

2024-30

有機結晶におけるドミノ型相転移の解析

～有機結晶のドミノ型相転移はどのように進行するか？結晶構造との関係は？～

代表者:Y220656 鶴村 亮介

メンバー:Y220683 佐藤 万里江

Y220653 神山 泰隆

Y220628 小畠 大晴

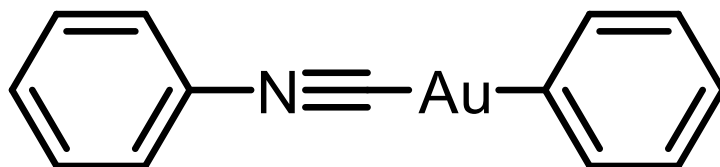
アドバイザー教員:河内 岳大 教授

## 目的

北海道大学 有機元素化学研究室の伊藤肇らが報告している、機械的な刺激とシーディングをトリガーとする準安定な結晶相から安定な結晶相へのドミノ的な相転移による蛍光色の変化が起こる二種類の金錯体 Phenyl(Phenylisocyanide)Gold(I)と Phenyl(3,5-dimethylphenyl isocyanide)Gold(I)の有機結晶をそれぞれ作成し、X線結晶構造解析を行って相転移による結晶構造の違いを確認する。また、これらの中間構造の分子や、これらの混合物の結晶を作成し、相転移を可逆的に起こせるようにする。これらの結晶についても X線結晶構造解析を行い、相転移前後の結晶構造の違いを確認する。

Phenyl(Phenylisocyanide)Gold(I)には、紫外光を照射すると青色の蛍光を示す準安定なI<sub>b</sub>相と、黄色の蛍光を示す安定なII<sub>y</sub>相の二つの結晶相が存在する。前者に対して機械的な刺激(こする、削る、など)を加えると、その部分はII<sub>y</sub>相に相転移し、さらに放置しておく、時間が経過するにつれてドミノ的に相転移が進行し、やがて結晶全体がII<sub>y</sub>相になる、という現象が伊藤らによって報告されている。加えて、I<sub>b</sub>相の結晶に対してII<sub>y</sub>相の結晶を触れさせるシーディングという操作を行った場合もドミノ的に相転移が進行し、結晶がII<sub>y</sub>相に相転移することが述べられている。この化合物の分子構造を少し変えた Phenyl(3,5-dimethylphenyl isocyanide)Gold(I) では、その結晶(I相)は紫外光を照射すると緑色の蛍光を示し、前述のような機械的刺激を加える操作を行うと、蛍光が弱いII相になるといった相転移が確認されている。これらの蛍光色の変化は、相転移前後での結晶構造における分子間の金原子距離の変化などによって引き起こされるため、結晶構造を解析する必要がある。

以上から、実際に結晶を作成し、X線結晶構造解析によって実際に結晶構造を確認し比較する。また、論文では取り上げられていない、二つの化合物の結晶を混合して再結晶した結晶(混晶)や、中間構造の分子(Phenyl(3-methylphenylisocyanide)Gold(I))の結晶についても結晶構造の解析を行い、可逆的な相転移を引き起こすことを目指す。



