



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; JST, ERATO 磯部縮退 II 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¹、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、新しく大環状芳香族分子を連ねて合成した巨大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、有機溶媒の溶液に貧溶媒を蒸気拡散による結晶化によって $0.2 \times 0.1 \times 0.05 \text{ mm}^3$ 程度の大きさのやや黄色みがかかった透明なブロック状結晶が得られた。炭素数が百数十にのぼり、立体的で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 \AA に到達する高分解能なデータを得るために、 0.75 \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トを数種類スクリーニングし、 95 K でのフラッシュクーリングによる最適なクライオマウント条件を決定した後に、最も高分解能なデータを与えた結晶化バッチから取り出した結晶試料に対して本測定を行った。1 度の振動角で 360 度分のデータを得た。一枚の画像あたり 20 秒露光を行うことで、 $0.9 \sim 1.0 \text{ \AA}$ 程度の分解能に到達するデータを得ることが出来た。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・スケーリング解析を同時に実施し、*monoclinic* の晶系であり、十分に高いコンプリートネス値が得られたことを確認した。

3. 結果および考察

ビームラインにてスケーリングした結果をもとに、持参したノート PC にて予備的な構造解析を行い、*SHELXD* ソフトウェアを使うと初期位相が解けることを確認した。さらに構造解析を進め、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、ディスオーダーした溶媒分子もモデル化するなど、解析を完了させて、論文投稿へととりまとめる。

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**, *56*, 9106-9110.