



ナノ空間を持つ大環状超分子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

サイズや化学的性質が厳密に定義できるナノ空間を創り上げることで、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創り出すことを目的として研究してきた。本研究を遂行する上で大環状化合物を高効率に合成する方法は極めて重要である。その方法論の中で、大環状化合物を形成する有機配位子の角度方向や金属イオンの配位構造を巧みに設計することで、溶液中で孤立したナノ空間をもつ大環状化合物を自己組織化によって構築する方法が挙げられる。我々のグループは、このような自己組織化を利用して液晶性の大環状金属錯体を合成したことを報告した¹⁻³⁾。さらに、9,10-ジフェニルアントラセン構造をもつβ-ジケトナト型配位子を合成している。この配位子と2価の金属イオンとの自己組織化により大環状化合物を高収率で合成し、サーモトロピックなカラムナー液晶を形成する大環状金属錯体を得た⁴⁾。本研究では、大環状金属錯体を一次元に会合させて形成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う。これまで、実験室レベルの単結晶 X 線構造解析用装置で解析を行ってきたが、広角側のピーク数が少なく結晶構造解析は不完全なものであった。しかし、これまでの研究で、SPring-8 等での高輝度の放射光を用いた実験により飛躍的に解析が進み、最終的に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測定が大変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 ω 角を 0 から 180 度分のデータを数セット測定した。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調製した $0.05 \times 0.05 \times 0.12 \text{ mm}^3$ の黄色のブロック状結晶に対して、20 秒露光した回折データを得た。その結果、三斜晶系の単位格子 ($a = 12.71 \text{ Å}$, $b = 35.72 \text{ Å}$, $c = 36.27 \text{ Å}$, $\alpha = 115^\circ$, $\beta = 89.9^\circ$, $\gamma = 93.3^\circ$) をもつ単結晶構造の構造解析を行うことができた。現在、ナノ空間をもつ大環状金属錯体の分子骨格を明確に確認することができており、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, H. Inada, K. Tanaka, *Chem. Lett.* **2016**, *45*, 1105.
4. S. Kawano, T. Murai, T. Harada, K. Tanaka, *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 3913.