文献値	
			α 相	β 相
分子式	C ₈ H ₈ N ₂ O ₂	C ₈ H ₈ N ₂ O ₂	C ₈ H ₈ N ₂ O ₂	C ₈ H ₈ N ₂ O ₂
温度 [K]	298	100	298	298
結晶系	単斜晶系	単斜晶系	単斜晶系	単斜晶系
空間群	P-1(2)	P-1(2)	P-1	P-1
a [Å]	5.043(3)	5.3159(4)	5.030(3)	5.3663(17)
b [Å]	5.417(5)	7.2287(6)	5.395(3)	7.268(2)
c [Å]	7.234(6)	10.1195(7)	7.202(2)	10.160(3)
α [°]	103.44(3)	104.098(2)	103.413(14)	104.149(7)
β [°]	99.93(3)	97.857(2)	100.269(13)	97.699(7)
γ [°]	92.41(3)	103.819(3)	92.382(13)	102.672(7)
V [Å ³]	188.63	358.307	186.35(19)	367.4(2)
Z	1	2	1	2

表 2、表 3 の単結晶 X 線構造解析の結果より、今回試した溶媒の種類では異なる結晶の多形は見られなかった。

(3) 物的特性の実験

今回の調査では *N,N*-Dimethyl-4-nitroaniline のみ物的特性の実験を行った。

(Terephthalamide は結晶サイズが非常に小さく実験を行うのに小さすぎたため)

実験の様子を下の動画 1、図 3 に示す。



実験の様子1.MTS

動画 1 *N,N*-Dimethyl-4-nitroaniline の特性実験

動画 1 は再結晶した *N,N*-Dimethyl-4-nitroaniline の結晶を顕微鏡で覗きながらピンセットで触った様子の動画である。一部切断されてしまったものもあるが、外力に応じて切れることなく形を変形したものも見られる。

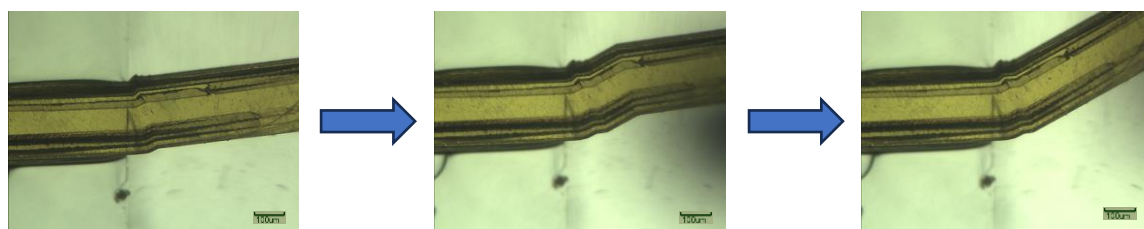


図 3, *N,N*-Dimethyl-4-nitroaniline の特性実験の様子

図 3 は結晶の左側を接着剤でカバーガラスに固定し、右側をピンセットで動かしたものである。また図の左から右にかけて時間が経過しているものである。始めまっすぐであった結晶が下から上へ押されることによって切れることなく変形している様子がわかる。

VII. 考察

(1) *N,N*-Dimethyl-4-nitroaniline と Terephthalamide の再結晶

溶液からの再結晶を行う際に溶質が溶媒に溶けることが必須な条件である。そのため図 1、図 2 に示した分子の形から親和性が比較的高いと考えられる溶媒を選択し再結晶を行った。今回の再結晶方法は温度による溶解度差および溶媒の揮発を利用した再結晶方法である。そのため上手に再結晶が出来なかった溶媒は温度による溶解度差がないものであったと考えられる。そのため溶媒の種類を増やすことで異なる構造の結晶が出来るかもしれないと考えられる。

