

解 説

結晶中の反応のX線構造解析

東京工業大学理学部 大橋裕二

(平成7年9月30日)

X-ray Structure Analysis of Reactions in Crystals

Yuji Ohashi

(Received September 30, 1995)

Recently many solid-state reactions were found to proceed with retention of the crystalline lattice. These reactions are called as crystalline-state reaction, in which the structural changes can be observed by X-ray crystal structure analysis. The racemization of the chiral alkyl groups and the β - α isomerization of the alkyl groups on exposure to visible light have been extensively studied. The analyses of the intermediate structures and the application of the reaction cavity for the reactive groups made clear the reaction mechanism not only qualitatively but also quantitatively.

1. はじめに

結晶に光や熱やガスを作用させると、結晶の中の分子が反応性に富む場合は容易に反応が進行して生成物を生じる。これは固相反応として古くから知られている。通常固相反応が進行すると結晶は崩壊する。そこで反応前の結晶の構造をX線解析し、反応後の固体を再結晶してその構造をX線解析する。そして反応前後の構造から反応経路を推定することが行われてきた。たとえば、Fig. 1の桂皮酸の誘導体の結晶に光を照射すると、反応に使った結晶によって異なる生成物が得られることは前世紀末から知られていた¹⁾。結晶形が異なるためであろうと予測されていたが、X線解析が発見される前には当然のことながらその理由は不明であった。

1964年、イスラエルのSchmidtらが、桂皮酸の誘導体の α 、 β 、 γ 3つの多形の構造を明らかにして、立体異性体が生じる理由を解明した²⁾。Fig. 2に示すように、 α 形も β 形も光照射によって二重結合が二量化してシクロブタンが生じるが、生成物が異なる理由は α 形と β 形で2つの二重結合が

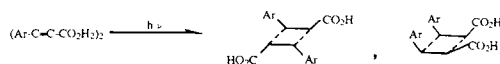


Fig. 1 Reaction scheme of cinnamic acid derivatives.

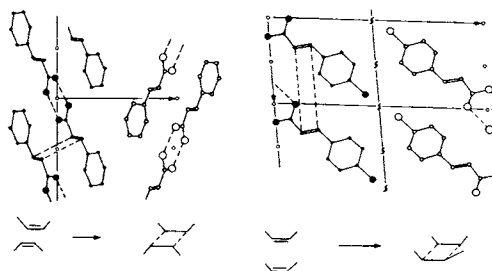


Fig. 2 Crystal structures of α and β forms of cinnamic acid derivatives.

東京工業大学理学部：〒152 東京都目黒区大岡山2-12-1

Department of Chemistry, Tokyo Institute of Technology, Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152, Japan

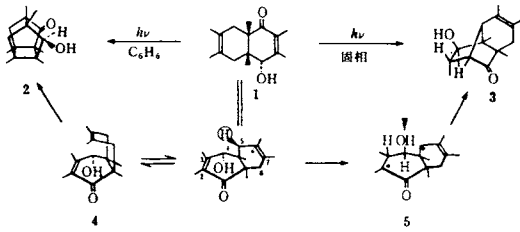


Fig. 3 Reaction scheme of tetrahydronaphthoquinols in solution and in solid state.

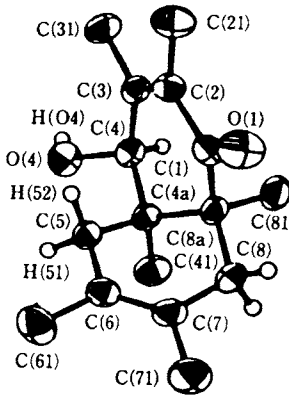


Fig. 4 Molecular structure of 1.

対称性の関係にあるか、並進の関係にあるかという違いによっている。 γ 形は二重結合間の距離が遠すぎて二量化しない。溶液中と異なって結晶中で反応が起こる場合は、隣接する原子や分子の間だけで反応が進行すると考えるとこの違いを説明できる。そこでSchmidtらは、固相反応では原子や分子の動きが最小ですむ反応が起こるというトポケミカル反応の概念を提唱した。

この概念はその後固相反応に広く適用されることが明らかになった。たとえば、Fig. 3の分子1は溶液中で光照射すると2のような生成物が得られるが、固相で光照射すると3のような生成物が得られる³⁾。1の結晶構造を解析すると、Fig. 4のような分子構造であるので、自由にコンホメーションを変えられる。溶液中では4のような遷移状態を経て2になり、コンホメーションが固定された結晶中では、オレフィンと近い距離にある水素が引き抜かれた5を経て、ラジカル間に結合ができて3になったと推定できる。

2. 結晶相反応

このように固相反応を、反応前の結晶構造と反応後の固体を再結晶して得られた結晶の構造を比較して、その機構

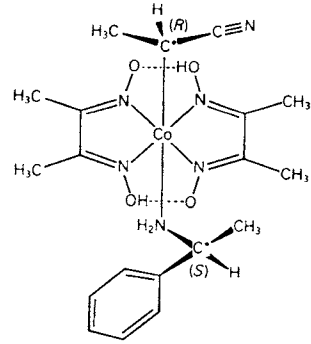


Fig. 5 [R-1-cyanoethyl] [S-phenylethylamine] cobaloxime, 6.