1

図1 Phenyl(Phenylisocyanide)Gold(I)(1)の構造式。

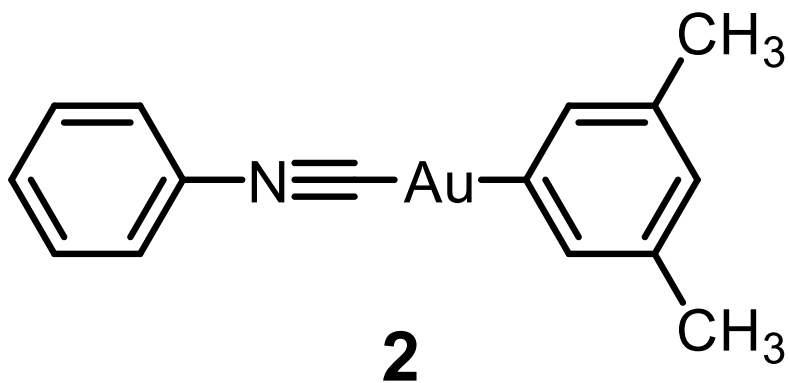


図2 Phenyl(3,5-dimethylphenylisocyanide)Gold(I)(**2**)の構造式。

金原子と結合しているフェニル基に、パラ位で二つのメチル基が結合している。

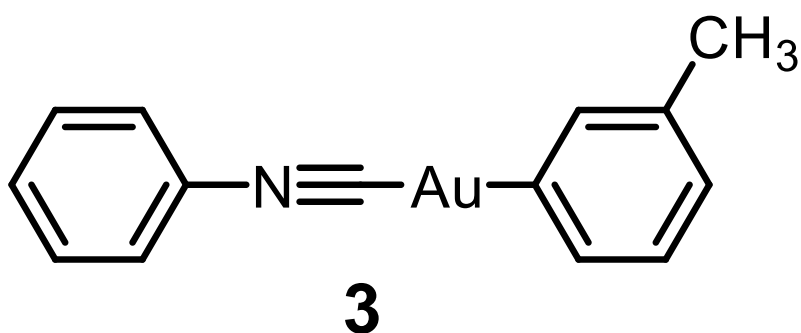


図3 Phenyl(3-methylphenylisocyanide)Gold(I)(**3**)の構造式。

Phenyl(3,5-dimethylphenylisocyanide)Gold(I)の5位のメチル基のみ水素に置き換わった構造。

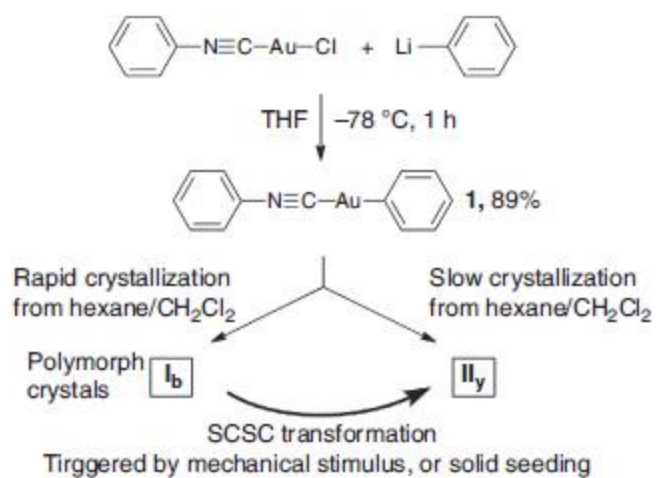


図4 1のヘキサン/ジクロロメタン溶媒からの早い結晶化と遅い結晶化によるI<sub>b</sub>、II<sub>y</sub>の形成。I<sub>b</sub>に機械的な刺激もしくはシーディングを行うと、より安定なII<sub>y</sub>に相転移する。

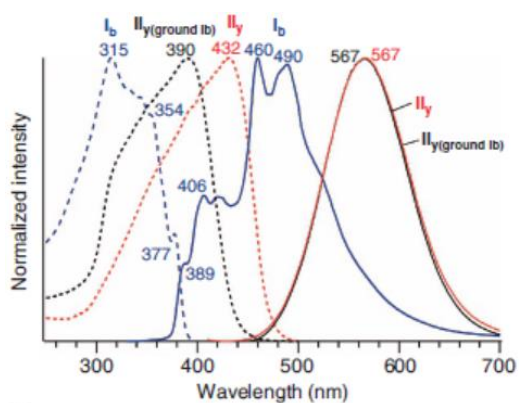


図5 1の相転移による励起・蛍光スペクトルの変化の様子(点線：励起スペクトル 実線：蛍光スペクトル)。II<sub>y</sub>はより長波長の吸収を持っており、I<sub>b</sub>よりも熱力学的に安定である。

