

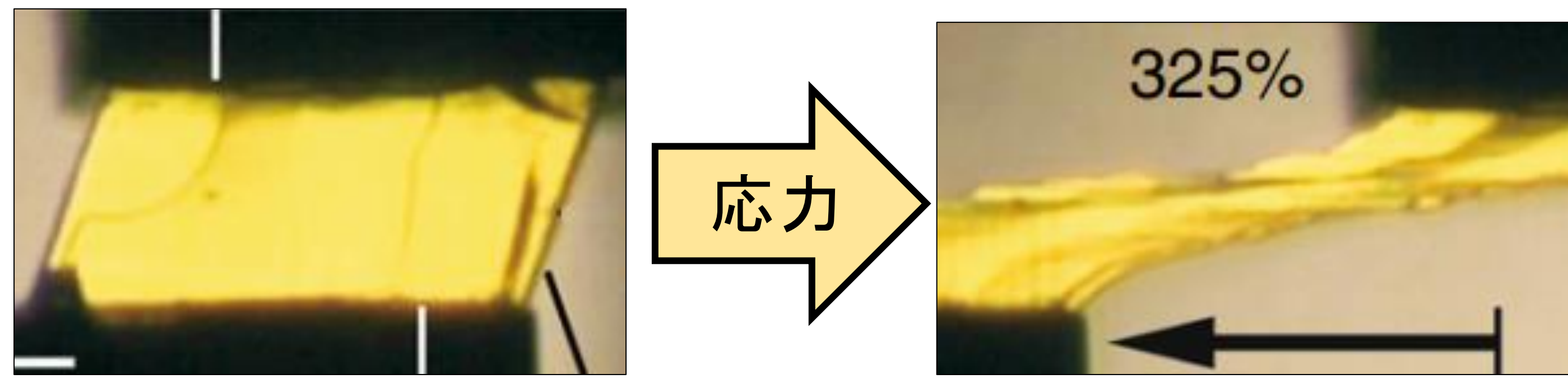
# 力を加えると変形する有機結晶の作成条件と構造の関係性

## 緒言

Y210466 谷歩武, Y210477 四方大翔, Y210448 桑村浩輔, Y210493 堀川翔伍

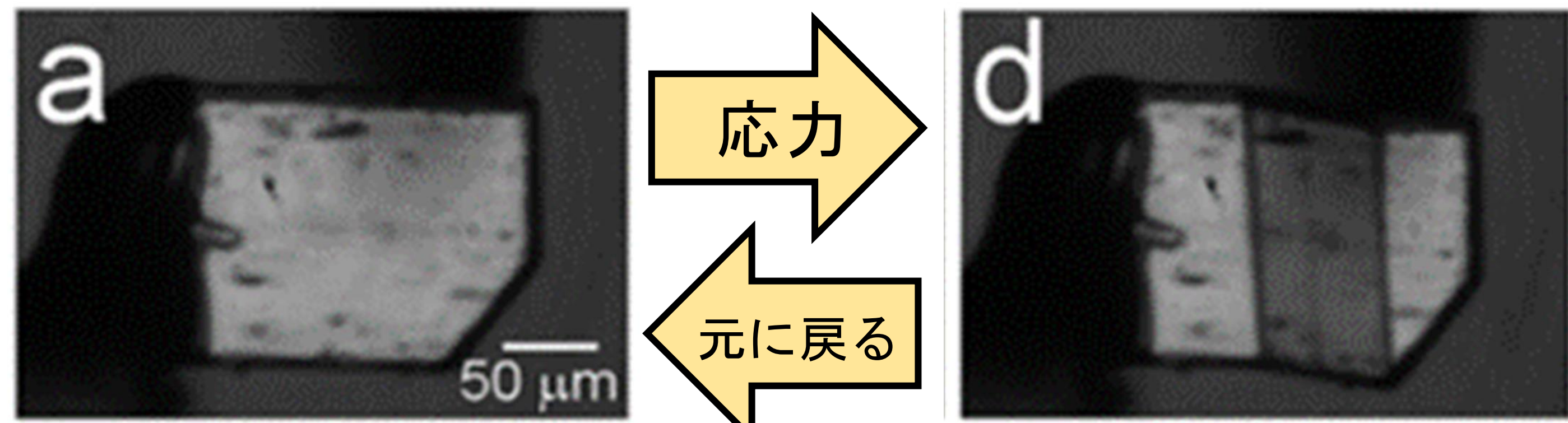
### 実験に用いた結晶

力を加えることによって結晶が変形 [1,2]



