

八面体型金属錯体液晶内部で形成されるキラル超構造の X 線解析 X-ray analysis of the supramolecular structure in an octahedral metallomesogen

吉田 純

北里大学理学部化学科, 〒252-0373 相模原市南区北里 1-15-1

Jun Yoshida

Department of Chemistry, School of Science, Kitasato University, 1-15-1 Kitasato, Minamiku, Sagami-hara, 252-0373, Japan

1 はじめに

光学活性な分子は、円偏光発光や振動円二色性などの様々なキラル光学特性を示すため、盛んに合成が行われてきた。一方筆者らは、「液晶」という場で光学活性分子が自発的に並ぶことを利用して、キラル光学特性の抜本的な特性向上を目指している。[1, 2] なかでも、分子として着目してきたのが光学活性な金属錯体である。金属錯体の中でも八面体型金属錯体は、配位子のねじれ配置に由来するキラリティー (Δ 体と Λ 体、図1) をもつ。これまでに、 Δ 体あるいは Λ 体錯体コアの末端に長鎖アルキル鎖を付与した錯体(**Ru-1**)が、液晶性を示すことを偏光顕微鏡観察により確認している(図1)。しかし、その内部構造やキラリティーが液晶相に与える影響は不明であった。そこで本実験では、放射光 X 線を用いて液晶性サンプルの詳細な相決定および内部構造の解明を目指した。

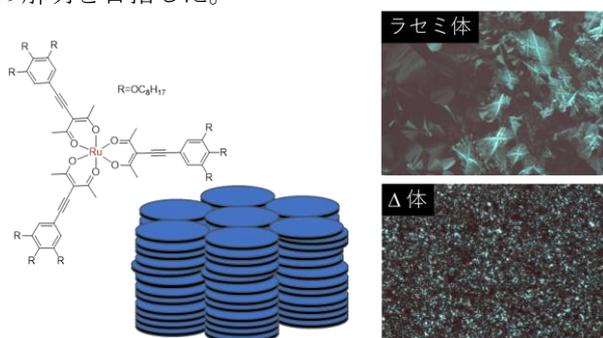


図1：ルテニウム錯体が形成するカラムナー液晶相および偏光顕微鏡画像

2 実験

Ru-1 のラセミ体およびエナンチオ体サンプルをそれぞれキャピラリーに封入し、BL-8A/Bにて X 線回折測定を行った。用いた X 線のエネルギーは、12.4 keV あるいは 9 keV である。当初は 12.4 keV でのみ一連の測定を行ったが、低角にサンプル由来のピークが存在しないことを示すために、9 keV での測定も行った。

3 結果および考察

得られた 1 次元回折パターンを図 2 に示す。ラセミ体およびエナンチオ体ともに、2 次元の配向秩序をもつ columnar rectangular 相として各ピークの指数

付けを行うことができた。このことから、顕微鏡では顕著な違いが出ているものの、ラセミ・エナンチオ体はともに類似の 2 次元周期構造を形成すると結論付けられる。一方で、低角の 2 つのピークの強度比はラセミ体とエナンチオ体で大きく異なる。さらに、エナンチオ体は検出されるピーク数が少なく、カラム構造の構造秩序は極めて弱いと示唆される。一方、エナンチオ体では約 3.8 Å の周期に相当するピークが観測されたが、ラセミ体では観測されなかった。このピークは π - π スタック由来と考えられ、エナンチオ体は 2 次元構造の秩序は弱い、各カラム内では、比較的強い分子間相互作用が存在することを示している。

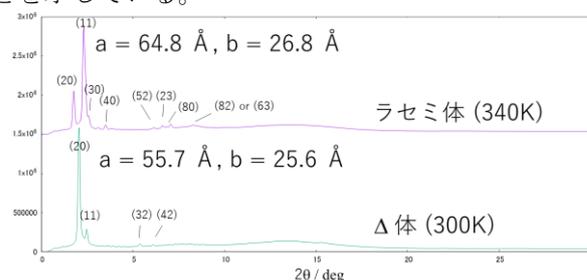


図2：得られた 1 次元回折パターン

4 まとめ

新規に合成したルテニウム錯体のラセミ体およびエナンチオ体について、液晶状態での粉末 X 線回折測定を行った。この結果、液晶性金属錯体の 2 次元周期構造および、キラリティーが 1 次元構造内での分子積層におよぼす影響を見出すことができた。2017 年度も G 課題として採択されたことから、今後は Δ および Λ 体を任意の値で混合したサンプルについての評価を進めていく予定である。

謝辞

今回の実験に当たっては、KEK の熊井玲児先生、佐賀山基先生に大変お世話になりました。深く感謝の意を表します。

参考文献

- [1] J. Yoshida *et al.*, *Inorg. Chem.* **52**, 11042(2013).
[2] J. Yoshida *et al.*, *Chem. Commun.* in press. (2017).

* yoshidaj@kitasato-u.ac.jp