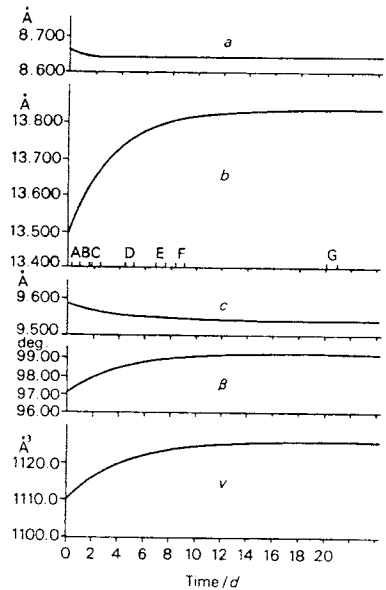


Fig. 6 Change of cell dimensions of 6 on exposure to visible light.

を推定することは溶液中の反応機構を検討することに比べると容易であり、今後、反応機構の解明の強力な手段になりうるであろう。しかし再結晶の段階で反応前後の結晶構造の関連は失われてしまうので、本当の機構を知るには反応の前後で結晶格子が保たれていて、反応前後の構造を同じ結晶の構造で比較できることができれば最適である。

結晶中で反応が進行しているにもかかわらず結晶格子が保たれているという現象は普通は起こらないのではないかと考えられてきたが、近年種々の結晶で見られるようになってきた。最初に報告された例は光によるジアセチレンの重合反応である。モノマーの結晶に可視光を照射すると非

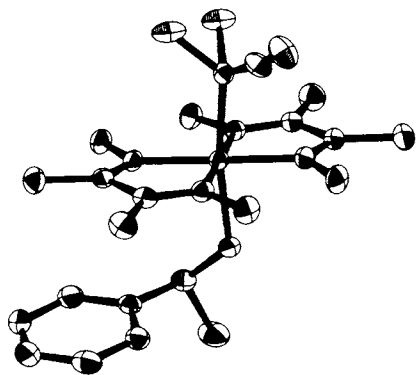


Fig. 7 Disordered racemic structure of 6 produced by irradiation.

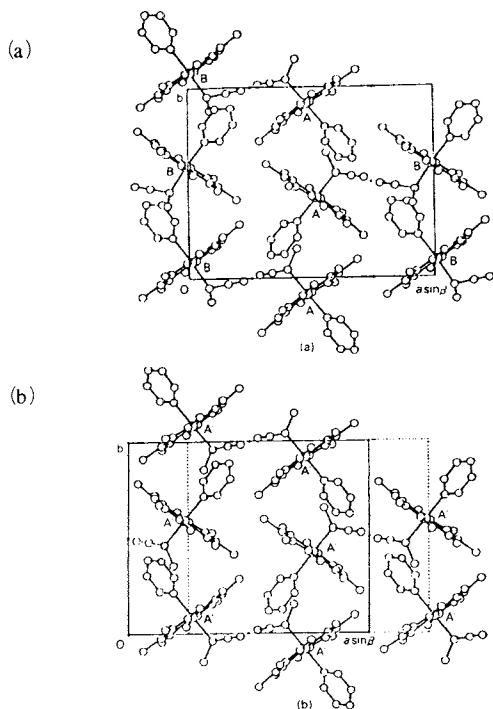


Fig. 8 Crystal structures of pyridine complex, 7, (a) before and (b) after irradiation.

常に速く結晶格子を保って重合が進行するため、解析された構造は重合したポリマーの構造であった⁴⁾。その後、置換基を変えた分子でようやくモノマーの構造が明らかにされた⁵⁾。また長谷川らはジオレフィンのモノマーの格子支配の重合反応を研究した⁶⁾。

筆者らはコバルト錯体の不斉反応の機構を検討するため、

Table 1 A relation between reaction rate and cavity size.

Crystal	Rate constant ($\times 10^{-6} \text{s}^{-1}$)	Volume ($\text{\AA}^3$)	Density (gcm^{-3})
8	4.80	17.4	1.403
6	3.06	14.5	1.388
9	2.10	12.2	1.391
10	1.69	11.6	1.422
11	—	11.3	1.431
12	—	10.6	1.255
13	—	10.2	1.405
14	—	8.4	1.381

The axial based are as follows; 8: dimethylphenylphosphine, 6: S-phenylethylamine, 9: R-phenylethylamine, 10: pyrrolidine, 11: triphenylphosphine, 12: tributylphosphine, 13: diphenylethylphosphine, 14: diethylphenylphosphine. The crystals of 5 to 8 are not racemized at room temperature.

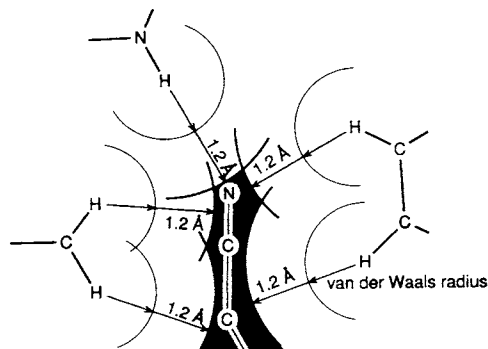


Fig. 9 Definition of reaction cavity.