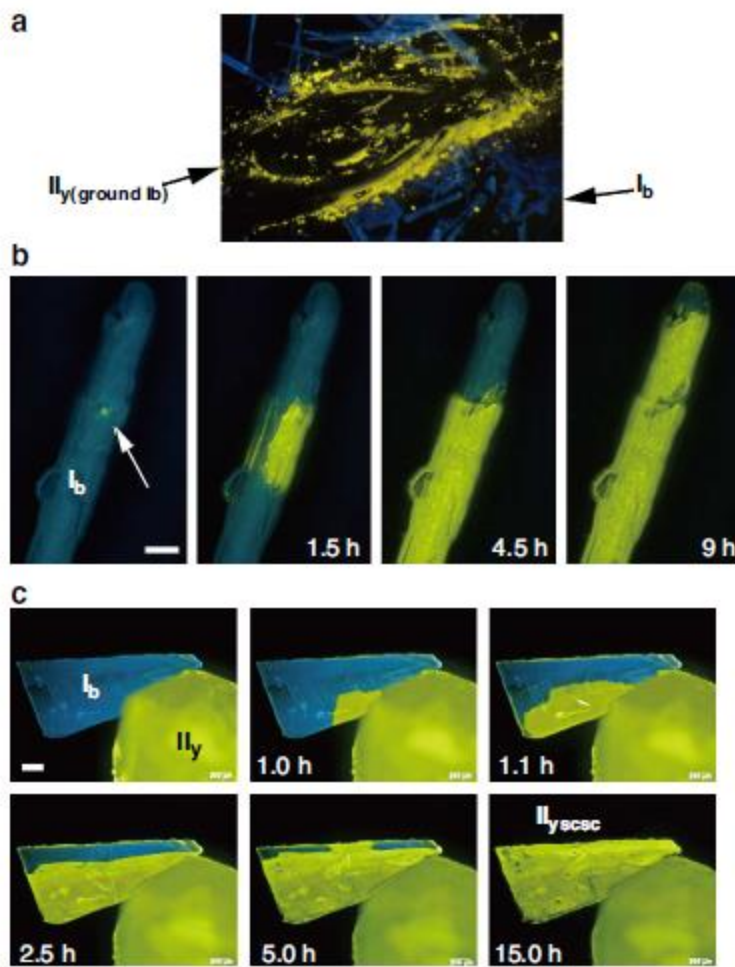


図6 1の機械的刺激(b)とシーディング(c)による $I_b$ から $II_y$ への相転移の様子

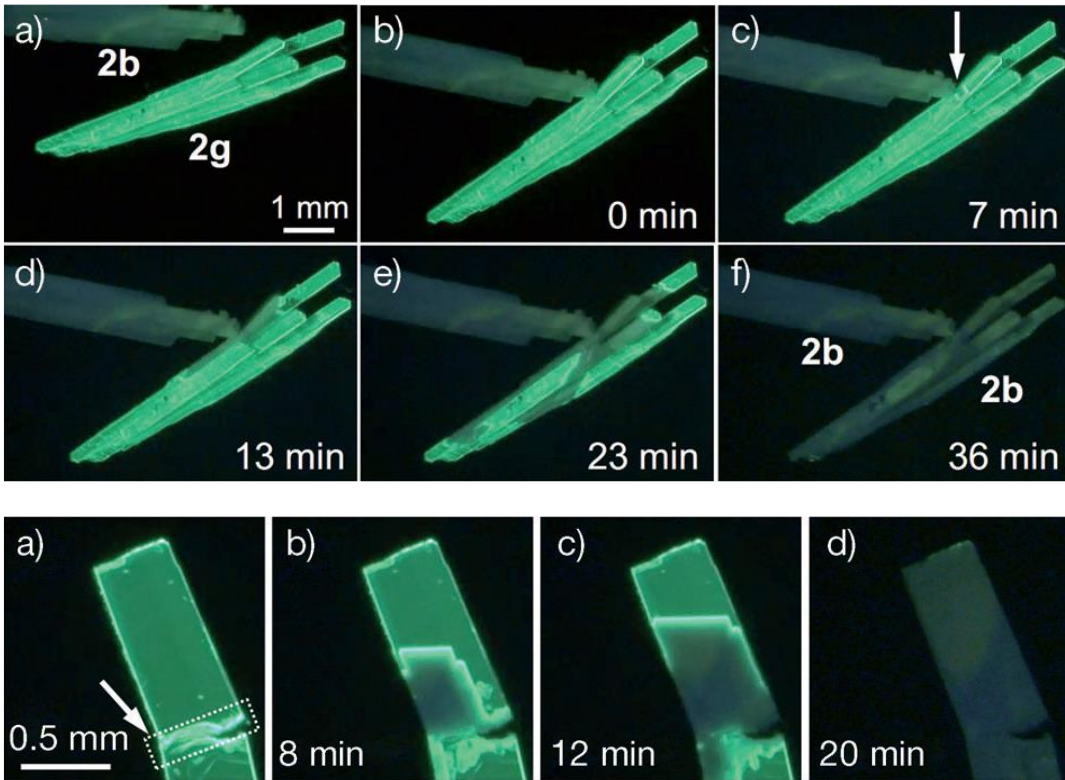


図7 2の機械的刺激とシーディングによるIからIIへの相転移の様子

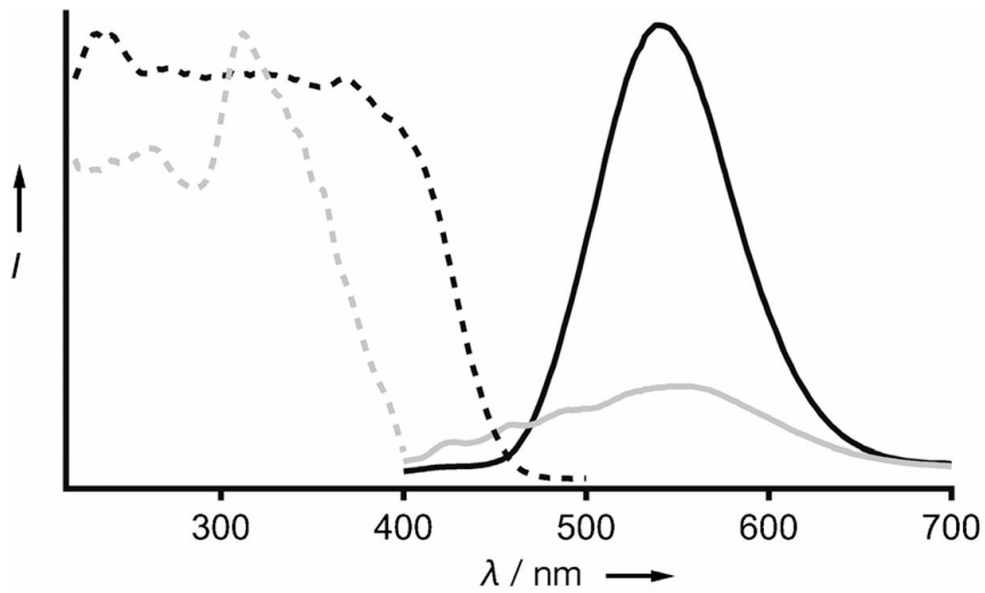


図8 2の相転移による励起・蛍光スペクトルの変化。(点線：励起スペクトル 実線：蛍光スペクトル 黒線：I 灰線：II)

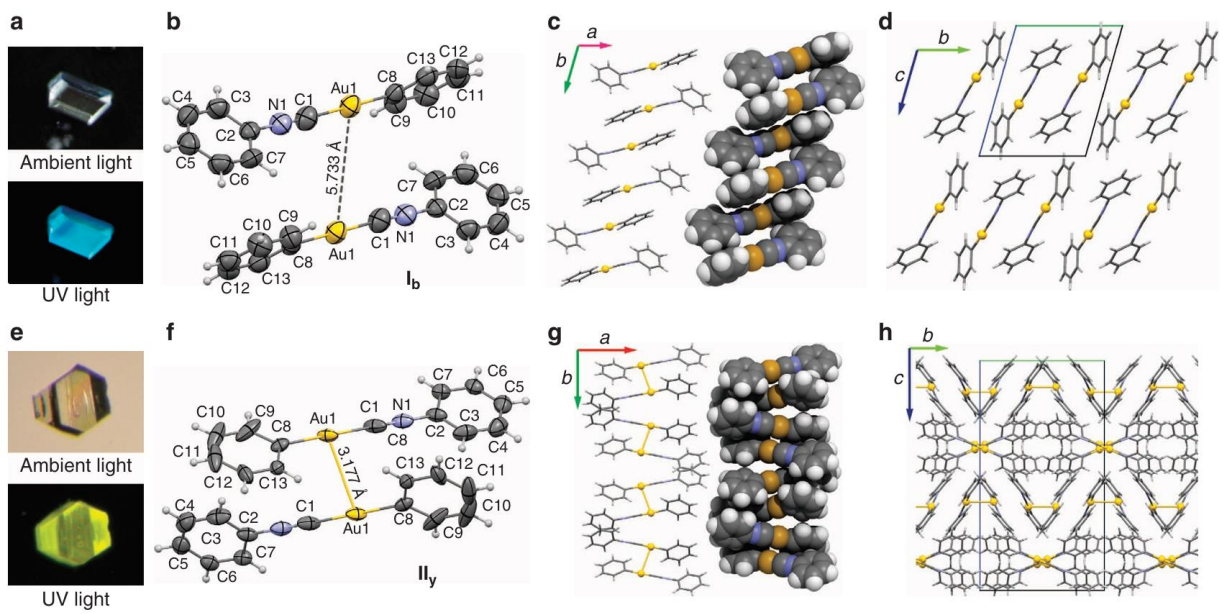


図9 **1** の各結晶相の金原子間距離と結晶構造。II<sub>y</sub>相の方が分子同士の金原子距離が短く、金原子同士の相互作用(Aurophilic bond)が形成されていることが分かる。

## 計画

龍谷大学内田研究室にて、**1**、**2**とこれらの中間構造の分子**3**を合成、結晶化を行った。その後立教大学にて西村涼先生の指導の下、結晶の X 線構造解析、顕微鏡を用いた結晶相転移の確認をし、また各結晶を同じ溶媒に溶解させた溶液を再結晶したのも同じく X 線構造解析と顕微鏡観察を行った。立教大学では9月19日から9月27日までの滞在期間中に分析を行った。

