

11月27日(金)フラッシュトークⅠ (13:00~14:50)

13:00~14:40 フラッシュトーク (B会場)

12:45~13:00 接続テスト

13:00~13:40 座長：大津 博義 (東京工業大学)

- FB-I-01 * 多孔性配位高分子CID-35の段階的なアセチレン吸着機構に関する構造研究
○渡部友瑛・芦谷拓嵩・河口彰吾・大竹研一・細野暢彦・Christophe Lavenn・北川進・石橋広記・久保田佳基
(大阪府大院理・JASRI・京大iCeMS・東大院新領域・Air Liquide)
- FB-I-02 * 非平面 π 共役分子ジベンゾ[g,p]クリセンのかみ合い積層による水素結合性有機フレームワークの構築
○鈴木悠斗・藤内謙光・佐伯昭紀・久木一郎 (阪大院基工・阪大院工)
- FB-I-03 * ピリミジル基を導入したインダンジオン二量体の結晶構造と性質
○西村美生・焼山佑美・櫻井英博 (大阪大院工)
- FB-I-04 テトラオキサカリックス[4]アレーン誘導体の結晶構造とガス吸着
○石田裕己・戸次恵里奈・鎌田一輝・野村幹弘・堀 顕子 (芝浦工大院理工)

13:50~14:00 接続テスト

14:00~14:40 座長：高石 慎也 (東北大学)

- FB-I-06 * トレオニン誘導体シッフ塩基銅(II)錯体の結晶構造とHirshfeld表面解析
○勝海菜月・Sayantan Pradhan・原口知之・秋津貴城
(東理大理・Saha Institute of Nuclear Physics)
- FB-I-07 * フッ素化安息香酸及びテレフタル酸を用いた新規金属錯体の結晶構造
○實方友輝・山田稔・小林大巡・堀顕子 (芝浦工大工)
- FB-I-08 * フッ素置換二核金属錯体のアルコールクラスター形成に及ぼす構造及び電子的影響
○羽深佑亮・堀顕子 (芝浦工大院理工)
- FB-I-09 * フッ素置換銅錯体を用いた芳香族分子の共結晶化と分子間相互作用の解明
○小林 大巡・生村 義徳・前原爽太・野村幹弘・堀 顕子 (芝浦工大院理工)

多孔性配位高分子 CID-35 の段階的な
アセチレン吸着機構に関する構造研究

○渡部友瑛¹、芦谷拓嵩¹、河口彰吾²、大竹研一³、
細野暢彦^{3,4}、Christophe Lavenn^{3,5}、北川進³、石橋広記¹、久保田佳基¹
(¹大阪府大院理、²JASRI、³京大 iCeMS、⁴東大院新領域、⁵Air Liquide)

新規合成された多孔性配位高分子 CID-35 [Zn(pyda)(dpe)]_n(pyda=3,5-pyradinedicarboxylate acid, dpe=1,2-di(4-pyridyl)ethylene) は Interdigitate 型の骨格構造を持ち、優れた C₂H₂ 吸着能を持つ。C₂H₄ が Type-I の吸着等温線を示すのに対して、C₂H₂ は多段の吸着等温線を示し、その吸着状態には興味を持たれる。本研究では、CID-35 の段階的な吸着機構を解明するために C₂H₂ 吸着状態の粉末結晶構造解析を行った。粉末回折データは SPring-8 BL02B2 の Debye-Scherrer 回折計とガス導入システムを用いて、吸着等温線の各ステップに対応する吸着量でその場測定を行った。粉末結晶構造解析は、MEM/Rietveld 法を用いて吸着分子の位置を推定し、得られた初期構造モデルから Rietveld 解析により構造精密化を行った。

図 1 に示すように C₂H₂ 5 分子吸着状態の Rietveld 解析では十分良いフィッティング結果が得られた。結晶学

的に独立な 3 種類の C₂H₂ 分子のうち 2 つは pyda 分子と dpe ピラーに囲まれた細孔の中央に位置し、残りの 1 つは dpe ピラーに挟まれた空間にあることが分かった。