反応の中間体の分子構造を調べる過程で偶然に結晶格子が保たれたままキラルな置換基がラセミ化するという現象を見つけた⁷⁾。Fig. 5に示すコバルト錯体, 6, は中心金属のコバルト原子に結合したキラルなシアノエチル基を持っている。この結晶の構造をX線解析している途中にFig. 6のように結晶格子が徐々に変化する。解析された構造を見ると、キラルなシアノエチル基がラセミ化してdisorder構造をしている (Fig. 7)。データ測定中にX線や室内光の照射でキラルなシアノエチル基が結晶格子を保ったままラセミ化するためであることが明らかになった⁸⁾。溶液中にこの錯体を溶かして可視光を照射すると、結晶より2桁以上速くラセミ化する。また軸配位子の塩基を種々変えた錯体結晶で同様な実験をすると、ラセミ化する速度は結晶によってかなり異なっている。反応速度だけでなく、反応の様式まで異なっている。たとえば軸配位子がピリジンの錯体, 7, ではFig. 8に示すように反応前は単位胞にコンホメーショ

ンの異なるA, B 2分子がa軸方向に並んでいるが、光照射するとA分子のシアノエチル基はまったく変化せず、もう一方のB分子のシアノエチル基がすべて反転し、2分子の間に対称心が生じてラセミ結晶に変化する⁹⁾。

3. 反応速度と反応空間

Fig. 6の時間変化を一次反応で近似して反応速度定数が求めることができる。軸配位子を種々変えた錯体結晶でも同様に反応速度定数が求められる。Table 1に速度定数を

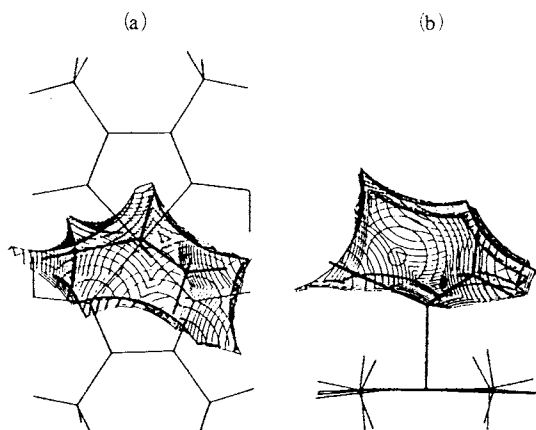


Fig. 10 Example of reaction cavity (a) viewed along to the normal to the cobaloxime plane and (b) its side view.

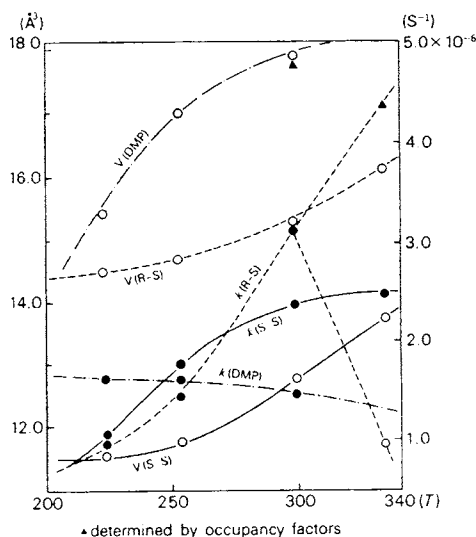


Fig. 11 Temperature dependence of reaction rate and reaction cavity.

示している。溶液中でのラセミ化速度はほとんど同じである¹⁰⁾。結晶中での反応速度の違いはシアノエチル基の周囲の原子との立体反発、あるいは周囲の空間の広さ、を反映しているであろう。そこで反応基の周りの空間を比較するため、反応空間という概念を提案した¹¹⁾。Fig. 9に示すように、結晶中で反応基に隣接する原子からその原子のファンデルワールス半径に1.2 Å足した長さを半径とする球を描き、その球面で囲まれる空間を指すものである。Fig. 10にその一例を示す。それぞれの結晶でこの反応空間の体積を計算して、Table 1に示してある。反応空間の大きさと結晶のラセミ化速度は良い対応関係があることを示している¹²⁾。

さらにピリジン錯体結晶ではなぜ一方のシアノエチル基だけが反転するかを検討するために、2分子のシアノエチル基の反応空間を比較した。すると、AとBの反応空間は8.9 Å, 11.3 Åとなり、Aは反転したシアノエチル基を収容できる大きさを持っていないが、Bは充分な大きさを持っているため、Bだけが反転するのである。

ところで温度変化させるとこの反応速度はどのように変化するか興味をもたれた。そこでTable 1の3つの錯体結晶、6 (R-S), 8 (DMP), 9 (S-S), について、4つの温度での反応空間の大きさを求め、格子定数の変化から反応速度定数を求めた¹³⁾。Fig. 11にこれらの結晶の反応空間と反応速度定数の温度変化を示している。反応空間の小さな(S-S)結晶では温度が上昇すると反応空間の体積は膨張して反応速度は大きくなる。しかし(R-S)結晶では反応空間が15 Å程度より大きくなると、反応速度は減少する。さらに反応空間の大きい(DMP)結晶では、反応速度はあまり変化を示さない。反応速度を格子定数の変化からでなく、光照射で反転したシアノエチル基の占有率から求めてみた。すると▲印で示した反応速度であり、これは反応空間の大きさに対応している。このことは反応空間の大きさが充分大きいときは格子の変化を伴わずに反転できるので、格子定数の変化から得られる見かけの反応速度は減少して見えることを表している。このように結晶格子を保った結晶相反応では、反応の定性的な機構だけでなく、反応速度などの定量的な機構も明らかになるのである。

4. ラセミ結晶のキラル化

反応の中でもラセミ化は最も簡単な反応であり、しかもキラルな物質がラセミ化するのは熱力学の法則に合った当然の反応であるので、あまり面白くないと思われるかもしれない。ところが最近ラセミ結晶に可視光を照射しているだけで、ラセミ結晶が旋光度を示すようになるという現象が見つけた¹⁴⁾。Fig. 12に示す結晶は軸配位子としてピペリジンC₅H₁₀Nを含む錯体、15、のラセミ溶液から結晶化

