

四重極モーメントを活用した動的結晶場の作成と分離技術の開発

Creation of Dynamic Host Crystals and Separation Technology using Quadrupole Moments

芝浦工業大学工学部応用化学科 堀 顕子

【研究の目的】

環境汚染物質等の小分子(ゲスト)に対し、精密な分子設計に基づく包接現象の解明や高効率な吸着分離材料(ホスト)の開発が求められている。とりわけ、二酸化炭素 CO_2 やベンゼン誘導体 C_6H_6 のような無極性炭素化合物の選択的な分子認識は脱炭素化社会の実現や高効率な分子反応サイクルへの応用に向け重要な課題である。従来、吸着剤として活性炭やゼオライト等の多孔質材料が利用されているが、無極性分子の積極的な認識と選択性を示す材料開発は未だ乏しく、 CO_2 等を優先して認識する固体材料の開発が必要とされている。一方、孔サイズを制御した集積型金属錯体(MOF)は、内部空間に小分子の選択的な分子認識部位を置換することができるため、選択性の向上や反応場への応用が期待されている。しかしながら、一般的に MOF の骨格はフェニル(C_6H_5)基やフェニレン(C_6H_4)基といった芳香族炭化水素を用いた空間設計が主であり、ホストの内部表面の電荷分布と負の値を示す四重極モーメントがゲスト分子と類似している(表 1)。そこで、本研究では、ペンタフルオロフェニル(C_6F_5)基やテトラフロロフェニレン(C_6F_4)基といったフッ素置換芳香族基を用いることで「正の四重極モーメント」を誘起したホスト材料の合成研究から、 CO_2 や C_6H_6 等の負の四重極モーメントを持つ無極性分子を高効率に認識する結晶場を作成することが必要だと考えた。

表 1. 無極性化合物の四重極モーメントの計算値

化合物	組成	計算値 (C m^2)
二酸化炭素	CO_2	-1.4×10^{-39}
二硫化炭素	CS_2	$+1.1 \times 10^{-39}$
アセチレン	C_2H_2	$+2.4 \times 10^{-39}$
ベンゼン	C_6H_6	-2.9×10^{-39}

ヘキサフルオロベンゼン	C_6F_6	$+3.2 \times 10^{-39}$
1,3,5-トリフルオロベンゼン	$\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_3$	$+3.1 \times 10^{-40}$
1,3,5-トリアジン	$\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3$	$+3.0 \times 10^{-40}$

本研究では、錯体化学とフッ素化学ベースに、(1) ホスト骨格がゲスト分子に合わせて柔軟に骨格を变形し、ゲスト分子を認識する分子性結晶の構造開拓、(2) 四重極モーメントに基づく選択性と分離機構の解明、(3) ゲスト分子がホスト骨格の特異な孤立環境により、溶液中とは異なる構造や反応性、物理的性質を発現することを目指し、研究を行うことを計画した。通常分子性結晶は、キャビティーを持たない安定なパッキング構造を一度取ると、ゲスト分子が奥まで侵入できず、ホスト機能を失う難点があった。そのような課題の中で、申請者は図 1 に示すようなフッ素を大量に導入した金属錯体であれば、フッ素間反発とフッ素特有の分子間相互作用が生じ、分子性結晶でも可逆的なゲスト包接や外場刺激に基づく構造と物性変換を引き起こすことができることを見出している。

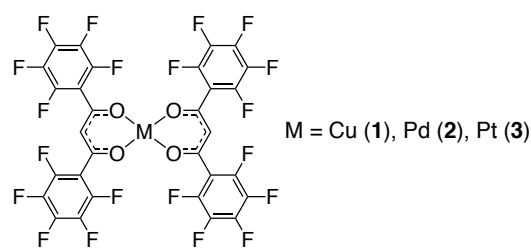


図 1. フッ素置換金属錯体 1-3 の分子構造

【研究の内容、成果】

1. 四重極モーメントと ESP 計算

平面性の高い芳香族有機化合物や金属錯体の結晶は、分子が積み重なるような集積構造の形成及び π 電子系の分子間相互作用に基づく機能発現が期待されている。本研究では、高い平面性を

