



有機 π 電子系化合物の 粉末 X 線回折による構造解析

齊藤尚平・山口茂弘
名古屋大学物質科学国際研究センター

1. 測定実施日

平成 25 年 8 月 27 日 10 時 – 14 時 (1 シフト) , BL5S2

2. 概要

本プロジェクトの目的は、名古屋大学理学研究科物質理学専攻化学系機能有機化学研究室において合成した有機 π 電子系化合物に関して、粉末 X 線回折の測定を実施し、液晶や多孔性結晶などの構造を明らかにすることである。

3. 背景と研究目的

今回我々は、光照射により溶ける π 共役化合物 **1** を合成した。この化合物は 70–140 °C の温度範囲で液晶状態となり、365 nm の光を照射すると液晶から液体へと融解する。現在我々はこの化合物を「光で剥がれる接着剤」として応用するための可能性を検討している。本実験では、上記の π 共役化合物 **1** を 100 °C の液晶状態に保った状態でレーザー光を照射し、照射前後の粉末 X 線回折を測定することで、液晶から液体への相転移に伴う化合物のパッキング構造の変化を明らかにすることを目的とした。

4. 実験内容

0.5mm ϕ の石英キャピラリーにサンプルを詰めて持参した。温度調節装置はビームライン BL5S2 に備え付けのものをお借りした。365 nm レーザー照射装置は持参した。高温で液晶となる化合物 **1** を一度 170 °C まで昇温させた後に 100 °C まで降下させ、液晶相とした後に 100 °C において光応答性を観察した。光を照射する際は X 線は OFF とし、測定と測定の間には光照射を行った。

5. 結果および考察

カラムナー液晶相を示す回折ピークが光照射によって消えることを確認し

た。これは、光照射により液晶が等方性液体へと相変化したことを示している。この結果は、化合物 **1** の光二量化が進行することで、秩序だったカラムナー液晶相が維持できなくなり無秩序な液体へと相変化するという推定メカニズムを支持するものである。実際に、光照射で得られた等方性液体を HPLC で精製、NMR で解析することにより、化合物 **1** がアントラセン部位で光二量化した生成物が確認された。また、光二量化の収率は光照射時間に依存した。

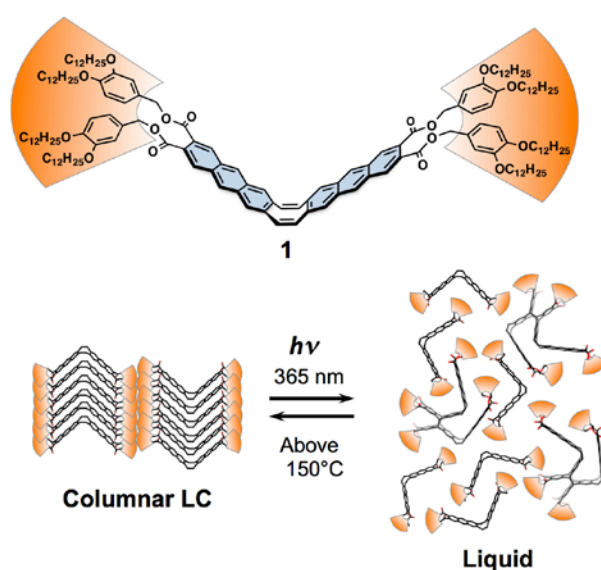


Fig. 1 光照射で液晶から液体へと相変化する π 共役化合物 **1** と推定される光融解メカニズム

6. 今後の課題

名古屋大学の超強力 X 線回折実験室において測定したデータと比較して、期待したほど明瞭な液晶の回折ピークが観察されたわけではなく、さらなる実験方法の改良が必要であることがわかった。液晶状態で、高角側（高分解能領域）の回折ピークまで観測できれば理想的である。そのためには、キャピラリー径を太くして回折強度を稼ぐ方法が挙げられる。この場合、回折ピークの分離は悪くなると予想されるものの、本実験の目的は液晶相の帰属ではなく液晶状態の消失を確認することであるため、問題ないと考えられる。

7. 参考文献

- 1) S. Saito, S. Irle, S. Yamaguchi *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 8842.
- 2) S. Saito, S. Irle, S. Yamaguchi *et al.* *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 2193.