

放射光粉末 X 線回折による分子ジャイロコマの 結晶格子の温度依存性解析

Temperature Dependent Cell Parameters of Molecular Gyro-tops by Powder X-ray Diffraction Study on Synchrotron X-ray Irradiation

瀬高 渉^{a,b}, 山口 健太郎^a
Wataru Setaka^{a,b}, Kentaro Yamaguchi^b

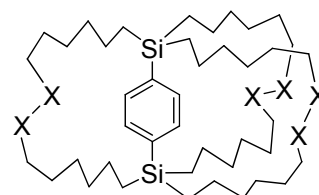
^a徳島文理大学香川薬学部, ^b科学技術振興機構さきがけ
^aTokushima Bunri University, ^bPRESTO-JST

これまでに我々は、大規模かご型骨格の内部にベンゼン環が架橋した分子を「分子ジャイロコマ」として合成し、ベンゼン環が結晶中でも 1 軸回転することを確認していた。さらにベンゼン環の回転の程度に依存してこの単結晶の複屈折が連続的に変化する特異な物性を見出していた。今回、粉末 X 線回折実験により、複屈折が変化する温度領域でも、分子ジャイロコマの結晶格子が保たれることを確認し、さらに結晶格子サイズが連続的に変化することを明らかにした。

キーワード： 粉末 X 線回折, 相転移, 結晶格子, 複屈折

背景と研究目的：

立体的に嵩高い大規模かご骨格内にベンゼンなど環状 π 電子系を回転子として架橋した“分子ジャイロコマ”は、結晶内における π 電子系の 1 軸回転運動に伴う新規な機能が期待される。結晶中の分子運動の物性利用はこれまで殆ど研究されていなかったが、将来ナノテクノロジーの一分野を形成すると期待されている分野である。分子ジャイロコマ **1** および **2** は、ベンゼン環が 3 つのアルケニルまたはアルキル側鎖で囲まれているため、ベンゼン環は結晶中においても自由回転可能である (図 1)。実際、結晶内のベンゼン環の回転運動は、ベンゼン環の水素を重水素で標識した誘導体の固体重水素 NMR スペクトルで確認して



1; X-X = *trans*-CH=CH
2; X-X = CH₂-CH₂

いた。さらにこれらの分子ジャイロコマは、結晶中でベンゼン環が連続回転する温度領域で、単結晶の複屈折が連続的に減少する特異な物性変化を示した。この物性変化の主原因を明らかにするには、この温度範囲で詳しい結晶構造解析を実施する必要がある。しかし、一般に単結晶 X 線構造解析における X 線回折強度は温度上昇とともに減少するため、本研究の対象とする室温以上の構造解析は実験室汎用 X 線回折装置による測定では X 線強度が十分ではなく精度の高い構造解析は困難である。そこで今回の実験では、高温側における X 線回折が可能な BL19B2/粉末 X 線ビームラインにおいて、分子ジャイロコマ **1** および **2** の物性変化が観察された温度領域の回折データ測定を行い、構造変化に関する知見を得ることを目的としていた。

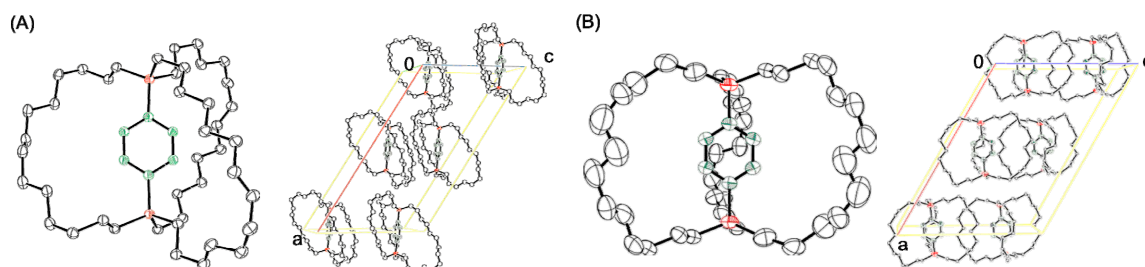


図 1. 分子ジャイロコマの結晶中の分子構造と結晶パッキング図：(A) **1**；(B) **2**。

実験：

分子ジャイロコマの粉末測定用サンプルは、**1** および **2** の結晶を乳鉢で良くすりつぶし、直径 0.3mm のリンデマンガラス製ガラスキャピラリー内に収めたものを使用した。3 mm × 10 mm にコリメートされた波長 1.3000 Å の放射光 X 線を 1 点あたり 5 分間サンプルに照射し、デバイシェーラカメラ内に収められたイメージングプレートに回折像を記録した。**1** では、280 K~385 K の温度範囲を 5 K 間隔で、**2** では、220 K~390 K の温度範囲を 10 K 間隔で回折像を記録した (図 2；図の上方から下方に向かって測定)。また可逆性を考察するためにそれぞれ上昇させた温度を下げる際の変化も記録した。