## 調査方法

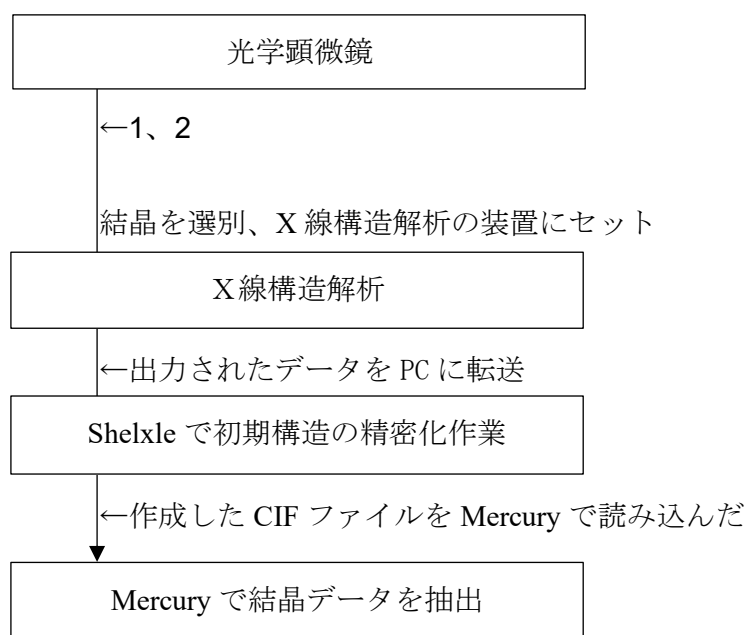
使用した試薬および装置

1. 化合物 **1**
2. 化合物 **2**
3. 化合物 **3**
4. X 線分析装置(BRUKER D8QUEST)
5. ヘキサン( $C_6H_{14}$ )
6. ジクロロメタン( $CH_2Cl_2$ )
7. UV 照射装置(本体 : CL-1501 紫外線ヘッド : CL-HI-365-9-1-B)
8. 光学顕微鏡(LEICA MZ75)
9. サンプル管
10. ピンセット
11. パスツールピペット
12. ホットプレート(KPI HP-19U 300P)

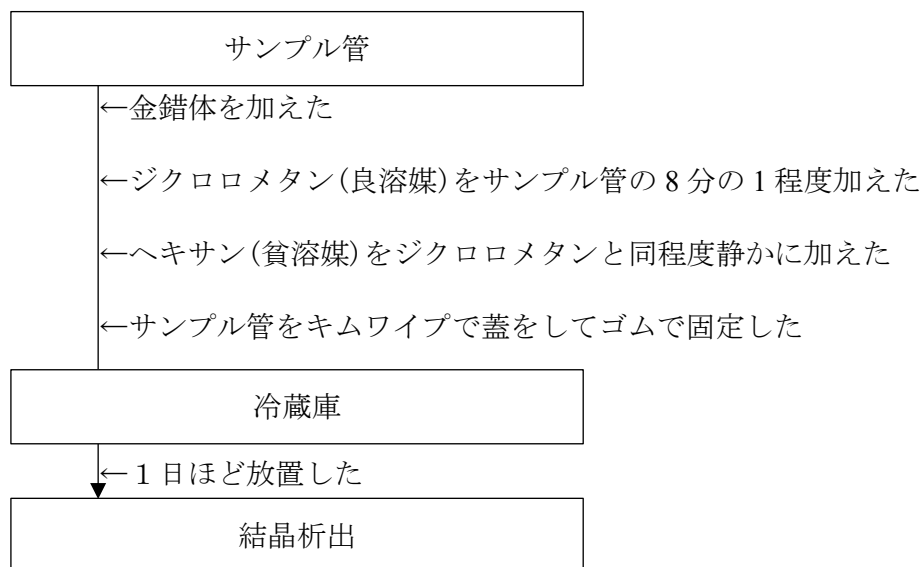


## 操作・結果

### (1)金錯体のX線構造解析



### (2)金錯体の再結晶：貧溶媒添加法



## 1. 結晶構造の解析

### ・1 の結晶のI<sub>b</sub>相の構造解析

1 の結晶に UV(紫外光)を当てて、青色の蛍光よりI<sub>b</sub>相であることを確認したのち、X 線結晶構造解析(XRD：X 線回折)を行った。解析後、初期構造の精密化を構造精密化ソフト SHELXL で行った。精密化した構造に関しては、CIF ファイルとして出力し、結晶構造表示ソフト Mercury で、金原子間距離の測定、結晶構造の 3D モデルの構築、各結晶データの取得を行った。これらの作業は、以下に示す他の結晶についても同様に行った。



図 10 1 の結晶(UV 照射下)。青色の蛍光を示すことから、I<sub>b</sub>相であることがわかる

### ・2 のI相の結晶の構造解析

この化合物に関しては、結晶が構造解析に不向きであったために、再結晶を行ってより純粋で構造解析に向いた結晶を作製して行った。再結晶は、ヘキサン/ジクロロメタン混合溶媒を用いて行った。その後の操作そのものは上に倣った。I相であることの確認は、UV を結晶に当てたときに、緑色の強い蛍光を示したことから行った。



図 11 2 の結晶(UV 照射下)。強い緑色の蛍光から、I 相であることがわかる

**3**の結晶に関しては、合成には成功していたが、実験及び解析をするのに十分に安定な結晶が得られなかった。そのためヘキサン/ジクロロメタン混合溶媒から再結晶を行ったが、粘度の高いオイル状になり、結晶は得られなかった。そのため、**3**については**1**、**2**と同じ実験を行うことが出来なかった。