発表では 3 分子吸着状態の結果と比較し、骨格構造と C₂H₂ 分子の吸着状態の変化について議論する。

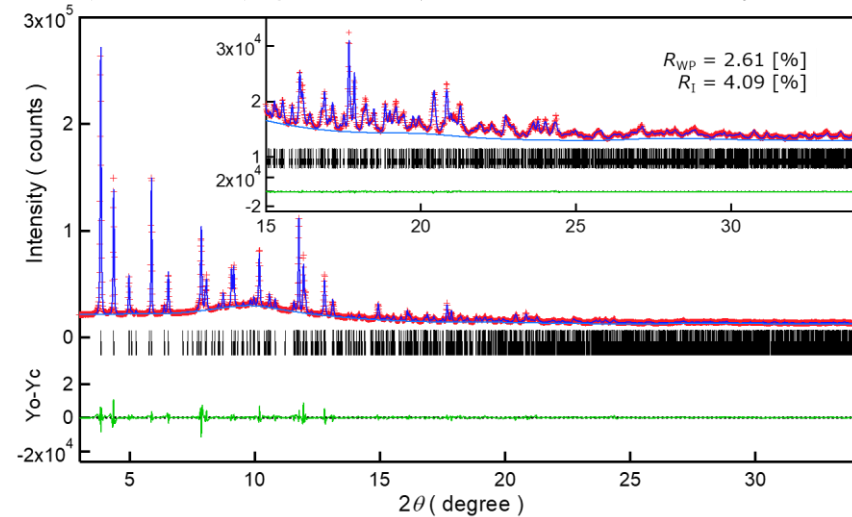


図 1 . C₂H₂ 5 分子吸着状態の Rietveld 解析結果

非平面 π 共役分子ジベンゾ[g,p]クリセンのかみ合い積層による
水素結合性有機フレームワークの構築

○鈴木 悠斗、藤内 謙光、佐伯 昭紀、久木 一郎
(阪大院基工、阪大院工)

水素結合性有機フレームワーク(HOFs)は、可逆的な水素結合で分子を集積させて構築した結晶性多孔質材料の一つである。HOFは高結晶性を示し、構造の再生も可能である点が興味深い。一方、弱い結合で連結しているため永続的多孔性や設計性に課題を有している。

本研究グループでは、ヘキサアザトリフェニレン(HAT)の周囲にカルボキシアリアル基を導入した誘導体を用いて、これまで困難とされた構造剛直性と事前設計性を併せもつ一連のHOFsの構築した¹⁾。この優れた性質はHATの非平面構造がずれずに積層した「かみ合い積層」に起因する。非平面 π 共役分子は近年盛んに研究されており、それらによる多孔質構造の構築が期待される。

本研究では非平面分子ジベンゾ[g,p]クリセン(DBC)のテトラカルボン酸誘導体CP-DBCを合成し結晶化を行った。ゲスト分子として安息香酸メチルを用いると針状結晶CPDBC-1が、テルペン類の3-careneを用いた場合のみ四角錐結晶CPDBC-2が得られた。CPDBC-1は29.1 Å

×15.3 Åの菱形空孔をもつeclipsed型積層構造をとり、CPDBC-2は16.8 Å径の空孔をもつstaggered積層構造をとっていた。後者では分子が90 °C回転して積層している。CPDBC-1についてはバルクでの物性評価を行った。脱ゲストの際には過渡的な空間の収縮が観測されたものの、活性化後はBET比表面積1548 m²g⁻¹の巨大空孔が維持された永続的多孔性HOFであることが明らかとなった。さらに、200 °C以上の熱に対しても構造を維持する剛直性を示した。本発表ではかみ合い積層により得られた構造や物性について述べる。