したラセミ結晶である。この結晶の単位胞には独立にA, B 2分子存在し, A分子は立体配置Rのシアノエチル基を, B分子はSのシアノエチル基を持っているので, 確かにラセミ結晶であるが, 空間群は $P2_12_12_1$ と対称心を持たないキラルな結晶である。この結晶に可視光を照射すると, A分子は変化が起らないが, B分子のシアノエチル基は徐々に反転して, disorderのラセミ体に変化する。この理由はA分子の反応空間は7.0 Åと小さくて反転できる余地がないが, B分子の反応空間は14.2 Åと充分大きいので, こちらだけが反転できる余地をもっているためである¹⁵⁾。

このように変化すると, 照射前にRとSのシアノエチル基が1:1で存在していたラセミ結晶の中で, 光照射によってSが減少してRが増加するため, 結晶全体としてはRとSの比率が片寄ることになるのである。実際に充分照射した結晶をクロロホルムに溶かして旋光度を測定すると, $[\alpha]_D$ は約30°となる。したがってラセミ結晶に可視光を照射しただけでキラル化して旋光度が観測されるという現象は熱力学の法則に反するように見えるが, 実際の変化はラセミ化である。溶液に溶かしてしまえば気づかない結晶のキラリティーが原動力になっている。この現象は結晶相反応で進行したためその機構が解明できたが, 反応が進むにつれて結晶が壊れてしまうと旋光度が生じた原因の解明に非常に苦勞することになると思われる。同様の現象は軸配位子を変えた錯体結晶でも見つけられている。

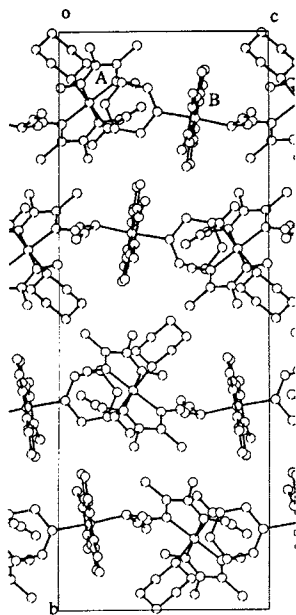


Fig. 12 Crystal structure of piperidine complex, 15, viewed along the a axis.

5. 異性化反応と相転移

これまでの現象は結局すべてラセミ化反応であったが, 大胡らによってFig. 13のような光異性化現象が見つかった¹⁶⁾。この反応は固相でのみ起こり, 溶液中では起こらない。またこの逆反応も起こらない。この反応で反応物のβ-シアノエチル基をもつ錯体はキラルな部分を持たない分子であるが, 異性化すると不斉炭素を含むα-シアノエチル基をもつ錯体になる。したがってもし不斉な結晶中でこの異性化反応を起こさせると, 一方の立体配置の生成物が多数できる不斉反応が予想される。このように結晶の不斉という物理的な要因のみで起こる不斉反応を絶対不斉反応という。種々の試行錯誤の後に, 4-メチルピリジンと軸配位子とする錯体結晶, 16, で結晶格子を保った異性化反応を見つけた。Fig. 14に反応途中の分子構造を示しているが, 反応物のβ-シアノエチル基の周りにRの立体配置のα-シアノエチル基のみが生成しているのが明らかになった。反応

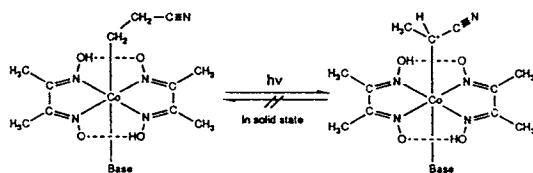


Fig. 13 Reaction scheme of β-α photoisomerization.

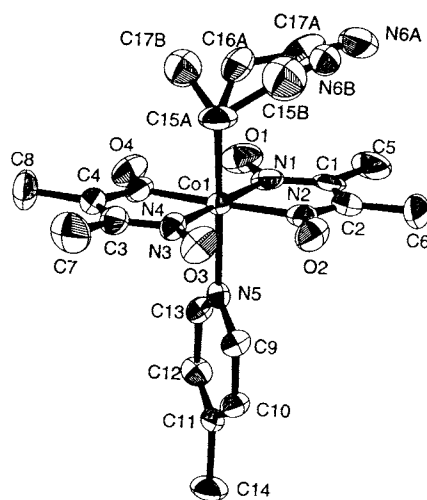


Fig. 14 Molecular structure of 4-methyl pyridine complex, 16, after irradiation. The produced acyanoethyl group composed of C17B, C15A, C15B and N6B, has R configuration.

応基の反応空間が非対称であると生成した α -シアノエチル基はその非対称な空間に適合した立体配置が多数生成されるという絶対不斉反応の機構を明らかにした¹⁷⁾。この機構については最近詳細な解説がなされているので省略する¹⁸⁾。

ところでこの研究の過程で得られた相転移について述べてみよう。軸配位子の塩基が4-メチルピリジンの結晶は室温ではFig. 15のような結晶構造で、コンホメーションの異

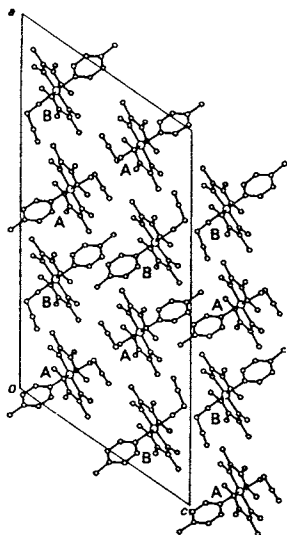


Fig. 15 Crystal structure of 4-methyl pyridine complex, 16, at low temperature.