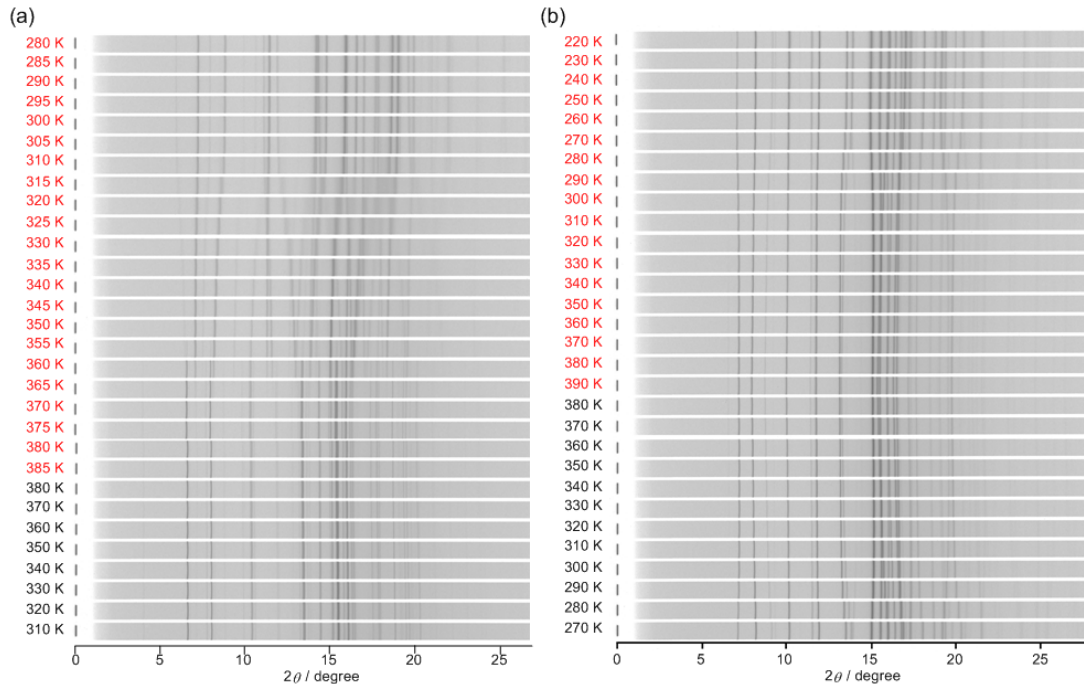


図 2. 分子ジャイロコマの粉末 X 線回折像：(a) **1**；(b) **2**.

結果および考察：

分子ジャイロコマ **1** では、ベンゼン環が 180°反転運動をしている温度領域 (280 K~310 K) で結晶構造に変化はほとんどなく、連続回転して複屈折が変化する温度領域 (310 K~355 K) で、回折位置が変化、すなわち格子サイズが徐々に変化する様子が観察された (図 2 (a))。この変化は、この温度範囲においてはほぼ可逆であった (別途 280 K→345 K→280 K の温度範囲を測定して確認した)。しかし、図 2 (a) から明らかのように 360 K 以上で相転移し別の構造へと変化した。相転移後は低温に戻しても、元の格子に戻ることがなくこの相転移は不可逆な過程であった。2009B 期に SPring-8 /BL38B1 (2009B1035) において **1** の低温における結晶構造解析 (monoclinic, $C2/c$, $a = 29.831 (1) \text{ \AA}$, $b = 10.971 (1) \text{ \AA}$, $c = 16.524 (1) \text{ \AA}$, $\beta = 123.193 (1)^\circ$, $V = 4525.4 \text{ \AA}^3$, $RI = 0.0674 (I > 2\sigma I)$, $wR2 = 0.1909$ (all data)) ができており、このデータを初期構造として相転移前の構造の格子パラメータを決定することができた (DICVOL プログラムを利用 Pawley 法で構造精密化した)。各軸の格子長