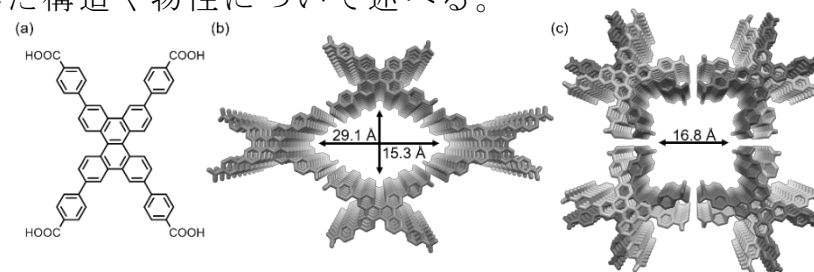


図1. (a)CPDBC分子構造 (b)CPDBC-1のeclipsed型結晶構造 (c)CPDBC-2のstaggered型結晶構造

1) I. Hisaki, Y. Suzuki, E. Gomez, B. Cohen, N. Tohnai, A. Douhal, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, *57*, 12650.

FB-I-03

ピリミジル基を導入したインダンジオン二量体の結晶構造と性質

○西村 美生、焼山 佑美、櫻井 英博

(大阪大院工)

近年、細孔性配位高分子 (MOF) や、共有結合性有機構造体 (COF) など、その構造やゲスト分子の吸脱着に伴う機能を多様にデザインすることのできる多孔性材料に大きな注目が集まっている。一般に分子性結晶はしばしば溶媒を取り込んで結晶化するが、MOF 等とは異なり、溶媒の脱離により結晶性を損なうものがほとんどである。しかしこれらは van der Waals 力をはじめとする弱い分子間相互作用によって構築されることから、分子の吸脱着に伴う分子構造変化に対し秩序構造を保つことが出来れば、熱や光といった外部刺激によって柔軟に構造・機能を変化させるソフトマテリアルのビルディングユニットとしての応用への道が開ける。

これまで我々は、 γ -ピリジルインダンジオン二量体 **1** (図 1) が結晶化溶媒の極性に依りて図 2 に示す OPEN/CLOSE 構造を選択的に与えること、また系中の溶媒分子の吸脱着に伴い、OPEN/CLOSE 構造間で結晶性を保ちながら可逆変化を示すことを見いだした。本研究では骨格分子の極性が与える結晶構造への影響を明らか

にすることを目的に、ピリミジル基を導入した **2** を設計・合成し、その構造と性質について評価した

単結晶 X 線結晶構造解析の結果、**2** は結晶化溶媒の極性にかかわらず **1** と同様の OPEN 構造を与えた。

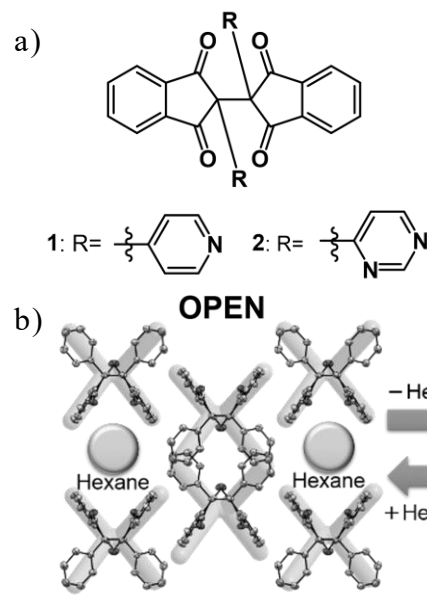


図 1.

a) インダンジオン二量体 **1**, **2** の構造.

b) **1** の OPEN/CLOSE 構造間の変化.

Reference

Y. Yakiyama, T. Fujinaka, M. Nishimura, R Seki, H. Sakurai *Chem. Commun.* **2020**, 56, 9687.

FB-I-04

テトラオキサカリックス[4]アレーン誘導体の結晶構造とガス吸着

○石田裕己、戸次恵里奈、鎌田一輝、野村幹弘、堀 顕子
(芝浦工大院理工)

ホスト分子の設計や分子認識材料の開発において、ゲスト分子に対する親和性や選択性を弱い相互作用で制御する超分子化学的アプローチが注目されている。また、環状分子は、中心の空孔の大きさや内部空間の化学修飾によって取り込まれるゲスト分子を選別し、マクロサイクル効果により安定化させることから様々な機能化が行われている。本研究では、環状分子の中でも構造が単純で化学修飾が容易なテトラオキサカリックス[4]アレーン **1** とその誘導体 **2** (図 1) に着目し、その基本構造の決定とガス吸脱着測定を行った。

