

課題番号: 2007B1858

実施課題名: 放射光利用による有機工業材料系を対象とした微量粉末試料からの構造解析手法開発研究 II

実験責任者: 独立行政法人理化学研究所 先端技術基盤部門 橋爪 大輔
使用ビームライン: BL19B2

結晶性の物質を扱う産業において、材料として用いられる粉末結晶そのものを用いた構造解析手法の確立と高度化および一般化は重要な研究課題である。無機化合物結晶を用いる粉末構造解析は一般的に行なわれ、高度化も進められている。一方、有機化合物結晶においては、いまだ、単結晶構造解析が構造解析の主役であり、粉末解析は多形の存在を確認すること程度の使用に留まっている。近年有機結晶の粉末データから、初期構造モデルの導出から構造精密化まで行なう非経験的構造解析が行なわれるようになった。

我々は有機結晶の非経験的構造解析をいかに少量のサンプルで効率よく行なうことができるか検討するために、2007A 期より産業基盤共通課題として実験を行なっている。以下に 10mg 程度の試料から構造解析に成功した例を示す。

(1) セリントリペプチド

ペプチドは説明するまでもなく、生体にとって重要な物質である。しかし、化合物によっては溶媒にほとんど溶けないため単結晶が得られず、単純なものでありながら、構造解析がなされていないことも少なくない。また、生物由来のものは量が少ないことも多く、構造解析には粉末法が有効な系である。

測定は汚染のない状態での試料の回収を考えキャピラリー法により行なった。

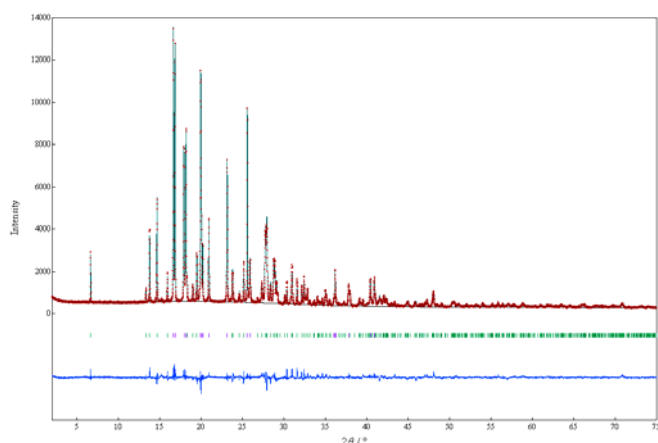


Fig. 1 セリントリペプチドの解析図形

Fig. 1 に今回測定したセリントリペプチドの解析図形を示す。 $R_{wp} = 0.066$, $R_F = 0.021$, $S = 1.69$ 。Fig. 2 に分子構造を分子間水素結合を形成している原子とともに示す。本分子は水素結合ドナー、アクセプターを多く有する。ドナー、アクセプターともにもれなく水素結合を形成しており、妥当な構造であると考えられる。

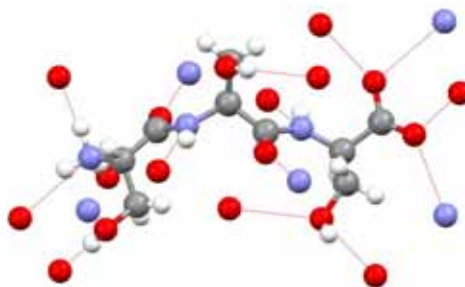


Fig. 2 セリントリペプチドの構造。
点線は水素結合を表す。

(2) 超分子擬ロタキサン誘導体の結晶溶媒脱離後の構造

フェロセンを車軸分子の方端に持つ擬ロタキサンは外部環境の変化により、車軸分子と環状分子の配置が変わり、物性が変化する。¹⁾これを利用した材料開発が期待されている。本課題では、昇温により結晶溶媒が抜けるときに起きる構造変化を観測することを目的に測定を行なった。

室温の構造解析は実験室系で単結晶法により行なった。これの同一バッチの試料を丁寧に粉砕し、回折計上で温度を上げ溶媒を脱離させた。この構造を(1)と同様に粉末構造解析から求めた。Fig. 3 に室温の構造と 400 K における構造を示す。溶媒であるクロロホルムが脱離しただけでなく、車軸分子と環状分子の芳香環同士の配向が変化することが明らかとなった。

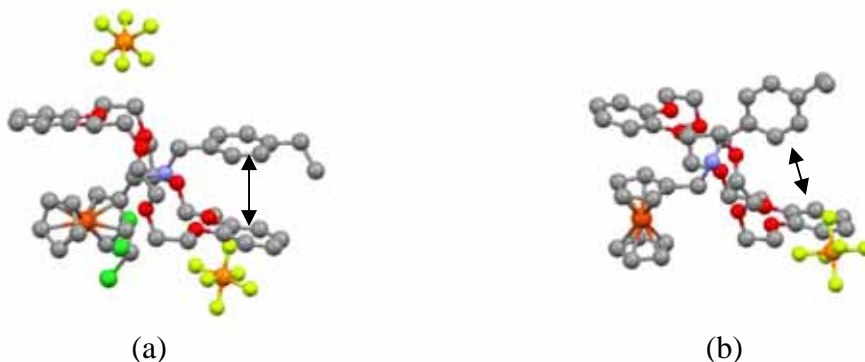


Fig. 3 擬ロタキサンの構造。(a) 300 K, (b) 400 K。

以上より、前回に行なったスリット系や波長のコントロールにより構造解析に成功する確率を高くすることができた。

Reference

- (1) M. Horie, T. Sassa, D. Hashizume, Y. Susaki, K. Osakada and T. Wada, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 46, 4982-4986 (2007).