

ジピロリルジケトンフッ化ホウ素錯体の結晶多形発現過程 における液滴状クラスターの役割

¹信州大教育, ²信州大院総合理工, ³立命館大生命科学

○伊藤冬樹¹, 岡 愛巳², 坂東勇哉³, 羽毛田洋平³, 山門陵平³, 前田大光³

Role of the liquid-like cluster during the polymorph appearance process of dipyrrolyldiketone difluoroboron complexes

○Fuyuki Ito¹, Narumi Oka², Yuya Bando³, Yohei Haketa³, Ryohei Yamakado³, Hiromitsu Maeda³

¹ Department of Chemistry, Shinshu University, Japan

² Graduate School of Science and Technology, Shinshu University, Japan

³ College of Life Sciences, Ritsumeikan University, Japan

【Abstract】 The understanding of the polymorph phenomenon for organic crystals is essential for the development of organic solid materials such as pharmaceutical, organic device and so on. The control and mechanism of polymorph formation, however, are hardly understood and achieved because of their difficulty. We report the fluorescence detection for evaporative crystallization of 1,3-dipyrrol-2-yl-1,3-propanedione boron difluoride complex (**1**) which has three polymorphs showing different emission is adapted as a model system. The droplet of **1** in 1,2-dichloroethane showed blue emission just after dropping. As elapse of time, the solid with red or orange emission was observed around the droplet altered from the bluish-green emission. These findings suggested that the liquid-like cluster incidentally forms ordered array as the crystalline nuclei, then the crystal growth will occur, indicating that intramolecular conformation in the liquid-like cluster has great influence on the crystal structures.

【序】比較的弱い分子間相互作用により形成される有機分子結晶において発現する多形現象は、熱、光、機械的な外部刺激による相転移現象を利用した分子材料創製、および溶解性が重要となる医薬品の合理的製造プロセスの開発などにおいて重要である。多形形成は、対象としている分子の集合化・結晶化過程に大きく依存することから、その発現過程を実時間で観測し、形成過程での分子ダイナミクスに関する知見を得ることが必要である。我々は蛍光変化をプローブとして溶媒蒸発にともなう有機分子集合化過程に関する研究を進め、有機結晶生成過程で提唱されている二段階核形成機構の蛍光可視化を達成した[1]。本研究では、溶媒蒸発結晶化過程の多形発現を検討するため、3種類の結晶多形に依存した蛍光特性を有するジピロリルジケトンフッ化ホウ素錯体 (**1**, Fig. 1) [2] 溶液の液滴蒸発にともなう蛍光スペクトル変化を観測し、多形発現過程における液滴状クラスター（核前駆体）の役割について議論した。

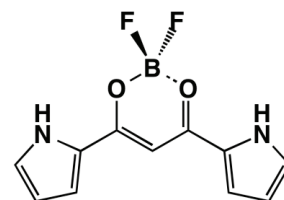


Fig. 1. Molecular structure of **1**.

【実験】 **1** の $3.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ の 1,2-ジクロロエタン溶液を調製した。カバーガラス上に溶液を滴下し、溶媒蒸発にともなう蛍光スペクトル変化を測定した。蛍光画像および蛍光スペクトルは浜松ホトニクス LC-L1V3 (365 nm, 0.010 mW) を励起光とし、

Canon EOS KissX7i および Ocean Optics USB4000 でそれぞれ測定した。

【結果・考察】**1**のそれぞれの結晶に紫外線を照射すると、緑色 (**1y**)、朱色 (**1v**)、赤色 (**1r**)、およびアモルファス (**Am**) の発光色を示し、それぞれ 524, 604 および 629 nm に蛍光ピークを示す。溶媒蒸発にともなう **1** の 1,2-ジクロロエタン溶液液滴の発光色変化を観測した。滴下直後の液滴は青色発光を示す。溶媒蒸発にともない青緑色発光を示す析出物を観測した。その後液滴全体の発光は緑色から黄～赤色へと変化した。発光色変化をより定量的に観測するために、