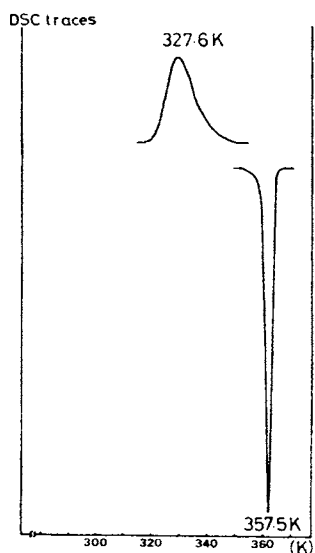


Fig. 16 DSC curves of 4-methylpyridine complex, 16.

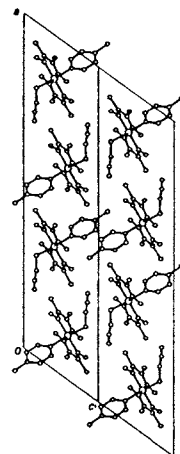


Fig. 17 Crystal structure of 4-methyl pyridine complex, 16, at high temperature.

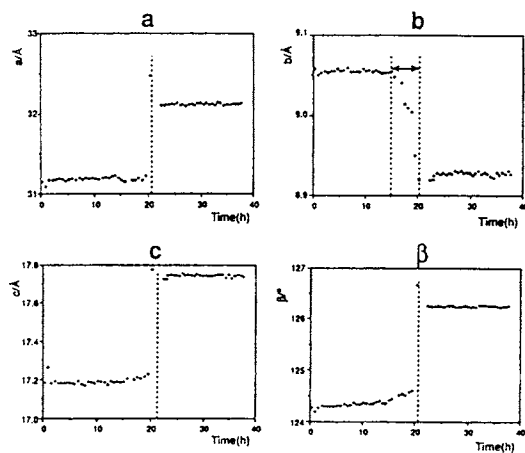


Fig. 18 Change of cell dimensions of 16 on exposure to visible light at 340 K.

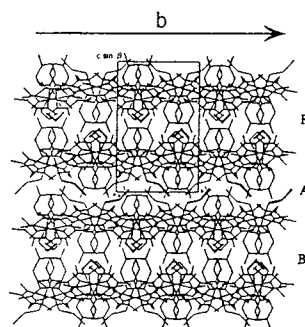


Fig. 19 Crystal structure along the b axis. The β -cyanoethyl groups of A and B molecules are indicated by solid lines.

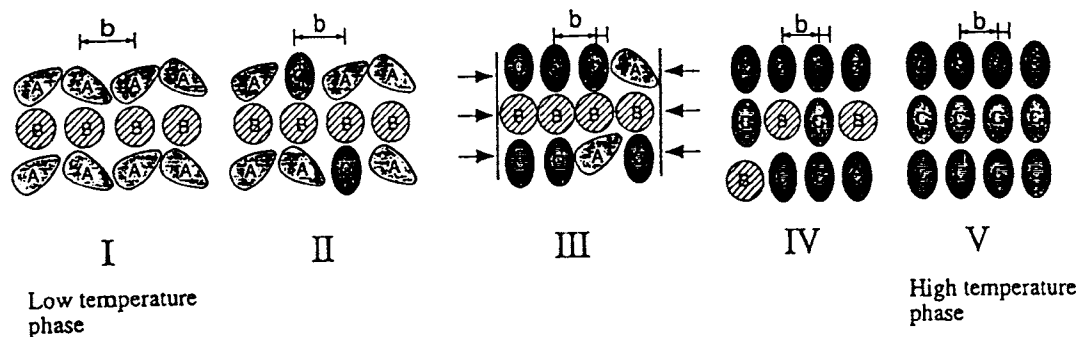


Fig. 20 Schematic drawing of photo-induced phase transition.

なるA, B 2分子がc軸方向に交互に並んでいる。この結晶を温めると、Fig. 16に示すように357.5 Kで吸熱が起こり、結晶格子を保った相転移を起こして高温相の結晶に転移する。Fig. 17に高温相の結晶構造を示す。低温相でA, B 2分子はβ-シアノエチル基のコンホメーションだけ異なっていたが、高温相では両方のコンホメーションが大きく変化して、同じコンホメーションになり、c軸方向の周期が半分になったのである。この高温相の結晶を徐々に冷やすと、327.6 Kで発熱を示して、結晶格子を保ったまま低温相に変化する¹⁹⁾。昇温と冷却を非常にゆっくり行くと、どちら向きでも343Kで相転移が起こることが明らかになった。

低温相と高温相の結晶構造で異性化が見られるかを調べるために、相転移直前と直後の340 Kと346 Kでキセノン光を照射しながら、格子定数の変化を調べた。346 Kの高温相では前述の結晶相異性化を観測することができた。しかし340 Kの低温相では不思議な現象が見られた。Fig. 18に格子定数を連続測定した結果を示しているが、a, c, βは照射約21時間後に突然、格子が大きく変化する。これは相転移が起こったことを意味している。しかしb軸長は転移の5時間も前から徐々に変化していて、21時間後には変化が終了している。この結果は熱相転移点以下の温度でも光照射によって相転移が誘起されたことを示している。