化合物 **1** 及び **2** は文献を参考に一段階で調製した¹⁾。どちらも溶媒条件によってブロック状結晶 **I** と柱状結晶 **II** の 2 種類の結晶が得られ、それぞれについて単結晶 X 線構造解析を行ったと

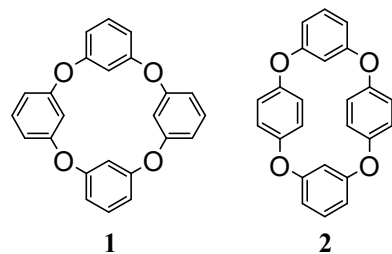


図 1. 化合物 **1** 及び **2** の構造

ころ、多形であることがわかった[**1**は $P-42_1c$ (**I**)と $C2/c$ (**II**)、**2**は $P2_1/c$ (**I**)と $P2_1/n$ (**II**)]. また、**1** のパッキング構造では、**I** と **II** 共に環状分子が共にカラム状に集積しているのに対し、**2** では **I** の環状分子がジグザグ状に、**II** ではカラム状に集積していた(図 2)。また、**1** と **2** の窒素ガスの吸脱着測定を行ったところ、どちらも圧力の上昇に伴い 0.1-0.15 分子を吸着した。脱着時にヒステリシスを示すことから内部に窒素が保持されることが示唆されたため、今後は種々の小分子ガスへの親和性を明らかにする。

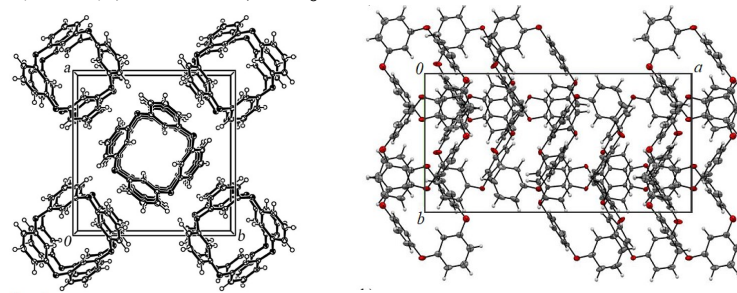


図 2. 化合物 **1**(**II**)及び **2**(**I**)のパッキング構造

1) A. Hori, et. al., *Acta. Cryst.*, 2019, **C75**, 265-270.

トレオニン誘導体シッフ塩基銅(II)錯体の結晶構造と Hirshfeld 表面解析

○勝海菜月¹・Sayantan Pradhan²・原口知之¹・秋津貴城¹
 (¹東理大理, ²Saha Institute of Nuclear Physics)

不均一系光触媒酸化チタンとの光電子移動反応や、六価クロムを還元する均一系光触媒としての機能が見出された、アミノ酸（ペプチド）誘導体シッフ塩基金属錯体[1]について、複合化による人工金属蛋白質創製を目的に結晶構造解析や蛋白質-リガンドのドッキング計算による分子間相互作用の検討を進めている。今回、構造未決定の *L*-トレオニン誘導体シッフ塩基銅(II)錯体の結晶構造解析と、Hirshfeld 表面解析による錯体結晶としての分子間相互作用の考察を行ったので報告する。

既報の合成法を改良しマイクロ波合成装置で反応時間を短縮して、目的錯体 $C_{12}H_{17}NCuO_6$ の単結晶を得た。Bruker APEXII(MoK α)で測定後に、SAINT(SHELXS97, SHELXTL)で構造解析した。Orthorhombic, $P2_1(\#4)$ $Z=4$, $a=7.0700(14)$, $b=11.086(2)$, $c=17.670(4)$ Å, $V=1384.9(5)$ Å³, $R_1=0.0282$, $R_w=0.0969$, $S=1.326$ であった。メタノール・水・三座配位子による歪んだ五配位四角錐型[CuNO₄]配