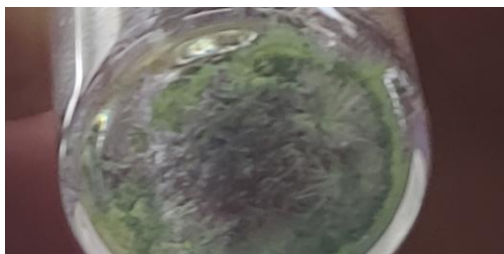


図 12 **3**の結晶。これは X 線構造解析に適さなかったため再結晶したが、結晶が析出しなかった。

#### ・ **1** と **2**の結晶の混合物の構造解析

これについては、結晶同士を混ぜてすりつぶした関係で、すでに構造解析に適した結晶ではなかったため、ヘキサン/ジクロロメタン混合溶媒に結晶混合物を溶かして再結晶し、析出した結晶を用いて構造解析を行った。

## 2. ドミノ相転移の観察

### ・ **1** の $I_b$ 相から $II_y$ 相への相転移の観察

**1**の結晶が、 $I_b$ 相から $II_y$ 相へドミノ相転移を起こすのを観察するために、機械的刺激(針で砕いた)を加えたが、相転移は観察できなかった。

### ・ **2**の結晶の $I$ 相から $II$ 相への相転移の観察

この化合物の結晶についても、 $I$ 相から $II$ 相へのドミノ相転移を観察するために、鉄製の針を用いて機械的刺激を加えたが、相転移は起こらなかった。ただし、これをヘキサン/ジクロロメタン混合溶媒を用いて再結晶し、その結晶をすりつぶすと少しの間(秒程度)だけ黄色の蛍光を確認することができた。しかし、放置すると元に戻ったので構造解析することはできなかった。

・ **1** と **2** の結晶の混合物について

**1** と **2** については、先ほど使用したのとは別の結晶を使用して、これらをすりつぶしながら混合した。UV を当てるとオレンジ色に蛍光する混合物を得ることができた。

これをヘキサン/ジクロロメタン混合溶媒で再結晶し、その結晶を X 線結晶構造解析した。

結果として、**1** の結晶が得られ、期待した **1** と **2** の混晶は得られなかった。

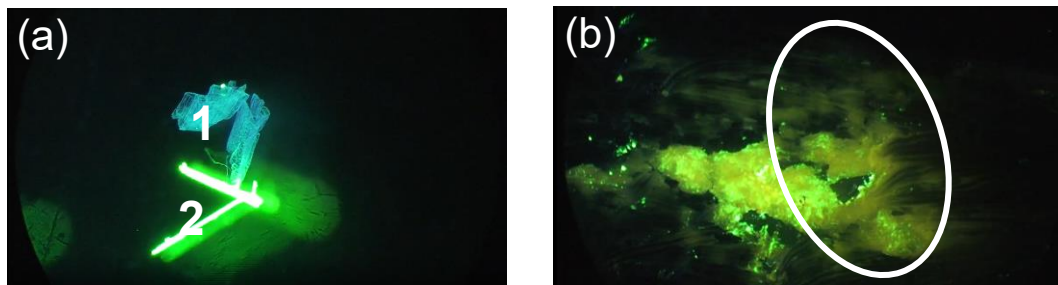
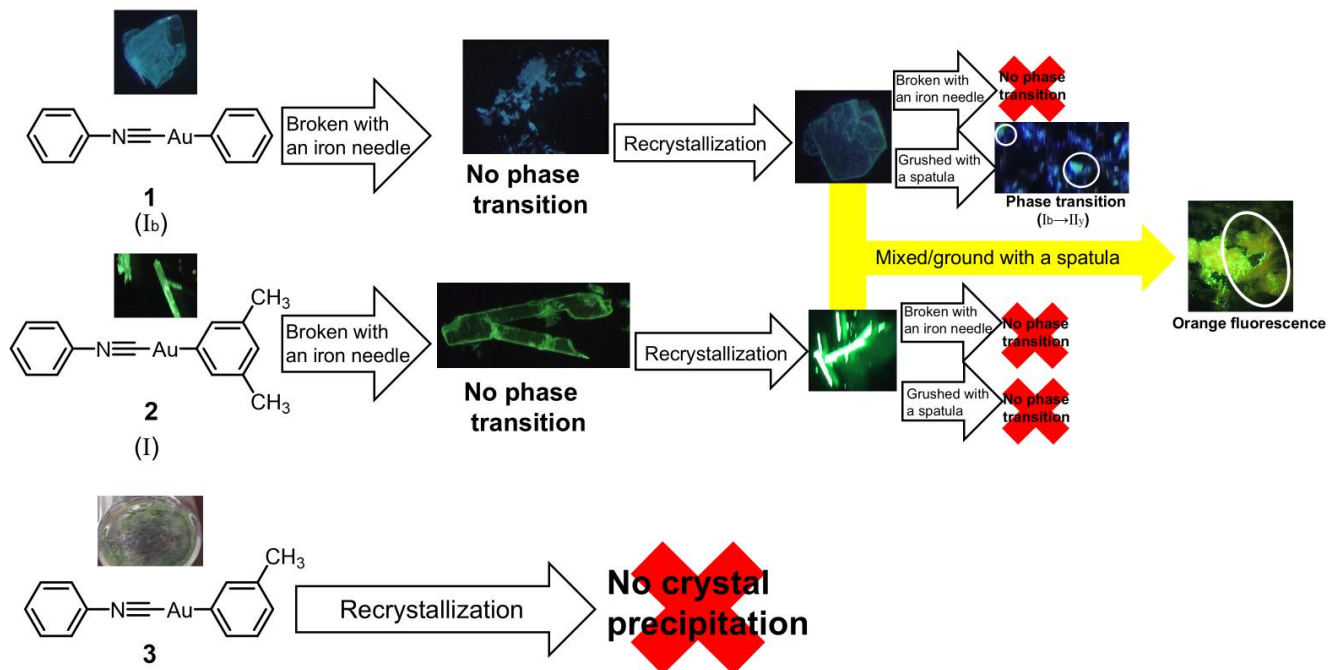