なぜこのような光誘起相転移が可能かを明らかにするために、b軸方向の構造を検討した。Fig. 19に示すように、相転移でコンホメーションの変化を起こすシアノエチル基はb軸方向に並んでいる。とくにA分子のシアノエチル基はb軸方向に伸びている。光照射によってコバルト-炭素結合が切れてシアノエチルラジカルができて再結合すると、コンホメーションの変化が容易に起こると推測できる。これを模式的に描くとFig. 20になる。A, B, C分子のシアノエチル基のコンホメーションの違いを楕円で示している。b軸方向に伸びたA分子のシアノエチル基のコンホメーションが変化して徐々に高温相のC分子のコンホメーションにな

ると、b軸方向に隙間ができてb軸は徐々に縮む。この変化をIからVまで示してあるが、III段階になると、aやc軸方向に生じた歪みを解消するように一挙に相転移が起こると考えられる。これがFig. 18の21時間後の変化であろう²⁰⁾。

熱相転移では非常に短時間に構造全体が変化するため、変化の要因を解析することは難しいが、このような光誘起相転移を利用すると、一次相転移の機構を解明することも可能である。現在、照射後15時間から20時間の間の構造変化をX線解析している。

6. 準安定状態の構造

これまでの反応ではラセミ化もβ-α異性化も反応する置換基はシアノエチル基であるが、このように小さい置換基のために結晶相反応が観測されると考えられた。しかしシアノ基の代わりにメトキシカルボニル基に置き換えたメトキシカルボニルエチル基でも同様な結晶相ラセミ化反応が見つけられた。そこでさらにFig. 21のような嵩高いビス(メトキシカルボニル)エチル基がコバルトに結合した錯体結晶、17、を検討した。これだけ嵩高くなると結晶格子を保ってラセミ化するのは不可能と予想していたが、可視光を照射すると予想に反して結晶は壊れず、しかもシアノエチル基より速くラセミ化することが見つけられた²¹⁾。格子定数の変化をFig. 22に示すが、約10時間で反応は収束する。このような速い変化の途中の構造を解析するには通常の4軸型X線回折装置を使うことはできない。全データを収集するので約100時間もかかるからである。

そこで全データを2, 3時間で収集する迅速X線回折装置が岩崎らによって開発されたので、この新しい装置を使ってデータを集めた。最近筆者らはさらにこの装置を改良し、ほぼ自動的にデータが収集できる新しい迅速X線回折装置を製作した。この装置で4軸型X線回折装置とほぼ同程度の精度のデータを2, 3時間で収集することができる。迅速にデータを収集するのであるから精度は犠牲にしてもよい

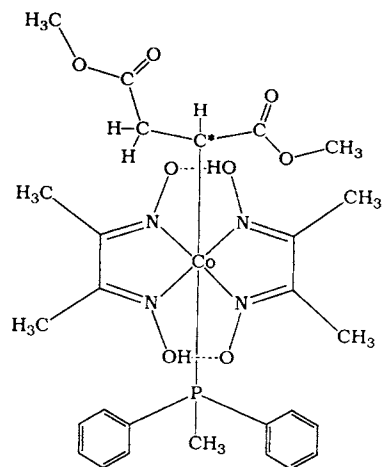


Fig. 21 [R-1,2-bis(methoxycarbonyl)ethyl][pyridine]cobaloxime, 17.

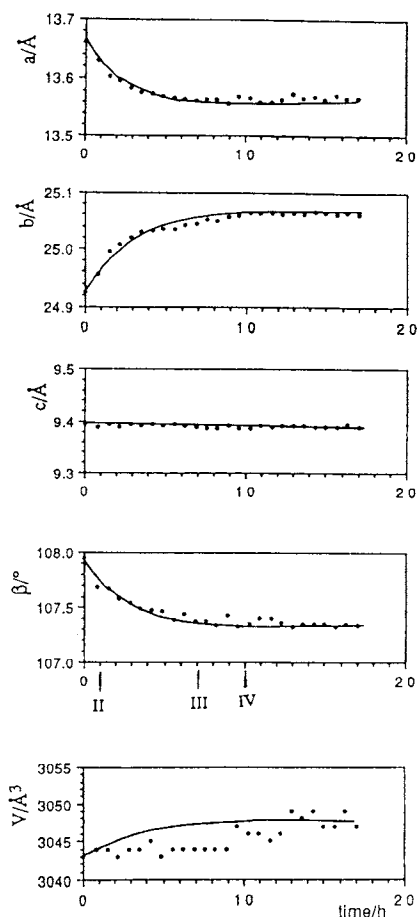


Fig. 22 Change of cell dimensions of 17 on exposure to visible light.

と思われるが、反応途中の構造を解析するためには、反応前の構造と反応後の構造が混在する disorder 構造になるので、逆にもっと精度の良いデータが必要なのである。

この迅速X線回折装置を使って、Fig. 22のI, II, III, IVの4段階でデータを収集して構造を解析した。第I段階と第IV段階の結晶構造をFig. 23に示す。反応前には結晶中に独立にA, B 2分子存在する。この2分子はキラルなビス(メトキシカルボニル)エチル基の部分を除いて対称心の関係にある。光照射によってB分子のビス(メトキシカルボ