位構造を取り（図 1）、配位水での水素結合により結晶中で隣接分子と二量体を形成していた。分子間相互作用距離は、フェニル基側が長く、メタノール・配位水側が短く偏っており（図 2）、上述の水素結合が主要な引力的な分子間相互作用であることが裏付けられた。

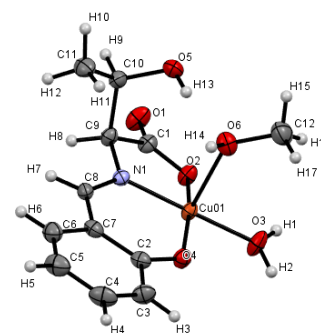


図 1 結晶構造

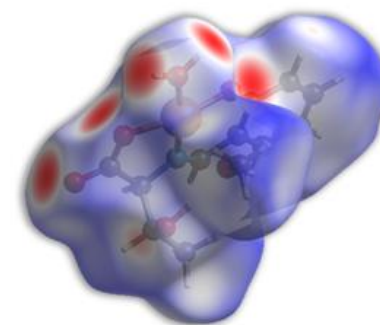


図 2 分子間相互作用距離

[1] R. Nakagame, A. Tsaturyan, T. Haraguchi, Y. Pimonova, T. Lastovina, T. Akitsu, I. Shcherbakov, *Inorg. Chim. Acta* **486**, 221-231 (2019) and references therein.

フッ素化安息香酸及びテレフタル酸を用いた新規金属錯体の結晶構造

○實方友輝、山田 稔、小林大巡、堀 顕子
(芝浦工大工)

ヘキサフルオロベンゼンのような芳香族フッ素化合物は正の四重極モーメント ($+3.2 \times 10^{-39} \text{ C m}^2$) により、ベンゼンや二酸化炭素などの負の四重極モーメントを持つ無極性分子を認識し、特徴的な分子間相互作用を示す。当研究室では、芳香族フッ素置換基を導入したビス(ペンタフルオロベンゾイル)メタン金属錯体の分子性結晶の可逆的なゲスト包接を報告している¹⁾。本研究では、新規金属錯体の合成を目的とし、フッ素化した配位子 **1** 及び **2** (図 1) をピリジン Py やピラジン Pz と共存させた金属錯体の合成を行い、その構造を明らかにすることを計画した。

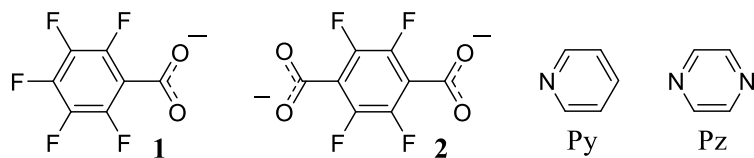


図 1. 配位子 **1**、**2**、Py 及び Pz の分子構造

配位子 **1** と Py を $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ と混合すると亜鉛の二核錯体 **3** が得られた。Py を Pz に変えると溶媒として

用いたメタノールが配位した一次元鎖状金属錯体 **4** が得られた。**2** と Py を用いた場合は、**2** が亜鉛を架橋し、亜鉛に 4 分子の H_2O が配位した 1 次元鎖状金属錯体 **5** が得られた。いずれも新規化合物であり、その詳細な構造と表面の電荷密度を Hirshfeld 表面分析や DFT 計算から明らかにした。発表では物性も併せて報告する。