図 13 (a):再結晶後の **1** と **2** の結晶を混合する直前(UV 照射下)。(b): **1** と **2** の結晶を混合した直後(UV 照射下)。混ざった部分がオレンジ色の蛍光を出している(図中白丸内)



(Not suitable for structural analysis)

図 14 各化合物の結晶に対して行った操作のまとめ(各画像は UV 照射下)

### 3. X線結晶構造解析の結果

各結晶の X 線結晶構造解析の結果を、[表 1]に示した。参照した論文にデータが記載されていた(参考文献[1]、[2])化合物については、そのデータと今回の解析結果を比較した。

[表 1] **1,2** の文献値と実験値の比較

	1		2	
	文献値(論文)	実験値	文献値(論文)	実験値
Empirical Formula	C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> AuN	C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> AuN	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> AuN	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> AuN
Formula Weight	405.25	405.25	377.2	377.2
Crystal System	monoclinic	?	triclinic	triclinic
Crystal Size(mm)	0.711 × 0.645 × 0.065	?	0.320×0.210×0.020	?
a /Å	12.813	12.9097	6.0214	5.9148
b/Å	32.566	32.6999	9.0729	8.9997
c/Å	19.876	20.003	11.4498	11.424
α(°)	90	90	102.159	102.657
β(°)	97.11	97.098	101.468	101.119
γ(°)	90	90	102.358	102.06
V/Å <sup>3</sup>	8229.85	8379.47	577.51	561.804
Space Group	P2 <sub>1</sub> /n	P2 <sub>1</sub> /n	P-1	P-1
Z value	24		2	2
R factor	9.21	5.7	?	3.35
Temperature/K	123	173	123	173

表 1 から、ほとんどの結晶学データがかなり近い値にあることから、**1,2** ともにそれらの

結晶構造は参考文献[1]、[2]で使用されたのと同じであることが分かる。

また、解析した結果、導き出された結晶の構造と、参考文献[1]、[2]の supporting information として公開されている CIF ファイルの構造を比較したものを図 6 に示す。大まかな分子のパッキングや、結晶の蛍光色において重要な役割を持つ金原子間距離についても大きな相違は見られないため、目的の化合物は合成できていたことが確認できた。

