

# 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？～

Y220656 鶴村亮介, Y220683 佐藤万里江, Y220653 神山泰隆, Y220628 小嶋大晴

## (1)目的

二種類の金錯体**1**と**2**は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ことが報告されている。相転移は機械的な刺激とシーディング(安定な結晶相の結晶を準安定な結晶相の結晶に接触させる操作)をトリガーとする。[1, 2]

これらの中間構造の分子**3**や、これらの混合物の結晶を作成することで、相転移を可逆的に起こせるようになるのではないかと考えた。

そこで実際に**1**、**2**とそれらの中間構造であるモノメチル体**3**を作成し、単結晶X線構造解析を行ったり、機械的刺激やシーディングを用いて結晶の構造や変化の様子を観察した。さらに作成した結晶を混合し、相転移を可逆的に起こせるのかを調査した。

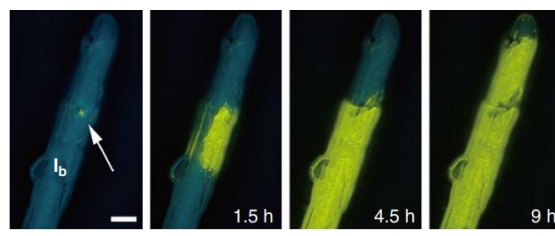
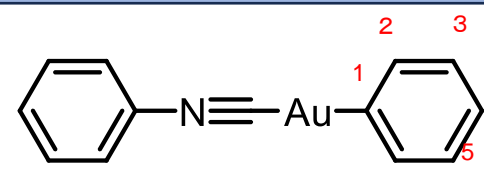


図1. phenyl(phenyl isocyanide)gold(I) 紫外光を照射して青色の蛍光を示す準安定なIb相から、機械的刺激により、黄色の蛍光を示す安定なIIy相に変化する様子。

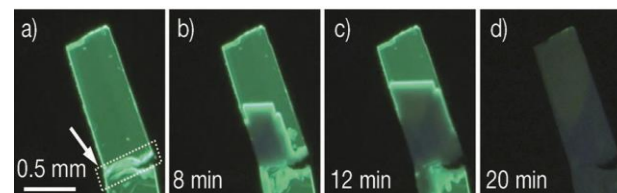
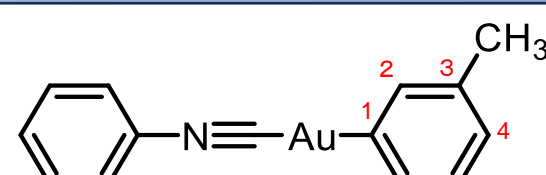


図2. phenyl(3,5-dimethylphenyl isocyanide)gold(I) 紫外光を照射して緑色の蛍光を示す準安定なI相から、機械的刺激により、弱い蛍光を示す安定なII相に変化する様子。

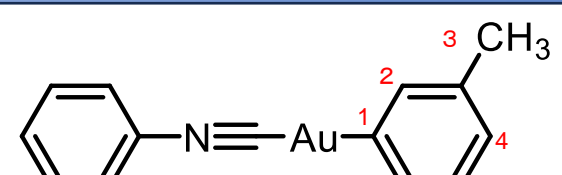


図3. phenyl(3-methylphenyl isocyanide)gold(I) 分子**1,2**の中間の構造としてメチル基(-CH<sub>3</sub>)を1つ持つ分子。緑色の針状結晶とともに黒い部分も観察された。

## (2)金錯体結晶の蛍光

**1**と**2**の結晶をヘキサン/ジクロロメタン混合溶媒から再結晶し、UVを照射すると、それぞれ青色と緑色の蛍光を確認できた。(図4)

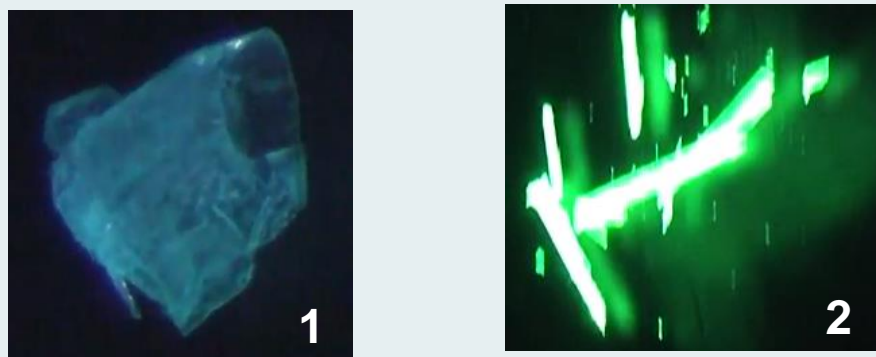


図4. **1**と**2**の結晶のUV照射による蛍光の様子

## (3)化合物**2**の結晶について

**1**の**3**位のみをメチル基で置換した化合物**3**は、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。(図3)

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。

## (4)結晶に対する機械的刺激

### ①ドミノ相転移のメカニズム

参考文献[1, 2]では、刺激が加わった部位から、時間が経過するにつれてドミノの様に相転移が次々と起こり、結晶の蛍光色が変わることが報告されている。この相転移は、準安定相にエネルギーが加わることで安定相に遷移し、これによって、結晶内の分子間相互作用が準安定相を形成していた相互作用から安定相を形成する相互作用へと変化していく、というメカニズムで起こる。(図5)

