

単結晶 X線構造解析による技術支援

Technical support by single crystal X-ray structural analysis



「技術支援貢献賞」受賞 / Best Technical Support Contribution Award

受賞者：片尾 昇平 (奈良先端科学技術大学院大学)

Awardee : Katao Shohei (Nara Institute of Science and Technology)

Key words

Xray diffraction, Molecular structure, Single crystal

概要 / Overview

単結晶 X線構造解析は、結晶中での分子構造やその配列を3次元構造として決定できる有力な手法である。本発表では、機械応答性と光応答性を両立する固体蛍光分子の開発、メカノフルオロクロミズムを示す有機分子固体におけるキラル積層構造と光学活性、高性能非架橋型錯体触媒の開発についての支援事例を紹介する。

Single crystal X-ray structural analysis is a powerful technique that can determine the molecular structure and its arrangement in a crystal as a three-dimensional structure. In this presentation, the development of solid fluorescent molecules that achieve both mechanoresponsive behavior and photochemical response, chiral layered structure and optical activation in organic molecular solids exhibiting mechanofluorochromism, and the development of high-performance nonbridged catalysts will be introduced.

機械応答性と光応答性を両立する固体蛍光分子の開発

Development of solid fluorescent molecules that achieve both mechanoresponsive behavior and photochemical response

● アモルファス相に変化させると発光色が変わる分子

利用者：室蘭工業大学 応用理化学系学科
中野 英之 教授

固相発光体である新規ビス(シアノスチリル)ベンゼン誘導体CSB-5は、結晶相やアモルファス相では赤橙色のエキシマー発光を示しますが、これらのうちアモルファス相では、青色光を当て続けると光反応が進行してエキシマーサイトが減少し、発光色がモノマー由来の緑色に変化します。このような性質を利用すると、結晶状態の膜をひっかいてアモルファス相に変化させた部分だけ発光色が変化する発光パターンングが可能となります。今回CSB-5の結晶構造解析に初めて成功しました。

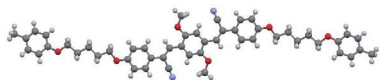


図1 CSB-5の結晶構造

共著論文成果：Chem. Eur. J., 25 (24), 6162-6169 (2019)

メカノフルオロクロミズムを示す有機分子固体におけるキラル積層構造と光学活性 (ナノテック以外の国際共同研究)

Chiral layered structure and optical activity in organic molecular solids exhibiting mechanofluorochromism

● 非常に薄く積層した結晶の構造解析

利用者：ENS-Paris Saclay, France Prof. K. Nakatani, Dr. R. Metivier, Dr. C. Allain 他

メカノフルオロクロミズムを示す分子結晶は近年、圧力の可視化など注目されています。しかし結晶多型が介在するため結晶構造解析に至る例は限られています。本研究の試料も結晶が非常に薄く多重に積層しており、単結晶を得るために繰り返し板状結晶を切り出すサンプリングを行い、なんとか良質な単結晶を得ることができ構造解析できた。単結晶構造解析の結果、分子のキラルな積層構造が解明され、世界初の力学刺激応答性の円偏光発光材料の発見につながりました。

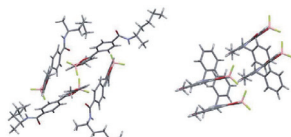


図2 (S)-DFB-Hex-amide(左), (S)-DFB-PhEt-amide(右)のバックギング図

共著論文成果：Chem. Sci., 10, 843-847 (2019)

高性能非架橋型触媒の開発

Development of high-performance nonbridged catalysts

● 空気中で不安定な金属触媒の結晶構造解析

利用者：首都大学東京 理学研究科
野村 琴広 教授

高分子の共重合構造や分子量などを新規触媒により制御することで、超強靱性、高ガス・バリア性、超弾性など様々な革新的材料が開発されています。ポリエチレン系高分子用の高性能チタン系触媒の開発のためには、触媒構造と反応活性の相関解明が必須です。しかしチタン触媒は大気不安定で、従来のX線構造解析実験ではキャピラリー封入計測が必要であり、バックグラウンドが高く、霜の付着など計測の精度・効率に課題がありました。本研究では、顕微鏡の下半分をグローブバックで包み、アルゴンガスで満たして結晶のカット・マウントを行い、さらにオイルコートを実施することで、複数の触媒結晶の高精度解析に成功し、その触媒機能が陰イオン部分の構造により制御されることを解明することができました。

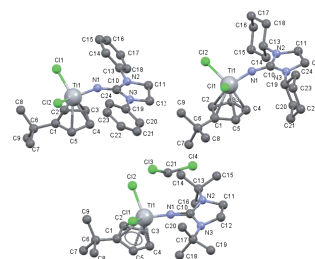


図3 チタン触媒の分子構造

共著論文成果：J. Organomet. Chem., 798, 375-383 (2015)

支援件数

Number of support

● ナノテクノロジープラットフォーム単結晶 X線構造解析実施実績

	24年度	25年度	26年度	27年度
試料数	43(319)	86(329)	92(328)	138(334)
	28年度	29年度	30年度	令和元年度
	29(260)	63(104)	29(44)	10(40)

() 内は学内含む全測定試料数

Contact

奈良先端科学技術大学院大学
片尾 昇平

Nara Institute of Science and Technology
Katao Shohei