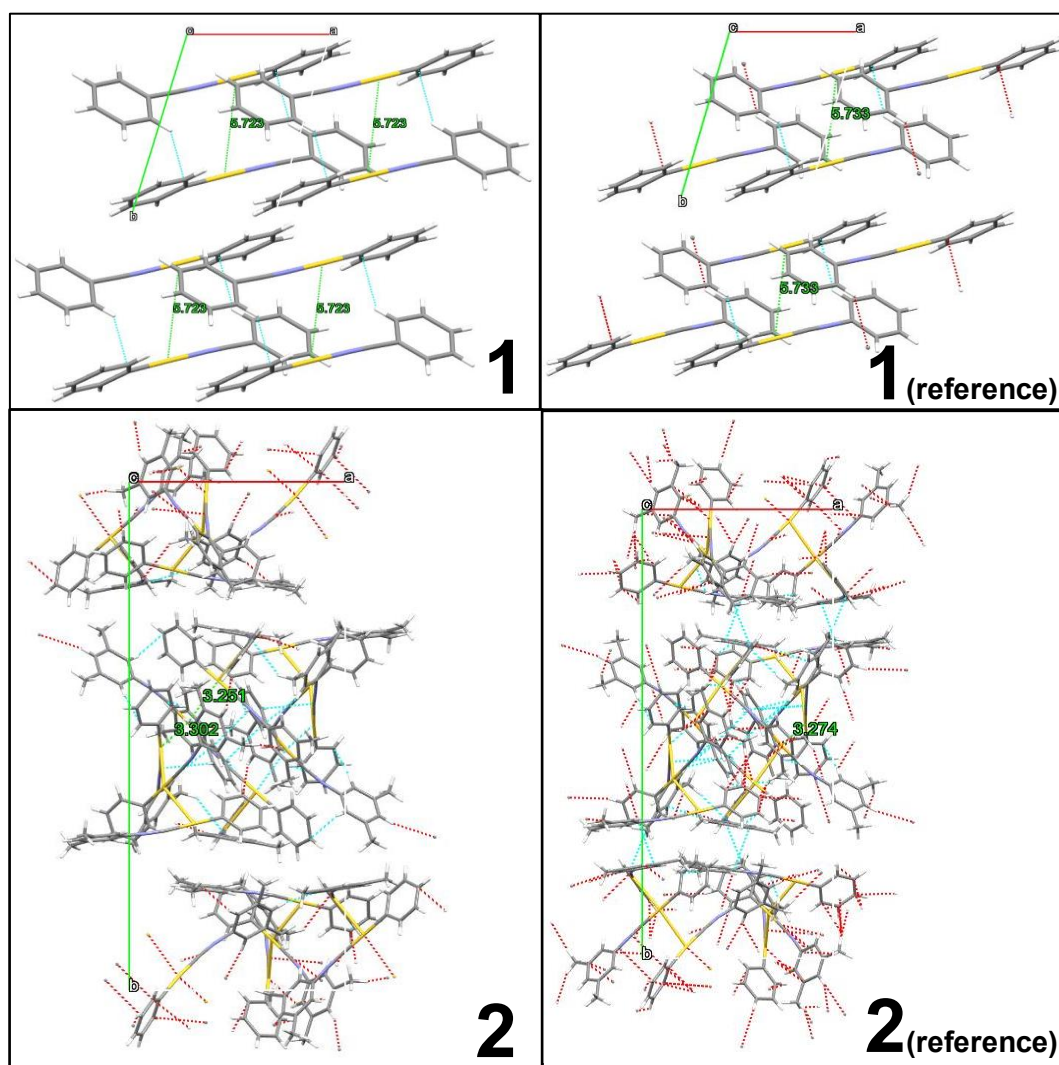


図 14. Mercury で表示した **1** および **2** の結晶構造。**1**(reference)、**2**(reference)はそれぞれ[1, 2]における結晶構造である。図中の緑数字は金原子間距離(Å)を表す。

## 考察

**3**については、黒色の固体を観察でき、再結晶を**3**に対して行っても結晶化せず、オイル状となったことから、合成段階で**3**は不安定であることが分かり、それゆえに**3**は引用元の論文で報告されていなかったと考えられる。

**1**と**2**の結晶に対して、鉄製の針を用いて機械的刺激を加えた時、伊藤肇らが報告したようなドミノ相転移を確認することが出来なかった。これは再結晶後の結晶でも同様であった。これらは鉄製の針を用いて一点に圧力を集中するテクニックが不足していたことが原因として考えられる。ただし、スパチュラを用いて結晶をすりつぶす操作では、再結晶前の結晶に行うと**1**と**2**どちらも相転移が見られなかったのに対して、再結晶後の結晶では、**1**の結晶において相転移が観察された。すなわち、再結晶により結晶の純度が上がったために相転移が可能になったことが推察でき、つまりこの結晶がドミノ相転移を起こすには純度を高めることが必要であったことが分かった。

**1**と**2**の結晶をすり潰して混ぜたものがオレンジ色になった原因は二通り考えられ、結晶の新しいパッキングによってオレンジ色の蛍光が出ている場合と、**1**、**2**のそれぞれの蛍光が合わさってオレンジ色に見えている場合である。蛍光スペクトル解析によってどちらの理由によってオレンジ色の蛍光が観察されたのかを確認することができると考えている。

X線構造解析から、**1**と**2**の結晶が実際に合成できていること、そして参考文献([1]、[2])のCIFファイルの構造と比べたことで、それぞれ準安定相(**1**: I<sub>b</sub>相、**2**: I相)であることが分かった。

## 参考文献

- [1] Ito, H.;\* Muromoto, M.; Kurenuma, S.; Ishizaka, S.; Kitamura, N.; Sato, H.; Seki, T. *Nature Commun.* **2019**, *4*, 2009. DOI:<https://doi.org/10.1038/ncomms3009>
- [2] Seki, T.; Sakurada, K.; Ito, H.\* *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 12828-12832. VIP paper DOI:<https://doi.org/10.1002/anie.201307672>