

反芳香族分子ノルコロールの XAFS による局所構造解析

Local structure analysis of antiaromatic norcorroles by X-ray absorption spectroscopy

Si-Yu Liu¹, 岸田夏月², Jinseok Kim³, 福井識人¹, 春木理恵⁴, 丹羽尉博⁴, 熊井玲児⁴, Dongho Kim,^{3,*} 吉沢道人^{2,*}, 忍久保洋^{1,*}¹名古屋大学大学院工学研究科有機・高分子化学専攻, 〒464-8603 愛知県名古屋市千種区不老町²東京工業大学科学技術創成研究院化学生命科学研究所, 〒226-8503 横浜市緑区長津田町 4259 R1-28³Spectroscopy Laboratory for Functional π -Electronic Systems and Department of Chemistry, Yonsei University, Seoul 03722, Korea⁴高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所, 〒305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1Si-Yu Liu¹, Natsuki Kishida², Jinseok Kim³, Norihito Fukui¹, Rie Haruki⁴, Yasuhiro Niwa⁴, Reiji Kumai⁴, Dongho Kim,^{3,*} Michito Yoshizawa^{2,*} and Hiroshi Shinokubo^{1,*}¹Department of Molecular and Macromolecular Chemistry, Graduate School of Engineering, Nagoya University, Nagoya, Aichi 464-8603, Japan²Laboratory for Chemistry and Life Science, Institute of Innovative Research, Tokyo Institute of Technology, Yokohama 226-8503, Japan³Spectroscopy Laboratory for Functional π -Electronic Systems and Department of Chemistry, Yonsei University, Seoul 03722, Korea⁴Photon Factory, Institute of Materials Structure Science, High Energy Accelerator Research Organization (KEK), Tsukuba 305-0801, Japan

1 はじめに

我々の研究グループでは、反芳香族分子を積層させた際に発現する芳香族性について研究を行っている。これまでに、共有結合によって 2 つの反芳香族分子であるノルコロールを二分子 3.0 Å 程度の距離で近接させて積層させると、確かに芳香族性が現れることを確かめている (図 1) [1-3]。しかし、共有結合によって連結した分子は合成に手間を必要とし、さらなる研究展開を妨げていた。

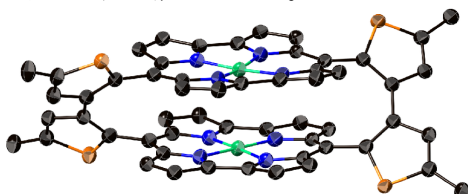


図 1 : 近接積層したノルコロール二量体

そこで、簡便に反芳香族分子の積層状態を実現する手法として、両親媒性分子からなるミセル内に反芳香族分子を取り込むことを目論んだ (図 2) [4]。すなわち、反芳香族分子どうしの相互作用によって、ミセル内で積層状態を取らせることを狙った (図 3)。本研究により、ミセル内で反芳香族分子どうしが自発的に積層状態を取れることを証明できれば、反芳香族分子間に働く相互作用について情報を得る

ことができ、芳香族・反芳香族の化学にとって基礎学的に意義あるデータが得られると期待される。

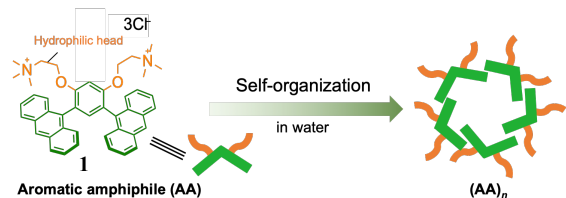


図 2 : 両親媒性分子によるミセルの生成

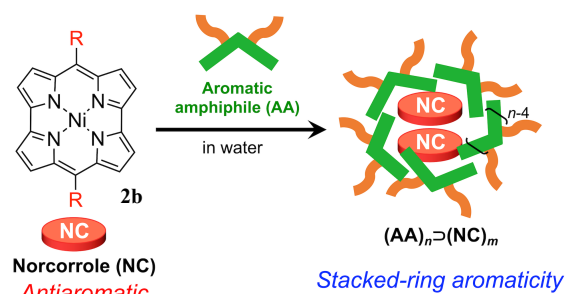


図 3 : ノルコロールの構造とミセル中への包摂

2 実験

両親媒性分子 **1** とジフェニルノルコロール **2b** (R = phenyl) を混合し、室温で水に溶解させた。**1** の濃度が 1.0 mM となるようにサンプルを調製した。不溶物を遠心分離によって取り除いた。得られた水溶液

の紫外可視近赤外吸収スペクトルを測定した。その結果、近赤外領域に新たな吸収帯が 870 nm 付近に出現した (図 4、青線)。これは、積層したノルコロールに特徴的な吸収帯であることから、ミセル内ではノルコロールが積層していると結論付けた。一方、ジクロロメタン中では、**2b** は積層構造を取らないことがわかった (図 4、黒線)。さらに、ミセルに内包されたノルコロールの過渡吸収スペクトルを測定したところ、共有結合でノルコロールの連結させた積層ノルコロール二量体とよく一致するスペクトルを与えた。このことから、ミセル中でノルコロールが積層構造を取っていることが強く示唆された。