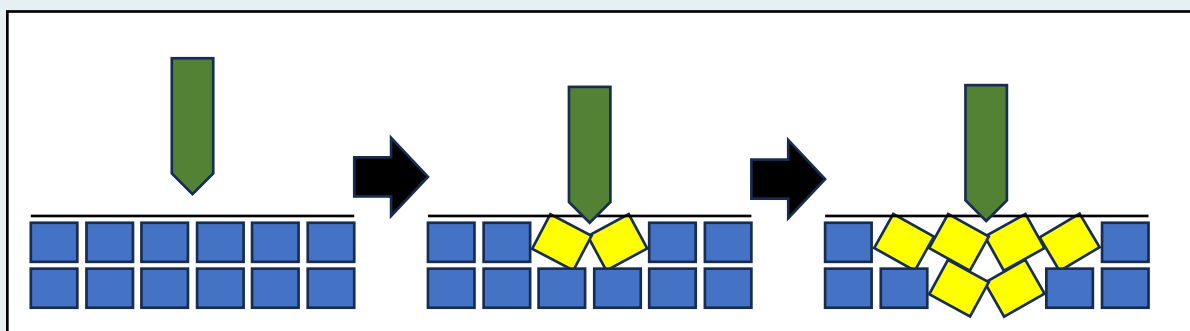


図5. ドミノ相転移の概略

### ②機械的刺激の結果

再結晶した**1**と**2**の結晶を鉄製の針で亀裂が入るまで圧力をかけたが、変化は観察できなかった。そのため、スパチュラで結晶全体に圧力をかけたところ、**1**は蛍光が青から黄色になり、**2**は変化しなかった。再結晶前の結晶では相転移が起きなかったこと、再結晶を行うことで結晶の純度が高まることより、ドミノ相転移が生じなかった要因として、結晶の純度が関係していると考えられる。

## (5)金錯体結晶のX線構造解析結果

再結晶によって得られた**1**と**2**の結晶構造をそれぞれXRD(X線回折)を用いて解析し、[1, 2]における結晶構造と比較した。(図6)(結晶構造解析ソフトSHELXLE、結晶構造表示ソフトMercuryを使用) その結果、大まかな構造や分子間の金原子間距離にも大きな差は見られず、目的の結晶(**1**のIb相、**2**のIIy相)を得られたことが確認された。