(2) 単結晶 X 線構造解析

表 3 より、298 K で測定した Terephthalamide の単結晶(測定値)は文献値の α 相と同じ結晶構造を示し、100 K で測定した Terephthalamide 単結晶(測定値)は文献値の β 相と同じ結晶構造を示していた。 α 相とは外力を加えていない状態の結晶構造であり、 β 相とは応力によって変形しひずみが生じた部分の結晶構造^[1]を示している(図 4)。以上の結果より、298 K から 100 K に冷却することによって生じる結晶構造の変化は、298 K で応力を加えたときと同じ相転移を起こしており、 α 相から β 相へと相転移していることがわかる。

冷却によって起こった相転移は体積収縮によるものと考えられる。温度を下げることで原子および分子の熱振動が減少し体積収縮が起こる。そして、体積収縮による応力が結晶全体にかかり、相転移が起こったと考えられる。また、298 K で応力を加えたときと同じような応力負荷が冷却によって結晶全体に加わったため α 相から β 相へと相転移したと考えられる。そのため、応力による相転移と冷却による相転移は、同様の α 相から β 相への相転移となったと考えられる。

また、*N,N*-Dimethyl-4-nitroaniline は 100 K よりさらに冷却することによって体積収縮による応力負荷がおこり Terephthalamide と同様に相転移が起こる可能性がある。

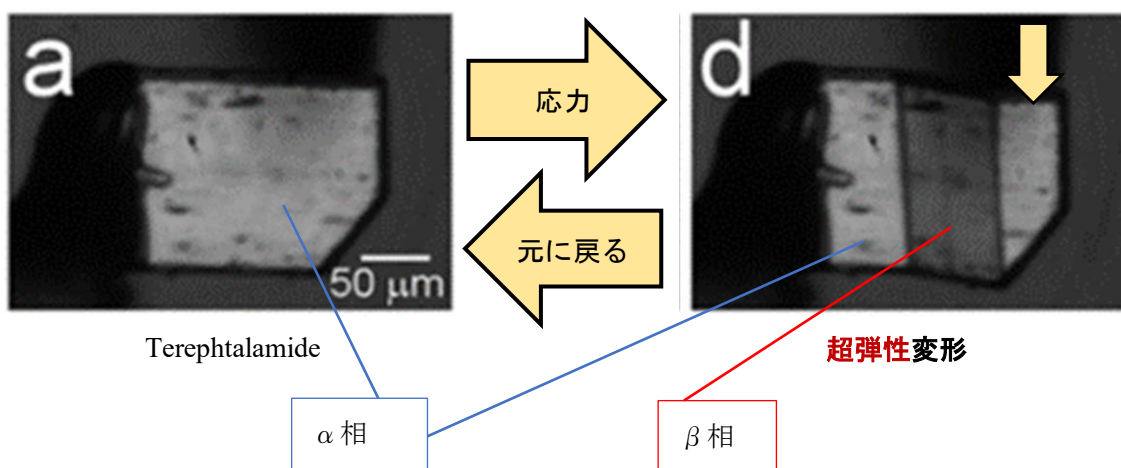


図 4, テレフタルアミドの応力変化による相転移の様子(参考文献[1]より引用)

VIII,まとめ

力を加えると変形する性質を持つ二種類の結晶(*N,N*-Dimethyl-4-nitroaniline と Terephthalamide)についてさまざまな溶媒から再結晶によって単結晶を生成したが今回の調査では溶媒の違いによる結晶の多形は見られなかった。また Terephthalamide では冷却によって相転移が引き起こされ、 α 相から β 相へ相転移することがわかった。さらに *N,N*-Dimethyl-4-nitroaniline では応力を加えることによって文献のような超塑性変形が見られた。また溶媒の違いによる結晶多形は見られず、Terephthalamide のような冷却による相転移も見られなかった。

結晶の生成の方法の違いによって異なる多形が見られると考えられる。そのため今回実験しなかった異なる溶媒による再結晶および異なる単結晶の生成方法では結晶多形が見られると考えられる。

IX,参考文献

- [1] S. Takamizawa, Y. Miyamoto, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 6970-6973.
- [2] S. Takamizawa, Y. Takasaki, T. Sasaki, N. Ozaki, *Nat. Commun.* **2018**, 9, 3984.