1 の 1,2-ジクロロエタン溶液における液滴蒸発過程の蛍光スペクトル変化を測定した。Fig. 2 に蛍光スペクトルを示す。滴下直後から 75 s までは 470 nm にピーク、450 nm に肩を示すスペクトルが観測された。滴下後 77 s において 450 nm の強度減少にともない、610 nm 付近の強度は増加した。時間経過にともない 470 nm のピークは段階的に 500 nm 付近までレッドシフトした。100 s において 500 nm 付近の蛍光は消失し、612 nm をピークとした広幅な蛍光スペクトルへ変化した。この変化について単量体種、緑色種、橙色種、赤色種および融液状態からの発光種を仮定し蛍光スペクトルを解析し、

時間経過にともなう各発光種の存在割合変化を求めた。結晶化に至るまでに **1** の融液状態で観測された発光種が中間体として存在していることが明らかとなった。

以上の結果に基づいて、溶媒蒸発結晶化過程での多形発現は Fig. 3 のようなスキームで説明できる。**1y** および **1r** は結晶構造中において、2 つのピロール環は同じ方向を向いている分子配向を示す。一方で、**1v** は **1y** および **1r** とは異なり、結晶構造中において片方のピロール環が反転した分子配向を示す。これらの分子の配向の違いに基づく、**1r** は同じ分子配向を示す **1y** からの転移によって発現すると考えられる。液滴蒸発にともなう **1y**→**1r** 転移の存在は、1,2-ジクロロエタン溶液における発光色および IR スペクトル変化からも明らかである。液滴状クラスターから析出した **1y** の多くは **1r** へ転移し、一部は **1y** として析出すると考えられる。一方で、**1y** および **1r** とは異なる分子配向を示す **1v** は、**1y** および **1r** の析出に影響を受けることなく、独自の結晶化過程を経ると考えられる。さらに、結晶核を形成できなかった液滴状クラスターは液-液相分離を起こし、アモルファス相を形成することがわかった。

【参考文献】

- [1] F. Ito, Y. Suzuki, J. Fujimori, T. Sagawa, M. Hara, T. Seki, R. Yasukuni, M. L. de la Chapelle, *Sci. Rep.* **6**, 22918 (2016).
 [2] H. Maeda, Y. Bando, Y. Haketa, Y. Honsho, S. Seki, H. Nakajima, N. Tohnai, *Chem. Eur. J.* **16**, 10994 (2010).

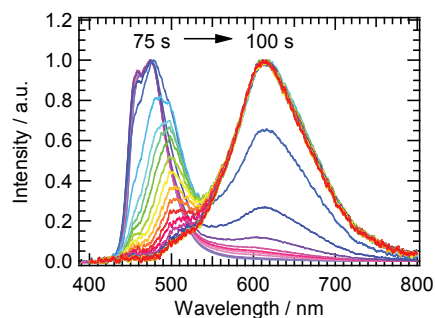


Fig. 2. Changes of fluorescence spectra of **1** in 1,2-dichloroethane during solvent evaporation.

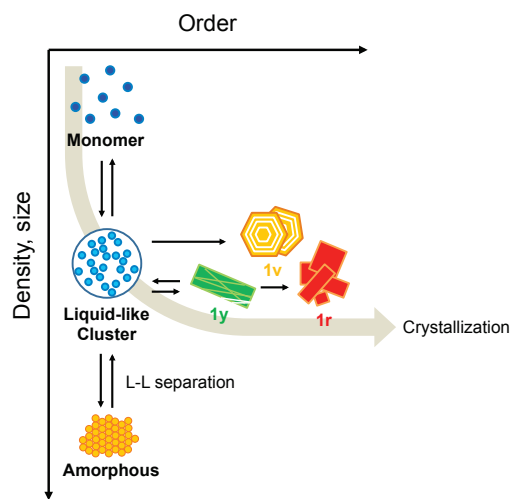


Fig. 3. A schematic representation of the assembling process during the solvent evaporation formation of ordered crystalline nuclei.