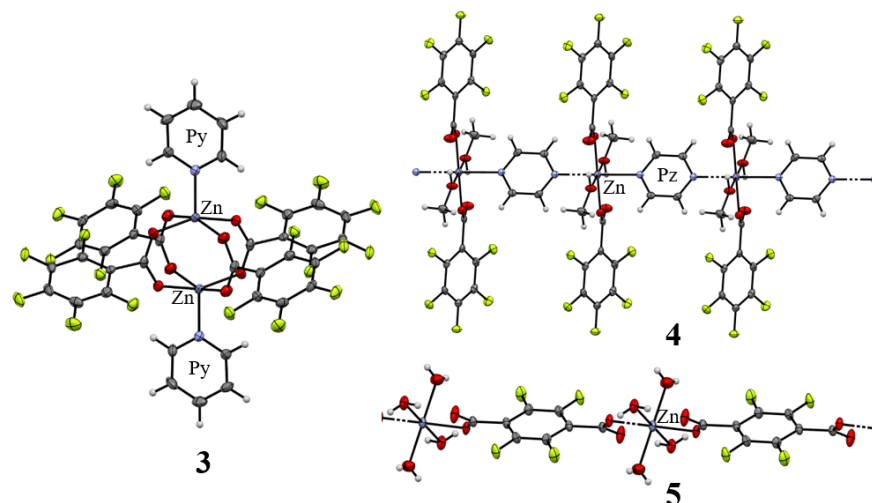


図 2. 亜鉛錯体 **3-5** の結晶構造

1) A. Hori *et al.*, *CrystEngComm*, **2014**, *16*, 8805-8817.

フッ素置換二核金属錯体のアルコールクラスター形成に及ぼす

構造及び電子的影響

○羽深 佑亮、堀 顕子

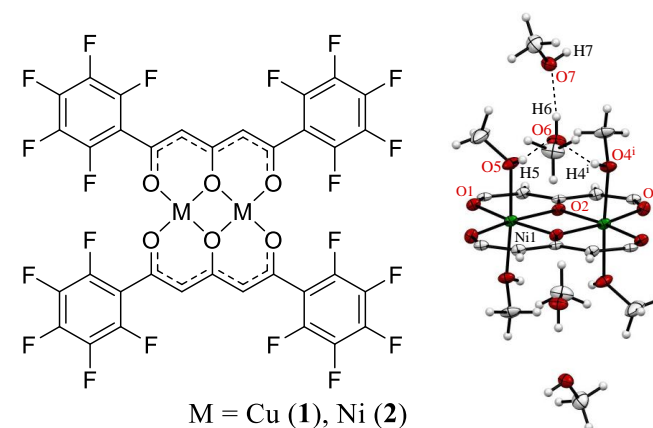
(芝浦工大院理工)

ゲスト包接前後で結晶構造とそれに対応する物性が可逆的に変化する材料はスイッチング材料やセンサーとして興味をもたれる。当研究室では、フッ素置換基の静電的相互作用を駆動力に芳香族ゲスト分子を取り込む金属錯体の設計と合成に取り組んでいる。例えば、Fig. 1に示す銅(II)錯体 **1** は芳香族ゲスト分子の高効率な包接を示す¹⁾。本研究では、ニッケル(II)錯体 **2** を調製し、その包接挙動を調べる過程で興味深いアルコールの配位及び水素結合ネットワークが見られたため、それらの結晶構造と、Hirshfeld surface 及び DFT 計算から構造の解析を行うことを計画した。

結晶化は、**1** 及び **2** を MeOH または EtOH に溶解し、自然濃縮法から行った。アルコールの取り込まれた量は単結晶 X 線構造解析及び熱重量分析 TGA にて確認した。MeOH を用いた結晶化からは緑色粒状結晶の **1**·2MeOH 及び **2**·8MeOH、EtOH を用いた結晶化からは **1**·2EtOH 及び **2**·2EtOH·2H₂O が得られた。溶媒脱離により各結晶は

褐色に変化し、吸水及びアルコールの再吸収により緑色を示した。銅(II)錯体 **1** の結晶では、アルコールが中心金属に 1 分子ずつ配位することにより合計 2 分子が包接されていた。一方で、結晶 **2**·8MeOH の MeOH は、4 分子がニッケルイオンと配位し、残りは結晶溶媒として取り込まれており、両者の間には顕著な水素結合形成が見られた (Fig. 1)。結晶 **2**·2EtOH·2H₂O では水分子と EtOH 分子の間で水素結

合形成が確認できた。詳細な結晶構造と静電ポテンシャルマップから分子間相互作用を明らかにした。

Fig. 1 錯体及び結晶 **2**·8MeOH の構造

1) Y. Ikumura, Y. Habuka *et al.*, *Chem. Eur. J.* 2020, **26**, 5051.