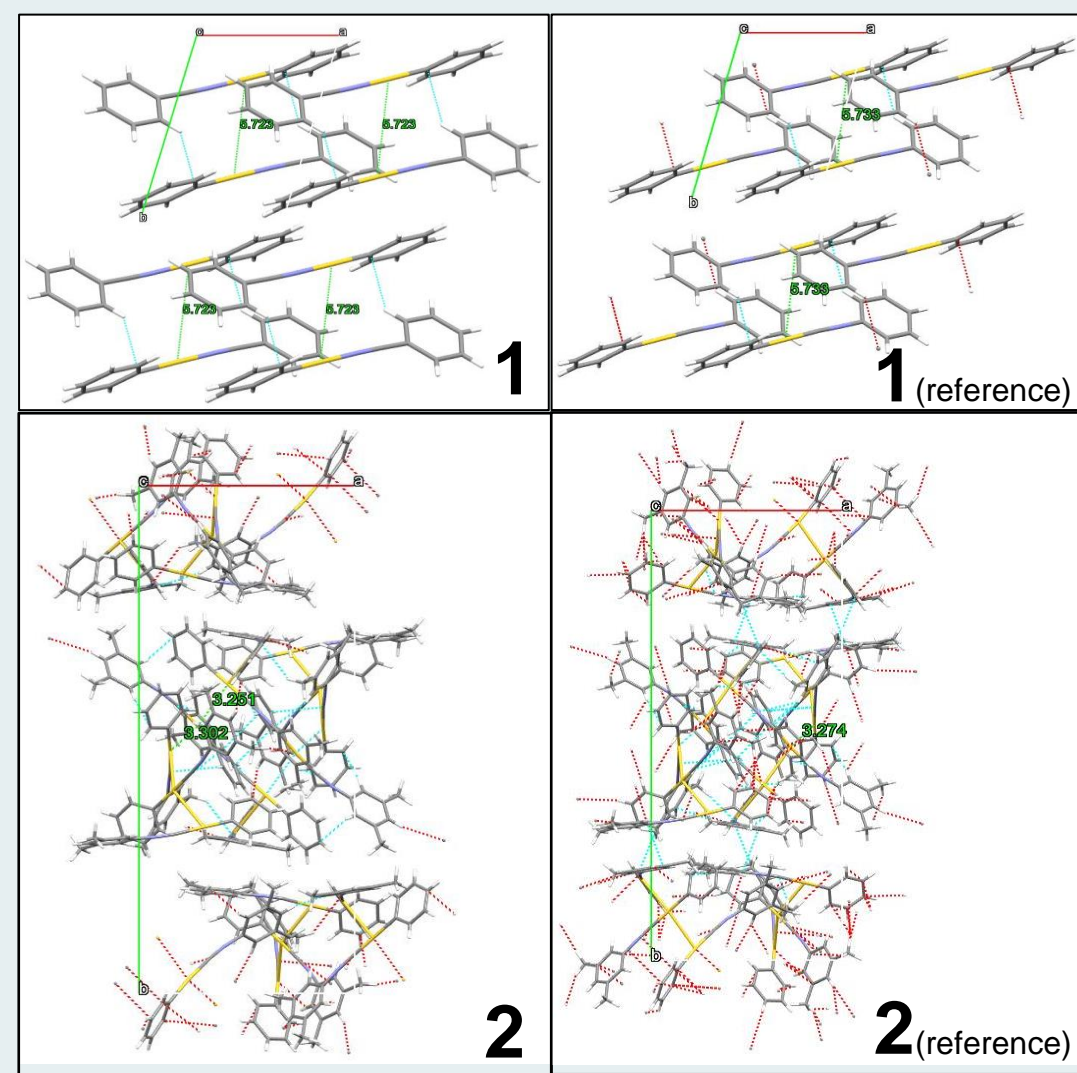


図6. Mercuryで表示した**1**および**2**の結晶構造。**1**(reference)、**2**(reference)はそれぞれ[1, 2]における結晶構造である。

## (6)**1**と**2**の結晶の混合

ヘキサン/ジクロロメタン混合溶媒から再結晶した**1**と**2**の結晶をプレパラート上でスパチュラを用いて力を加えながら混ぜ合わせた。

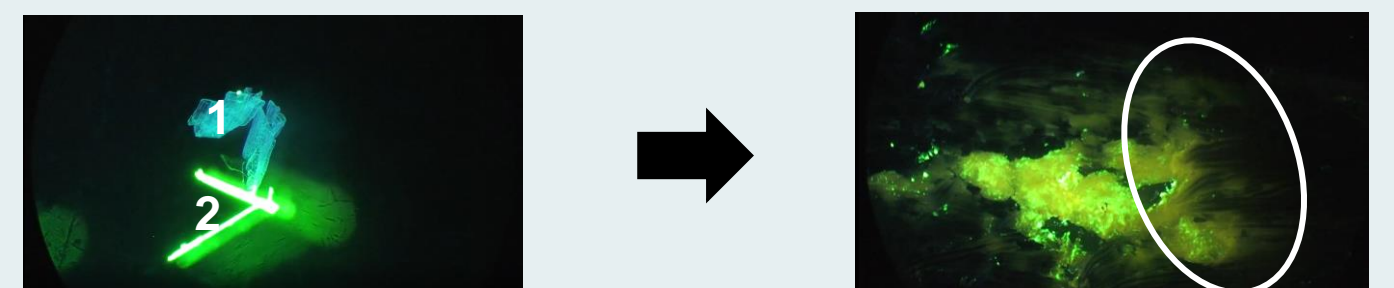


図7. **1**と**2**の結晶の混合の様子

図7の白枠で示した部分がオレンジ色の蛍光を示し、時間が経つとともに蛍光が弱くなった。

## (7)まとめ

X線結晶構造解析により、化合物**1**、**2**の合成に成功していたことが確認された。化合物**3**は不安定で構造解析ができなかった。そのため先行研究([1, 2])ではこれらについての報告がなかったと分かった。

合成した**1, 2**の結晶を再結晶し、それぞれに刺激を与えたところ、**1**は相転移し、青色の蛍光から黄色の蛍光を示すように変化した。これは**2**が相転移するために必要な純度より低かったことが原因と考えられる。

また、**1**と**2**を混合することによって、混合物からオレンジ色の蛍光を確認した。

## (8)参考文献

- [1] Ito, H. Muromoto, M. Kurenuma, S. Ishizaka, S. Kitamura, N. Sato, H. Seki, T. *Nat. Com.* **2019**, *4*, 2009.  
[2] Seki, T. Sakurada, K. Ito, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 12828-12832.