保ったまま共役系を拡張した際の金属錯体の構造と分子間相互作用を明らかにすることを目的に、フッ素置換数や芳香環部分の拡張を検討した。図 2 にベンゼン (C_6H_6) とヘキサフルオロベンゼン (C_6F_6) の電荷の偏りと分子間相互作用の代表的な例を示す。本研究では、これらの値に基づき分子設計を行うとともに、実際に合成したフッ素置換配位子や金属錯体の静電荷分布 ESP (Electrostatic Potential) を理論計算により求めた。

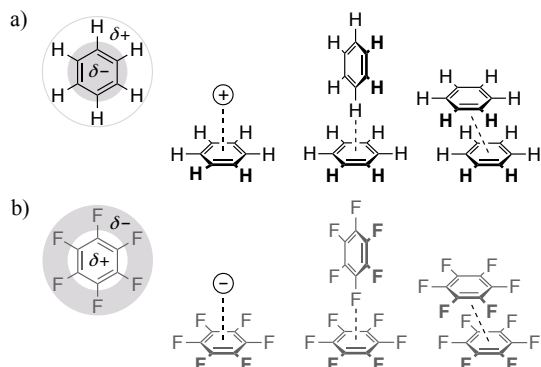


図 2. ベンゼンとヘキサフルオロベンゼンの電荷分布と分子間相互作用

2. 吸着装置の導入と課題

本研究課題を達成するため、2020 年にマイクロトラック・ベル社の Belsorp MaxII を本学共同利用装置として導入した。剛直な多孔体とは異なり、分子性結晶である本試料では、吸着等温線に顕著なステップやヒステリシスが観測された。とりわけ CO_2 の吸着において適切な温度制御が必要なことが明らかになったため、2021 年度に科研費(基盤 B)に申請し、クライオスタット BelCryo を導入した。これまでにゲート開閉型吸着や不活性ガスの低圧保持などの現象が見られているが、装置の設置と立ち上げに時間がかかっており、詳細なガス吸着は今後も進めていく必要があるため本稿では省略する。

3. 実施報告: 錯体の合成と蒸気吸着

正の四重極モーメントを示すフッ素置換金属錯体の合成、結晶構造解析及びガス・蒸気吸着測定を行い、フッ素の置換基効果を明らかにした。芳香環フッ素部位を有するニッケル二核錯体 **4** 及び銅二核錯体 **5** の分子構造を図 3 に示す。これらの金属錯体は文献[*Chem. Eur. J.*, 2020, 26, 5051]に

従い調製した。得られた金属錯体を十分に乾燥させてから再結晶化し、吸着材料としての特性を調査した。その過程において、錯体 **4** の MeOH の高効率吸着を見いだした。図 4a から、**4** が錯体平面の上下に 4 分子の MeOH をクラスター状に包接しており、各分子間に水素結合が働いていることが分かった。金属イオンに配位した MeOH-*a* 及び *b* を架橋するような MeOH-*c* の包接、クラスター化はフッ素置換していない金属錯体では見出されていないことを比較実験及び CSD 検索により調べた。また、各種溶媒の蒸気吸着においても、**4** が特異的に MeOH を認識することが分かった(図 5)。