フッ素置換銅錯体を用いた芳香族分子の共結晶化と分子間相互作用の解明

○小林 大巡、生村 義徳、前原爽太、野村幹弘、堀 顕子
(芝浦工大院理工)

分子性結晶は従来の多孔体とは異なる柔軟かつ高選択的なホスト材料として期待されている。近年、フッ素化した銅錯体 **1** 及び **2** (図 1) が、様々なベンゼン誘導体を結晶内に可逆的に包接することを報告している¹⁾。一方、ベンゾフェノンの結晶は多形を形成し、低温で強い燐光を示す光学材料である。本研究では、ベンゼン誘導体に加え、サイズの大きなベンゾフェノン類に対し共結晶化を行い、結晶への包接数、熱安定性、詳細な分子間相互作用と電子密度分布を調べることを考えた。

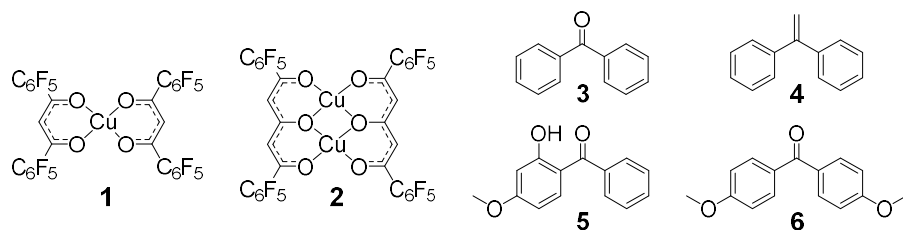


図 1. 化合物 **1**~**6** の分子構造

錯体 **1** 及び **2** とゲスト分子 **3**~**6** をそれぞれ酢酸エチル又はクロロホルム中で混合し、自然濃縮することから共結晶を得た。例えば、錯体 **1** に **3** 及び **4** を混合すると結

晶 **1**·(**3**)_{1.5} 及び **1**·(**4**)₂ が得られ、**2** では同形の **2**·(**3**)₂ 及び **2**·(**4**)₂ (図 2) の濃緑色結晶が得られた。各結晶構造から配位結合に加えて顕著な Metal···π 相互作用が分子間に働くことがわかった。また、**5** 及び **6** についても構造解析等から包接するか調べ、ゲストの親和性、分子間相互作用及び銅中心の求電子性を明らかにした。発表では錯体 **2** の結晶を用いた蒸気及びガス吸着も報告する。

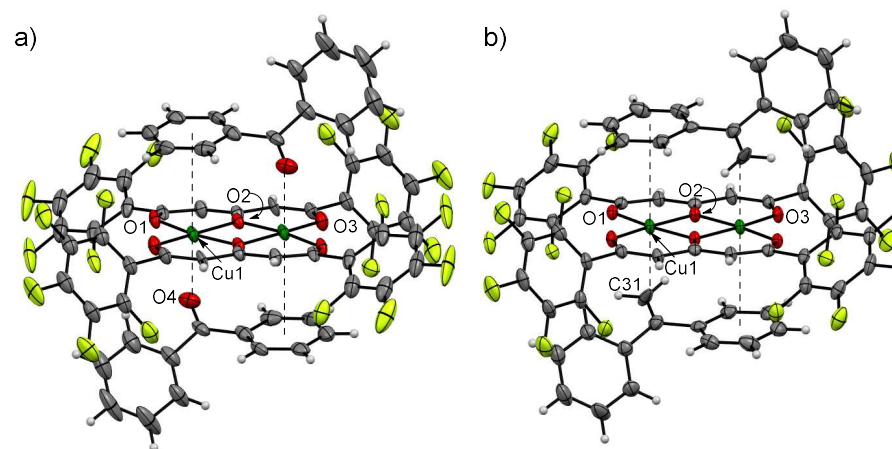


図 2. a) **2**·(**3**)₂ 及び b) **2**·(**4**)₂ の結晶構造

1) Y. Ikumura *et. al.*, *Chem. Eur. J.*, **2020**, *26*, 5051-5060.