*N,N*-Dimethyl-4-nitroaniline

超塑性変形



Terephthalamide

超弾性変形

### よく見られる結晶

硬くて力を加えると崩れてしまう



塩化ナトリウム



ミョウバン

## 目的

実際に結晶を作製し、同じような変形がみられるかの確認を行った。また、温度や再結晶に用いる溶媒の違いによって結晶多形がみられるかどうかを調査し、その結晶の変形挙動についても確認を行った。

## 実験方法と結果

### *N,N*-Dimethyl-4-nitroaniline

#### 実験方法

- N,N*-Dimethyl-4-nitroaniline 粉末を各溶媒に加熱して溶解させ、静置させることで再結晶を行った。
- 100 Kと298 Kにおいて、単結晶X線構造解析を行った。
- 再結晶して得られた結晶を顕微鏡で観察し、圧力をかけることで変形するのかが確認した。

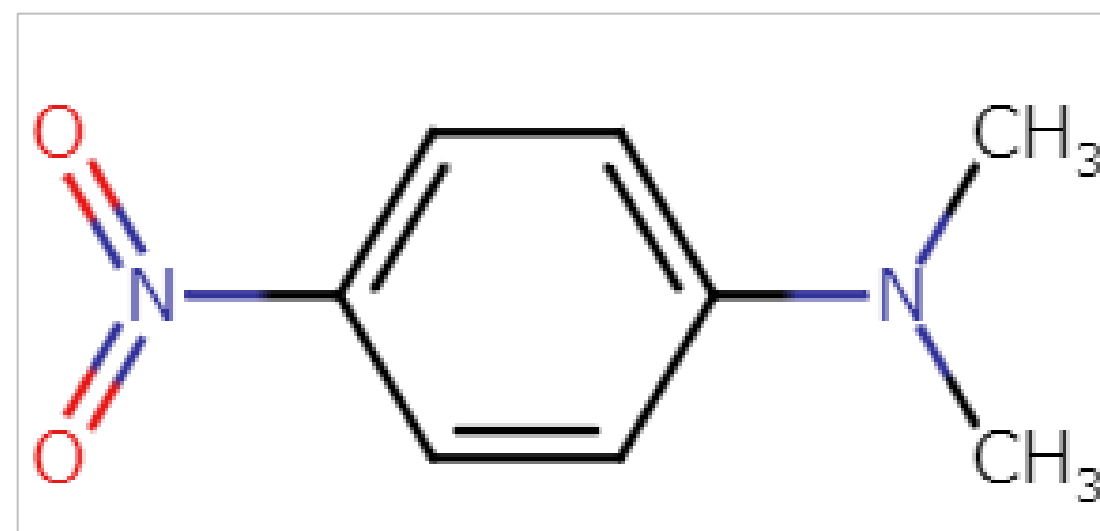


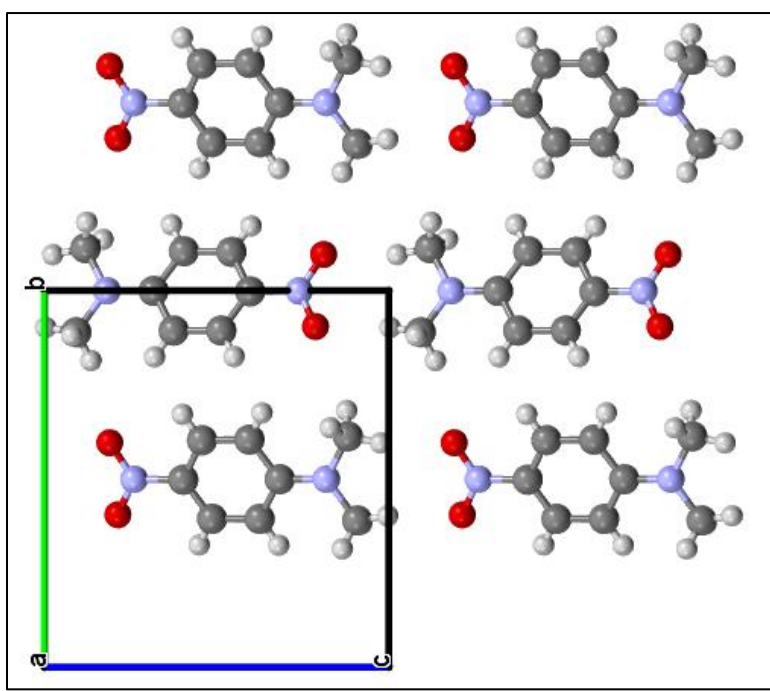
図1. *N,N*-Dimethyl-4-nitroanilineの分子構造。

#### 実験結果

表1. 各溶媒で再結晶した結晶の測定値と文献値の結晶構造。 [1]