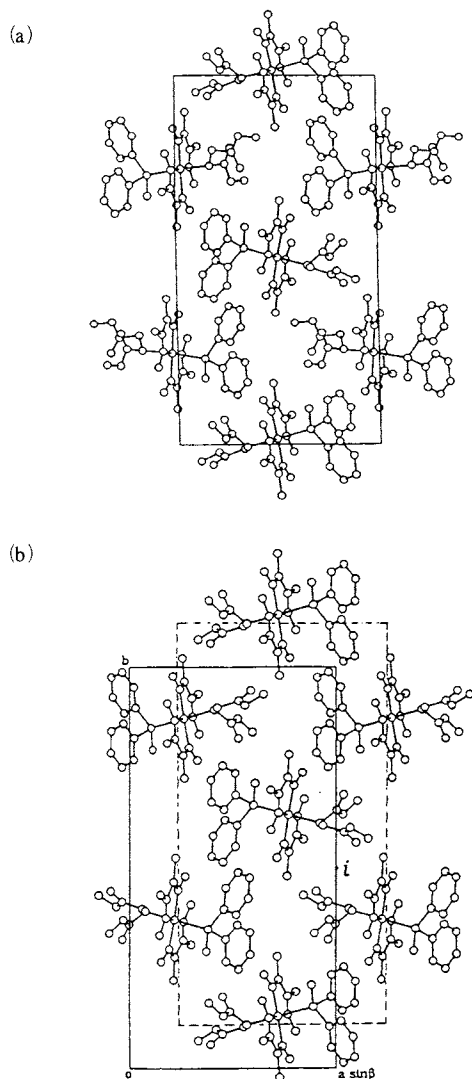


Fig. 23 Crystal structure of 17 (a) before irradiation (stage I) and (b) after irradiation (stage IV).

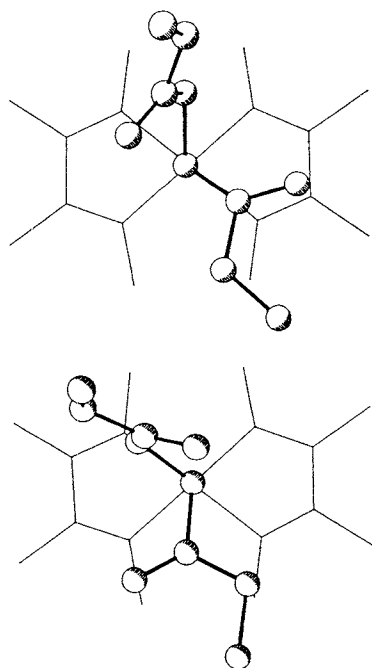


Fig. 24 Conformational and configuration change of the bis (dimethoxycarbonyl) ethyl group of B molecule from stage I to IV.

ニル) エチル基だけが全部反転するので, A, B 2分子の間の擬対称心が結晶学的な対称心になり, ラセミ結晶に変化している。なぜB分子のビス(メトキシカルボニル)エチル基だけが反転するかという理由は反応空間の大きさで説明できる。A分子とB分子のビス(メトキシカルボニル)エチル基の反応空間の大きさはそれぞれ47.4 Åと55.0 Åであり, B分子のビス(メトキシカルボニル)エチル基の方がかなり大きく, A分子のビス(メトキシカルボニル)エチル基の反応空間は小さくて反転できる余裕がないからである。

Fig. 24にB分子のビス(メトキシカルボニル)エチル基の立体配置の反転前後の構造を示している。コバロキシム平面にほぼ垂直なコンホメーションのメトキシカルボニル基は約50°回転し, 同時に, コバロキシム平面にほぼ平行なコンホメーションのメトキシカルボニル基が反転している。このような大きな変化をするにはなにか有利な反転の機構がないと結晶格子を保つことは不可能だと考えられる。そのためには変化の途中の段階の構造を知る必要がある。**Fig. 22**の第II, III段階の構造を解析した。A分子の構造やB分子のビス(メトキシカルボニル)エチル基以外の構造は第I, IV段階の構造とほぼ同じである。B分子のビス

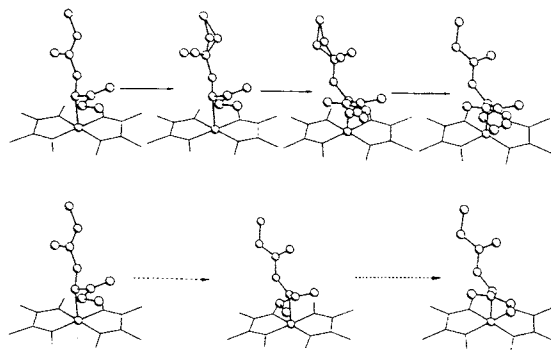


Fig. 25 Inversion process of the B bis (dimethylcarbonyl) ethyl group.

(メトキシカルボニル)エチル基だけが大きく変化し, 元の構造と新たに変化した構造とのdisorder構造となっている。

Fig. 25にB分子の変化する様子を示している。第II段階では, 垂直なコンホメーションのメトキシカルボニル基が回転を始めてdisorder構造を示している。ただしこのときはまだ平行なコンホメーションの反転は起こっていない。第III段階になると, 垂直なコンホメーションのメトキシカルボニル基はほぼ回転を終わっている。そして平行なコンホメーションのメトキシカルボニル基が反転を始めている。このことからビス(メトキシカルボニル)エチル基は最初に垂直のコンホメーションのメトキシカルボニル基が回転を始め, その次に平行なコンホメーションのメトキシカルボニル基の反転が起こることが明らかである。このような2段階の変化が起こるために反転に伴う原子の動きは小さくなるために結晶格子が保たれるのであろう。このように結晶相反応では反応途中の準安定な状態を見ることもできるのである。

