



AichiSR

中空芳香族有機分子の単結晶 X 線構造解析

佐藤 宗太¹

1 東北大学原子分子材料科学高等研究機構 (WPI-AIMR)・大学院理学研究科化学専攻; JST, ERATO
ERATO 磯部縮退 π 集積プロジェクト

1. 背景と研究目的

筆者が所属する磯部研究室および JST, ERATO ERATO 磯部縮退 π 集積プロジェクトでは、新しい構造を有する縮退 π 集積分子の合成に取り組んできており、複数個の芳香族分子の単位ユニットを環状に連結する合成法により大環状芳香族分子をうみだしてきている。独自に開発してきた合成・生成物単離手法によって、独特な構造を持つ芳香族分子に対して、その動的な分子運動も含めた構造的特徴を明らかにすることができているだけでなく、有機発光デバイス (OLED) や Li 電池における機能発現も達成してきている[1,2]。今回、新しい構造の大環状芳香族分子の合成を完了し、その単結晶試料の調製条件の最適化に成功したことから、放射光 X 線を用いた単結晶回折実験を行い、分子の構造決定を行うことを目的とした。なお、これまでの関連化合物に対する検討結果から、中央部に「孔」を有する大環状芳香族分子の単結晶は、ディスオーダーした溶媒分子を孔の中に含むために結晶が潮解して脆く、また、軽元素だけから構成されるために、高分解能な回折データを S/N 良く得ることが難しいことがわかっている。そのため、高輝度な X 線源と大面積かつ高感度な検出器を有し、迅速な試料スクリーニングができる放射光ビームラインの利用が必須であった[3-8]。

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、高分解能なデータを得るために、0.74984 Å の波長を用い、ADSC Q315r 検出器を用いた。結晶中に含まれる溶媒の脱離による潮解を避けるため、クライオプロテクトントをスクリーニングし、クライオ凍結下にて測定を行った。

3. 結果および考察

新規構造をもつ大環状芳香族分子に対して、単結晶 X 線回折データを得た。環状分子の中央の孔に、激しくディスオーダーした溶媒分子をモデル化することができ、さらに、これらの溶媒分子に由来する電子密度を SQUEEZE 法によって除くことで、さらなる精密化ができた。その結果、分子設計した通りの構造が明瞭に明らかになった。今後、結合長や角度の詳細な解析により、構造に関する理解を深め、原著論文や学会発表の形で成果発表を行う。

4. 参考文献

1. J. Y. Xue, T. Izumi, A. Yoshii, K. Ikemoto, T. Koretsune, R. Akashi, R. Arita, H. Taka, H. Kita, S. Sato, and H. Isobe, *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 896-904.
2. S. Sato, A. Unemoto, T. Ikeda, S. Orimo, and H. Isobe, *Small* **2016**, *12*, 3381-3387.
3. T. Matsuno, S. Sato, A. Yokoyama, S. Kamata, and H. Isobe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 15339-15343.
4. P. Sarkar, Z. Sun, T. Tokuhira, M. Kotani, S. Sato, and H. Isobe, *ACS Cent. Sci.* **2016**, *2*, 740-747.
5. Z. Sun, T. Suenaga, P. Sarkar, S. Sato, M. Kotani, and H. Isobe, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2016**, *113*, 8109-8114.
6. Z. Sun, P. Sarkar, T. Suenaga, S. Sato, and H. Isobe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 12800-12804.
7. T. Matsuno, S. Sato, R. Iizuka, and H. Isobe, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 909-916.
8. S. Sato, T. Yamasaki, and H. Isobe, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2014**, *111*, 8374-8379.