



# 放射光 X 線によるナノ空間を持つ大環状金属錯体の単結晶構造解析

河野 慎一郎  
名古屋大学 大学院理学研究科

キーワード：単結晶 X 線構造解析，大環状金属錯体，有機結晶

## 1. 背景と研究目的

ナノメートルサイズの三次元的な空間を化学的に精密合成することで、取り込んだ分子の立体選択的な化学反応や特異的な吸着、配列化などが期待される。我々は、大環状化合物や大環状金属錯体を構成部位として分子レベルの空間を構築し、流動性や相転移性を示す液体や液晶の中にナノ空間を創り出すことを目的として研究を行っている。その一つとして、円盤状分子が一次元にスタックして形成するカラムナール液晶に着目し、円盤状化合物の代わりに巨大な大環状化合物を一次元に集積させたカラムナール液晶の構築に成功した<sup>[1], [2]</sup>。また、金属イオンの配位構造を利用することで、大環状化合物を高次元に集積させて形成した、三次元的なナノ空間をもつかご状超分子錯体の構築にも成功した<sup>[3]</sup>。本研究では、大環状金属錯体を分子間相互作用で連結した超分子構造の内部のナノ空間について原子レベルの構造解析を行うために、放射光を用いた単結晶構造解析のための実験を行った。これまでの研究において、単結晶構造中の超分子構造が大きくなるにつれ、実験室レベルの単結晶 X 線構造解析用装置では、広角側のピーク数が少なく結晶構造解析は不完全な結果しか得られなかった。しかし、SPring-8 等での高輝度の放射光を用いることで解析が飛躍的に進み、最終的に超分子構造中の全ての原子をアサインできるほどの単結晶構造解析を行うことに成功した。この巨大なナノ空間を持つ超分子錯体には、放射光による測定が極めて有効であることがわかった。ビームラインとしても、微小結晶を測定するためには、集光された高エネルギー X 線ビームと CCD カメラを組み合わせたシステムを持つ、あいちシンクロトロン光センター(BL2S1)での単結晶回折実験が必要不可欠である。

## 2. 実験内容

本研究では、ビームライン BL2S1 の波長を 0.75 Å に設定し、CCD 検出器を用いて測定温度 95 K にて回折実験を行った。振動角を 0.5 度とし、 $\omega$  角を 0 から 180 度分のデータを数セット測定した。この際、コンプリートネスの向上のために、ビームラインのゴニオメータに取り付けた、手動で銅軸を可変できる治具を利用して複数回データを取得し、データ解析ソフト XDS 上で得られたデータを合算させた。

## 3. 結果および考察

二種類の有機溶媒を用いた蒸気拡散法による結晶化により、 $0.4 \times 0.4 \times 0.5 \text{ mm}^3$  の赤色ブロック状結晶に対して、10 秒露光後 0.85 Å 程度の分解能を持つ回折ピークを持つデータを得た。その結果、予備実験として得られていた結晶格子 (orthorhombic,  $a = 48.77 \text{ Å}$ ,  $b = 49.29 \text{ Å}$ ,  $c = 25.09 \text{ Å}$ ) と合致した単結晶構造解析を行うことができた。現在精密化を行っている途中であるが、実験室で得られたデータでは実現できなかった全ての原子位置が特定できている。引き続き解析を続けており、ナノ空間の詳細な構造の解明や、内部に取り込まれた溶媒分子の特異性などに着目して評価する予定である。

## 4. 参考文献

1. S. Kawano, Y. Ishida, K. Tanaka, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 2295.
2. S. Kawano, T. Hamazaki, A. Suzuki, K. Kurahashi, K. Tanaka, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 15674.
3. S. Kawano, T. Fukushima, K. Tanaka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 14827.