7. おわりに

これまでの説明で結晶の中の分子は決して動きのない静止したものではなく, かなり動くものであることが理解していただけたと思う。とくに光照射で分子が活性になったときは, 分子の熱運動と運動してかなり大きな動きをすることができる。しかしその動きはランダムではなく, 反応空間の大きさや形で反応が説明されることから, 周囲との立体的な反発の強さに応じて動きが規制されていることは明かである。したがってこの動きを追跡すれば, 周囲との相互作用を定量的に求めることができるようになり, またそのようにして得られた相互作用の知見を利用すれば, 種々の条件下での固体内の分子運動を予測することもまた可能になると思われる。

文 献

- 1) P. Liebermann, *Chem. Ber.* **22**, 124, 782 (1889) .
- 2) M. D. Cohen and G. M. J. Schmidt, *J. Chem. Soc.* **1964**, 1996.
- 3) W. A. Appel, T. J. Greenhough, J. R. Scheffer, J. Trotter and L. Walsh, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 1158, 1160 (1980) .
- 4) G. Wegner, *Z. Naturforsch.* **24b**, 824 (1969) .
- 5) V. Enkelmann, R. J. Ieyrer, G. Schleier and G. Wegner, *J. Mater. Sci.* **15**, 168 (1980) .
- 6) M. Hasegawa, *Chem. Rev.* **83**, 507 (1983) .
- 7) Y. Ohashi and Y. Sasada, *Nature* **267**, 142 (1977) .
- 8) Y. Ohashi, K. Yanagi, T. Kurihara, Y. Sasada and Y. Ohgo, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 5805 (1981) .
- 9) Y. Ohashi, K. Yanagi, T. Kurihara, Y. Sasada and Y. Ohgo, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 6353 (1982) .
- 10) Y. Ohgo, H. Wada, C. Ohtera, M. Ikarashi, S. Baba and S. Takeuchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **64**, 2656 (1991) .
- 11) Y. Ohashi, A. Uchida, Y. Ohashi and Y. Ohgo, *Acta Cryst.* **B39**, 54 (1983) .
- 12) Y. Ohashi, *Acc. Chem. Res.* **21**, 268 (1988) .
- 13) Y. Takenaka, Y. Kojima, Y. Ohashi and Y. Ohgo, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **219**, 153 (1992) .
- 14) Y. T. Osano, A. Uchida and Y. Ohashi, *Nature* **352**, 510 (1991) .
- 15) Y. Ohashi, T. Nemoto and Y. Takenaka, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **242**, 103 (1994) .
- 16) Y. Ohgo and S. Takeuchi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 21.
- 17) A. Sekine, H. Tatsuki and Y. Ohashi, *J. Am. Chem. Soc.*, in press.
- 18) 関根あき子, 日本結晶学会誌 **37**, 54 (1995) .
- 19) A. Uchida, Y. Sasada and Y. Ohashi, *Acta Cryst.* **B44**, 249 (1988) .
- 20) A. Sekine, H. Tatsuki and Y. Ohashi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **242**, 109 (1994) .
- 21) Y. Ohashi, Y. Sakai, A. Sekine, Y. Arai, Y. Ohgo, N. Kamiya and H. Iwasaki: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **68**, 2517 (1995) .

要 旨

最近、多くの固体反応が結晶格子を保って進行することが見つけられている。これらの反応は結晶相反応と呼ばれ、反応途中の構造変化がX線結晶解析で観測できる特徴がある。これらの反応のうち、キラルなアルキル基の光ラセミ化反応とアルキル基の β - α 光異性化反応が広範に研究された。反応の途中で生じる中間体の構造の解析をしたり、反応する置換基の周りの反応空間の考え方を適用すると、定性的だけではなく定量的にも反応機構を明らかにすることができる。

国際会議のお知らせ

11th International Congress on Thermal Analysis and Calorimetry

Univ. of Pennsylvania/Drexel Univ., Philadelphia, PA, U.S.A., August 12-16, 1996

PROPOSED SYMPOSIA (with Chairman) : The Current State of Calorimetry: I.Wadsö Sweden, P.Davies and A.Smith, USA Archeology: H.Wiedemann, Switz., D.Dollimore, USA Interfaces: M.Leskela, Finland Adsorption: J.Rouquerol, France, M.Jaroniec, USA Catalysis: G.Hakvort, Netherlands Inorganics and Ceramics: R.Speyer, USA Environment: M.Odylha, UK Fossil Fuels/Energy: S.Warne, Australia, C.Earnest, USA Hazards: L.Whiting, USA Pyrotechnics and Explosives: M.Brown, South Africa, J.Oxley, USA Processing of Thermoplastics: R.Chartoff, USA Thermosetting Polymers: R.Prime, USA Polymer Blends and

Block Co-polymers: A.Hale, H.Bair, USA Life Science: A.Cesaro, Italy, R.Kemp, UK Pharmaceuticals: D.Giron, Switzerland Food: A.Raemy, Switzerland, D.Reid, USA Theory and Instrumentation: W.Hemming, Germany General Papers: P.Gallagher, T.Chalmers, Program vice-chair, USA WORKSHOPS (with Chairmen) : Kinetics: J.Flynn, USA Controlled Rate Thermal Analysis: J.Rouquerol, France Calorimetry: G.Della Gatta, Italy Geosciences: W.Smykatz-Kloss, Germany Environment: V.Balek, Czech Republic Standardization: M.Richardson, UK New Materials: J.Sestak, Czech Republic Dynamic DSC: M.Reading, UK Polymers: J.Saferis, USA Plenary Speakers: A.Kettrup, Germany, V.Mathot, Netherlands, R.Kemp, UK, M.Todoki, Japan, E.Mendelovici, Venezuela

The ICTAC-TA Instruments, NATAS-Mettler, and GEF-TA-Netzsch Award Lectures will also be presented.