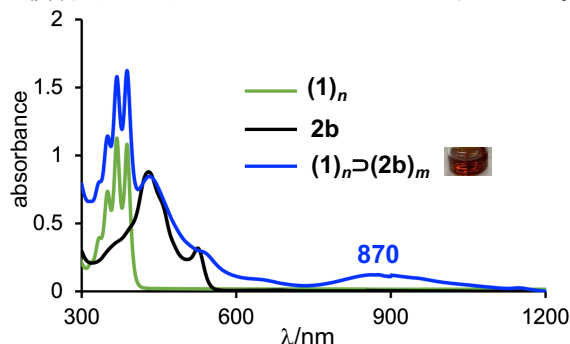


図 4 : ミセル中でのノルコロールの積層構造の観測

ミセル中で内包されたノルコロールの構造に関する情報を得るため、PF BL-8 で X 線散乱測定を行なったが、有意なデータは得られなかった。測定対象はニッケル以外にも周辺のノルコロール配位子および多数の両親媒性分子を含んでおり、ニッケルの濃度は低く、X 線散乱で観測するには十分ではなかったためと考えられる。

そこで、ニッケルの感度が高い XAFS 測定によりニッケル原子間の距離に関する情報を得ることを試みた。測定は BL-12C で行った。サンプルとしては両親媒性分子 **1** とジフェニルノルコロール **2b** (R = phenyl) を水に溶解させたものとそれをフリーズドライにより脱水したのを用意した。また、対照サンプルとして非積層構造を取ることがわかっているジメシチルノルコロール **2a** (R = mesityl) を **1** からなるミセルに包摂させたものも用意した。これら 3 つのサンプルの XAFS 測定を行った結果、それぞれについてニッケルに配位した窒素に由来するピークが観測された (図 5)。

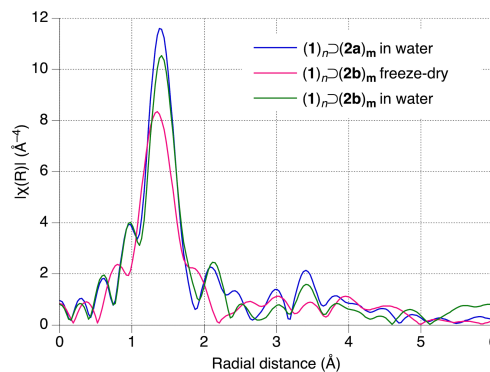


図 5 : ノルコロールを包摂したミセルの XAFS 測定

3 結果および考察

紫外可視近赤外吸収スペクトルおよび過渡吸収スペクトルから、水中で形成されたミセルにノルコロールが包摂され、近接した積層構造を取っていることが明らかになった。XAFS 測定では、ニッケルに配位した窒素に由来するピークが観測された一方で、近接した 2 つのニッケルに由来するピークは観測できなかった。これは、水中におけるミセルの構造が分散をもったものであり、ミセル中のノルコロールの積層構造にもゆらぎがあることによるものと考察している。

4 まとめ

BL-12C における XAFS 測定によってミセル中におけるノルコロールの積層構造に関する決定的な情報は得られなかった。しかし、他のスペクトル測定の結果と併せて考察することで、ノルコロールの積層構造に関する貴重な知見が得られた。

参考文献

- [1] R. Nozawa, H. Tanaka, W.-Y. Cha, Y. Hong, I. Hisaki, S. Shimizu, J.-Y. Shin, T. Kowalczyk, S. Irle, D. Kim, H. Shinokubo, *Nat. Commun.* **7**, 13620 (2016).
- [2] R. Nozawa, J. Kim, J. Oh, A. Lamping, Y. Wang, S. Shimizu, I. Hisaki, T. Kowalczyk, H. Fliegl, D. Kim, H. Shinokubo, *Nat. Commun.* **10**, 3576 (2019).
- [3] H. Kawashima, S. Ukai, R. Nozawa, N. Fukui, G. Fitzsimmons, T. Kowalczyk, H. Fliegl, H. Shinokubo, *J. Am. Chem. Soc.* **143**, 10676 (2021).
- [4] K. Kondo, A. Suzuki, M. Akita, M. Yoshizawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **52**, 2308 (2013).

成果

1. 論文発表 Realization of Stacked-Ring Aromaticity in a Water-Soluble Micellar Capsule, S. Liu, N. Kishida, J. Kim, N. Fukui, R. Haruki, Y. Niwa, R. Kumai, D. Kim, M. Yoshizawa, H. Shinokubo, *J. Am. Chem. Soc.* **145**, 2135-2141 (2023).

* hshino@chembio.nagoya-u.ac.jp