



# 放射光 X 線を用いた大環状芳香族分子の単結晶構造解析

佐藤宗太

東京大学大学院理学系研究科化学専攻; JST, ERATO ERATO 磯部縮退 π 集積プロジェクト

キーワード：X 線回折, 単結晶 X 線構造解析, 有機結晶, 大環状芳香族分子

## 1. 背景と研究目的

本研究課題では、磯部 ERATO プロジェクトにおいて新規に合成した大環状構造をもつ芳香族炭化水素分子の単結晶試料に対して、放射光 X 線を用いた単結晶構造解析をめざした。類似の化合物の単結晶 X 線構造解析を、これまでに数多く達成してきており、比較的小さな分子であれば実験室に備えた回折計で構造解析ができています。それでも、炭素と水素という軽元素だけからなる分子であるために、回折点の強度は弱く、Cu の回転対陰極および Pilatus P200K PAD 検出器を備えた、高輝度な線源かつ高感度な検出器の利用が必須であることがわかってきている。炭素数が数十を超えるような大きな分子の場合、ディスオーダーが生じやすく、格子長が長くなるために、もはや実験室に設置された回折計では満足なデータが得られない。そのような結晶試料に対しては、放射光 X 線の利用が適切な解決策であり、BL2S1 で測定した成果も含め<sup>1</sup>、巨大な大環状分子に対しても多くの構造解析を達成してきている。

今回、新しい大環状芳香族分子の合成を達成し、単離精製の後に、各種分光法による構造決定を完了している。この分子の結晶化を検討したところ、2 種類の有機溶媒からの蒸気拡散法による結晶化によって  $0.1 \times 0.02 \times 0.01 \text{ mm}^3$  程度の大きさの無色透明な柱状結晶が得られた。炭素数が百数十を上回り、立体的で中央部に空孔を有する大環状構造をもつ分子であるために、環状分子の内外の空隙に溶媒分子がディスオーダーして入りやすいと予想され、放射光 X 線の利用が必須であった。

## 2. 実験内容

実験はビームラインに備えられた標準的な装置構成で行い、有機結晶の構造解析データに必要とされる  $0.83 \text{ \AA}$  に到達する高分解能なデータを得るために、 $0.75 \text{ \AA}$  程度の波長を用いた。最初に、クライオ凍結する際に用いるクライオプロテクタントを数種類スクリーニングし、最適なマウント条件を決定した後に本測定を行った。1 度の振動角で  $360$  度分のデータを得た。ビームラインで測定中に、ビームラインに備えられた解析用 PC 上で `xdsgui` ソフトウェアを用いて積分・スケール解析を同時に実施し、1 つのデータセットではコンプリートネス値が足りないことを確認した。そのため、結晶の方位を変更し、2 つのデータセットをマージして解析したところ、十分なコンプリートネス値に達した。また、結晶化条件によって、 $100\text{K}$  でのクライオ凍結により結晶性が損なわれる結晶試料があり、キャピラリーに結晶化溶媒とともに封入して室温で測定した。測定時間の関係上、クライオノズルの位置を変更する時間が無かったため、短いキャピラリーに封入し、ノズルとの干渉を避けて測定を行った。

## 3. 結果および考察

ビームラインにてスケールした結果をもとに、持参したノート PC にて予備的な構造解析を行い、初期位相が解けることを確認した。さらに実験室にて構造解析を進め、原著論文に発表するレベルで問題のない高い質のデータが取得できたことを確認した。今後、解析を完了して論文投稿へと進める。

## 4. 参考文献

1. "Pentagon-Embedded Cycloarylene Molecules with Cylindrical Shapes" S. Hitosugi, S. Sato, T. Matsuno, T. Koretsune, R. Arita, and H. Isobe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, in press. [10.1002/anie.201704676]