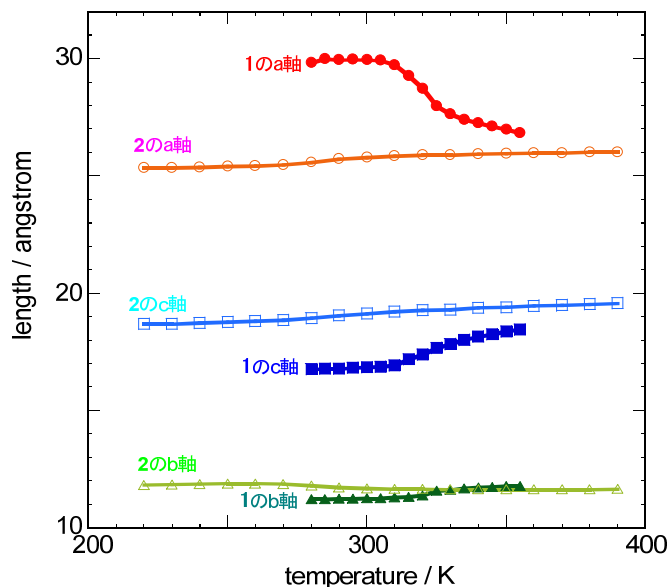


図 3. 分子ジャイロコマの結晶格子サイズの温度依存性

の温度依存性を図 3 に示す。温度の上昇とともに a 軸が短くなり b 軸および c 軸が長くなった。また、この温度領域での単位格子体積の変化は、通常の熱膨張に予想される程度であり、特別大きな変化は観察されなかった。従って観察された格子変化は、分子構造変化に由来する a 軸方向の縦ひずみとして理解される。図 1 (A) に単結晶の ac 平面に投影したパッキングを示す。この図で上下に張り出していた分子ジャイロコマ **1** のフレーム骨格がベンゼン環が回転しやすい理想的なかご型へと変形していることを示唆している。これは、重水素 NMR によるベンゼン環回転ダイナミクスの解析において、活性化エントロピーが大きかったこととも一致する。つまり回転の遷移状態では、フレーム骨格の変形により分子自由度が大きくなっていると考えられる。今回は時間的制約があり X 線回折を記録する際の露光時間が十分長くはなかったため、今回のデータでは結晶内部の精密な構造解析はできなかった。また、360 K 以上で観察された相転移後の結晶の格子定数も、今回のデータでは決定することができなかった。

分子ジャイロコマ **2** でも、**1** と同様の変化が観察された (図 2 (b))。すなわち、ベンゼン環が 180°反転運動をしている温度領域 (220 K~270 K) で結晶構造に変化はなく、連続回転する温度領域 (280 K~390 K) で結晶格子が徐々に変化する様子が観察された。さらにこの変化は完全に可逆であった。さらに **2** では、390 K の高温にしても別の構造への相転移は観察されなかった。**2** の単結晶における構造解析結果 (240 K; monoclinic, $C2/c$, $a = 25.3509$ (5) Å, $b = 11.9025$ (3) Å, $c = 18.7289$ (4) Å, $\beta = 120.399$ (2)°, $V = 4874.32$ Å³, $RI = 0.1256$ ($I > 2\sigma I$), $wR2 = 0.4274$ (all data)) を初期構造として各温度における格子定数も決定することができた (図 3)。その結果、b 軸方向の縦ひずみとして解析することができた。しかし格子定数変化は、**1** のときほど大きくはなかった。これは、**2** のフレーム骨格が、もともとベンゼン環が回転しやすいような均等で対称性良い構造であるため、温度に依存した変形が少ないためであると考えられる。これは、結晶内のベンゼン環の回転の活性化エントロピーがほぼ 0 であることとも一致する。つまり、**2** のベンゼン環の回転遷移状態が、フレーム骨格が固定されており束縛した状態であると考えられる。

以上のように分子ジャイロコマ **1** および分子コマ **2** の結晶構造の温度依存性を、粉末 X 線回折による格子定数決定により明らかにすることができた。**1** および **2** において結晶格子が連続的に変化する温度範囲は、連続的に単結晶の複屈折が変化する温度範囲と一致し、これらに相関があることが明らかになった。本研究成果の一部は、特許出願済である[1]。

今後の課題：

今後は、物性変化が見られる温度での精密な構造解析を、単結晶 X 線回折あるいは長時間露光の粉末 X 線回折実験で明らかにしたい。また **1** の高温での相転移後の構造については不明である。この相転移は、単結晶の外形が崩れてしまうため単結晶 X 線解析で詳細を決定することが困難である。これについても、今後解明していきたい。

参考文献：

- [1] 瀬高 渉、山口 健太郎「 π 電子系が結晶中で一軸回転する分子コマによる有機結晶材料と複屈折の制御方法」特願 2010-95345.