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		
分子式	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
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 <sub>1</sub> (4)	P2 <sub>1</sub> (4)	P2 <sub>1</sub> (4)	P2 <sub>1</sub> (4)	P2 <sub>1</sub> (4)	P2 <sub>1</sub> (4)	P2 <sub>1</sub>
<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)
$\alpha$ [°]	90	90	90	90	90	90	90
$\beta$ [°]	90.07	91.359(2)	90.047(3)	91.345(4)	90.123(7)	91.386(3)	91.341(4)
$\gamma$ [°]	90	90	90	90	90	90	90
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	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

a軸からみた図



全体図

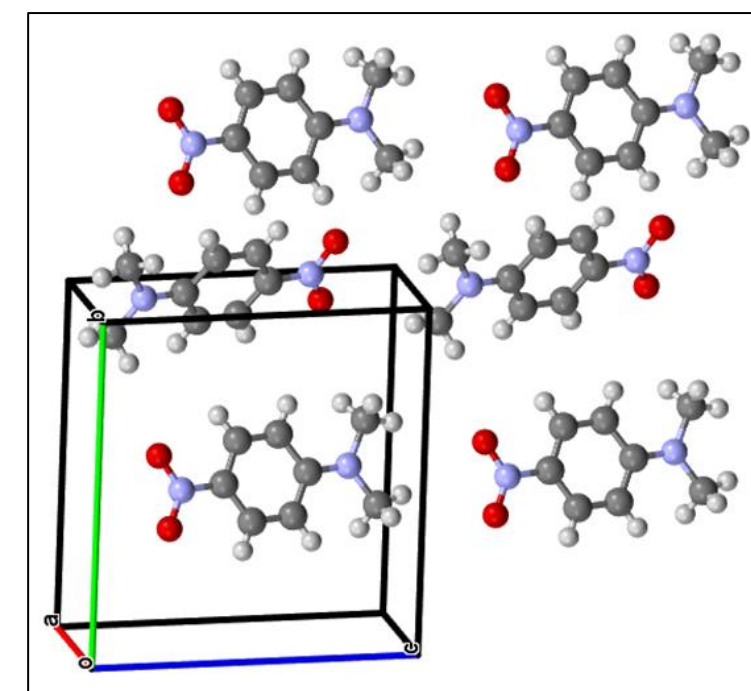


図2. ジクロロメタンで再結晶を行い、298 Kで単結晶X線構造解析を行った結晶のパッキングの様子。

同じ溶媒で再結晶した結晶の結晶構造は同じであった。温度変化による結晶構造の違いは見られなかった。

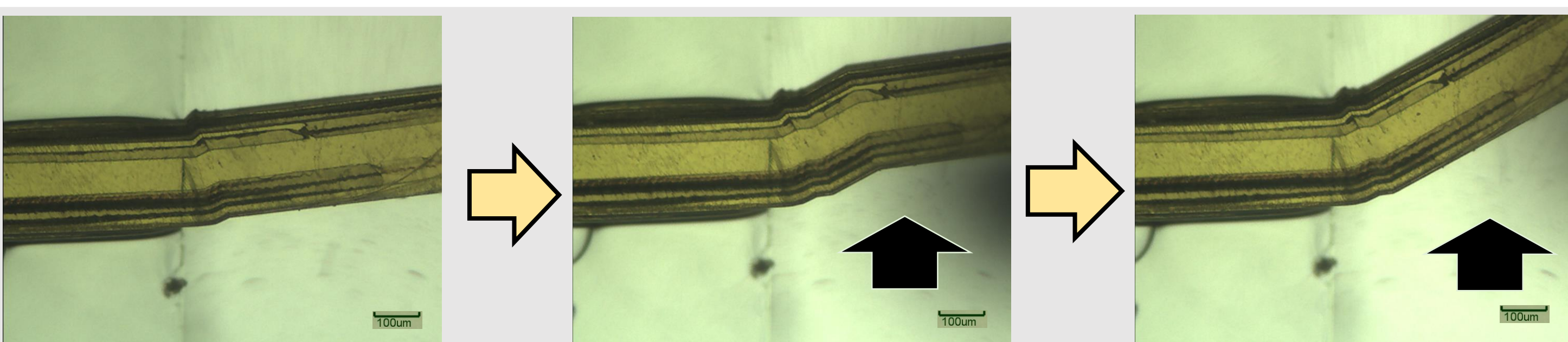


図3. ジクロロメタンで再結晶を行った結晶の変形の様子。

各溶媒で再結晶した結晶の応力による変形を調べたところ、文献のような塑性変形が見られた。

### Terephthalamide

#### 実験方法

- Terephthalamide 粉末を90°Cの熱水に溶解させ、静置させることで再結晶を行った。
- 100 Kと298 Kにおいて、単結晶X線構造解析を行った。

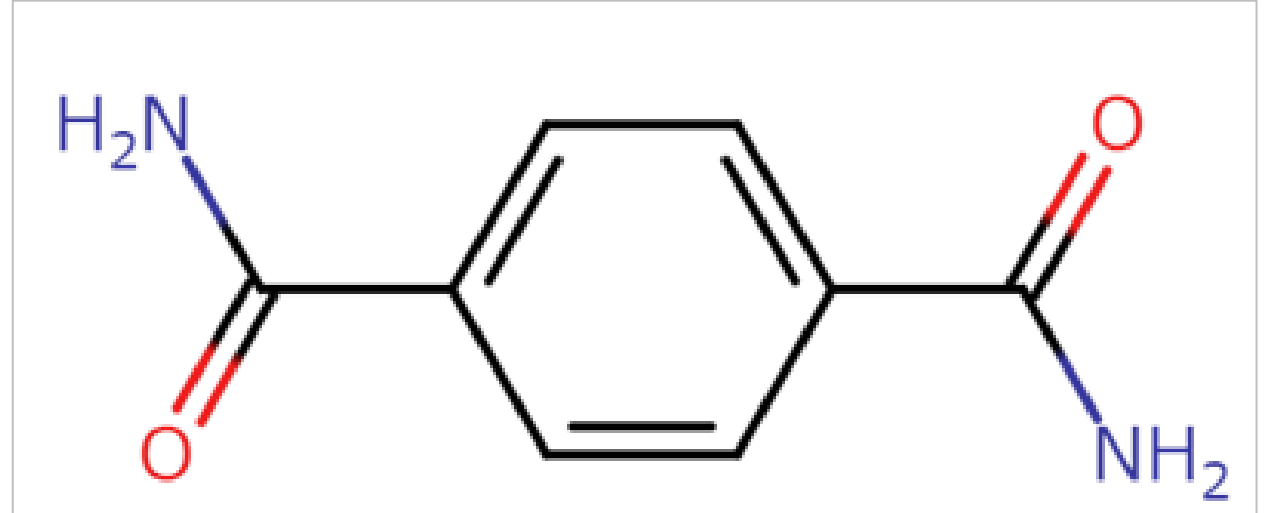
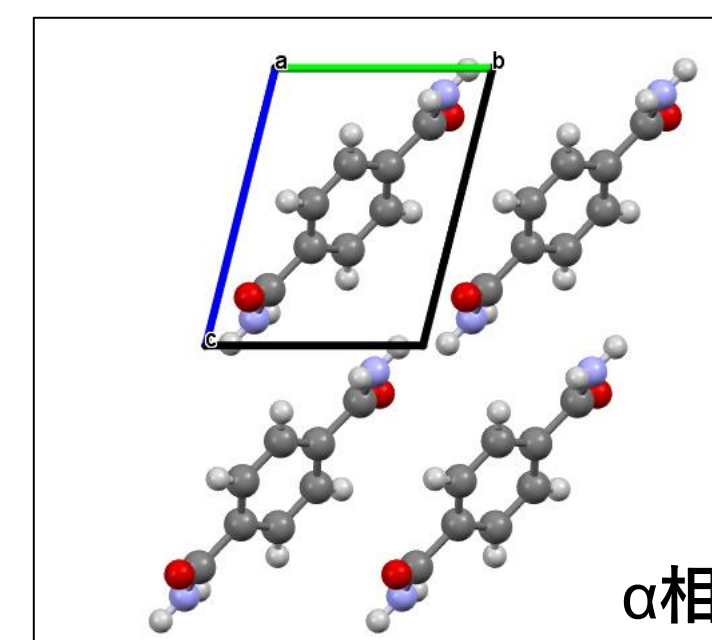


図4. Terephthalamideの分子構造。

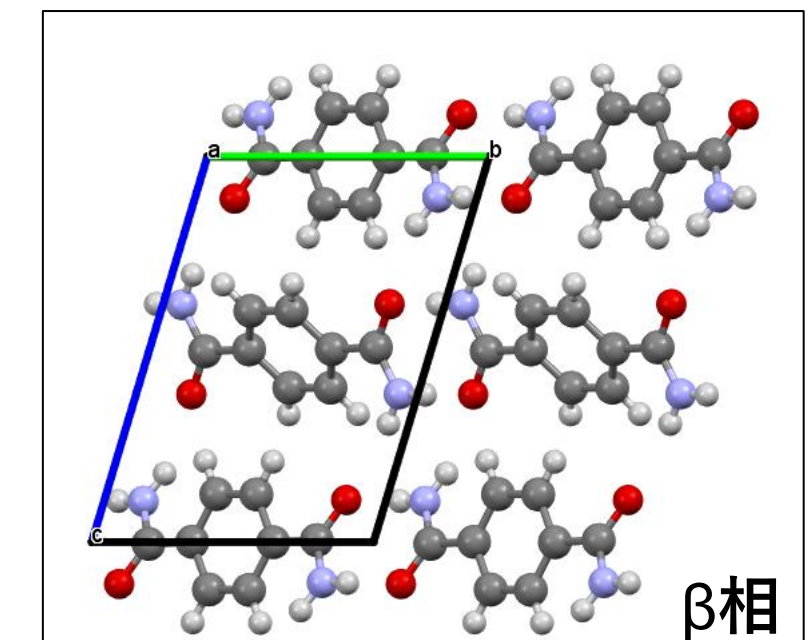
#### 実験結果

表2. 水で再結晶した結晶の測定値と文献値の結晶構造。 [2]

	測定値		文献値	
	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	$\alpha$ 相	$\beta$ 相
分子式	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
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
<i>a</i> [Å]	5.043(3)	5.3159(4)	5.030(3)	5.3663(17)
<i>b</i> [Å]	5.417(5)	7.2287(6)	5.395(3)	7.268(2)
<i>c</i> [Å]	7.234(6)	10.1195(7)	7.202(2)	10.160(3)
$\alpha$ [°]	103.44(3)	104.098(2)	103.413(14)	104.149(7)
$\beta$ [°]	99.93(3)	97.857(2)	100.269(13)	97.699(7)
$\gamma$ [°]	92.41(3)	103.819(3)	92.382(13)	102.672(7)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	188.63	358.307	186.35(19)	367.4(2)
<i>Z</i>	1	2	1	2



$\alpha$ 相



$\beta$ 相

図5. 298 K (右図)と100 K(左図)で単結晶X線構造解析を行った結晶のパッキングの様子。

- 測定値の298 Kと文献値の $\alpha$ 相の結晶構造が同じになった。
- また、測定値の100 Kと文献値の $\beta$ 相の結晶構造が同じになった。
- 圧力によって結晶構造が $\alpha$ 相から $\beta$ 相に変化するが、**温度変化によっても $\alpha$ 相から $\beta$ 相に変化している**ことが分かった。

## 考察

### Terephthalamide

- 温度が下がることによって**分子の熱振動が小さくなり、体積の収縮が起こること**で相転移が起こると考えられる。それによって、応力に相当する力が温度変化によっても起こったため、 $\alpha$ 相から $\beta$ 相に相転移したと考えられる。

### *N,N*-Dimethyl-4-nitroaniline

- 実際に作製した結晶では、温度変化による結晶構造の違いはみられなかったが、100 Kより低い温度で相転移が起こる可能性が考えられる。また、異なる再結晶溶媒を用いたり、昇華法などによって結晶を作製することで、多形がみられると考えられる。

## 参考文献

[1] S. Takamizawa, Y. Takasaki, T. Sasaki, N. Ozaki, *Nat. Commun.* **2018**, 9, 3984.

[2] S. Takamizawa, Y. Miyamoto, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 6970-6973.