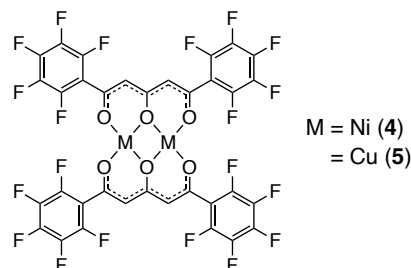


図 3. フッ素置換二核金属錯体の分子構造

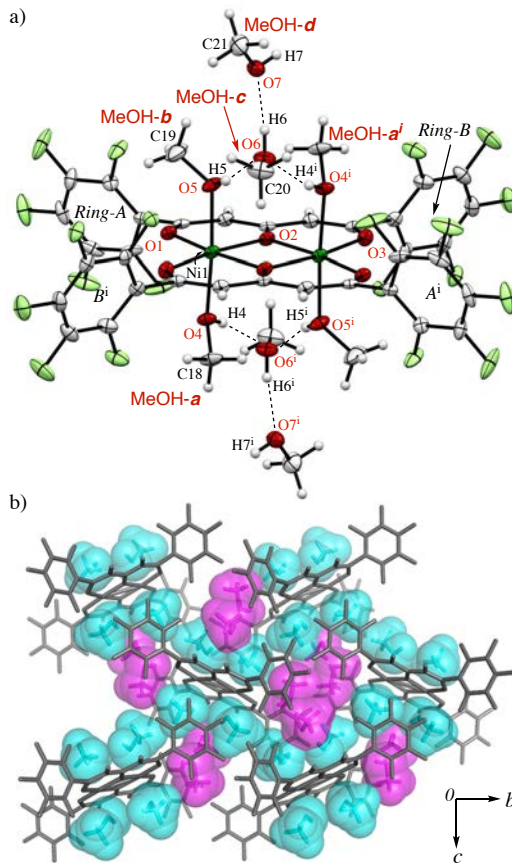


図 4. ニッケル錯体 **4**・8MeOH の a) 結晶構造と b) パッキング構造

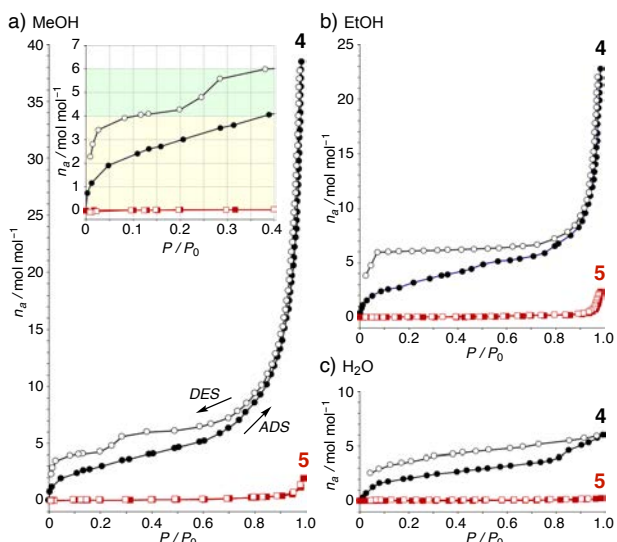


図 5. 錯体 4 及び 5 の各種蒸気吸着等温線

吸脱着結果も錯体 4 における 4 分子に相当する溶媒配位と 6 分子に相当するクラスター形成、アルコールの効率的な吸着を示しており、これは芳香族フッ素に囲まれた結晶場内において、図 4 の MeOH-c がクラスター形成することで、さらにアルコールネットワークを形成し、包接量を増加させるためと考えている(論文投稿準備中)。

4. 実施報告: フッ素置換数と理論計算

単核銅錯体 1 が CO₂ を結晶内に包接することを受け[CrystEngComm, 2017, 19, 6263], フッ素置換数を変えた銅錯体 6 及び 7 (図 6) の結晶構造解析と ESP 計算を行った(図 7)。なお、本研究成果は業績 1-2 に報告済みであり、フッ素置換数と分子間相互作用の関連性を明確に示している。

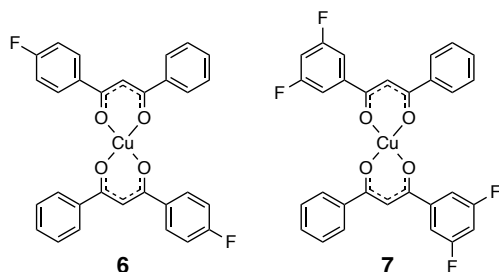


図 6. 銅錯体 6 及び 7 の分子構造

それぞれの錯体をベンゼン中で結晶化したところ、6•C₆H₆ 及び 7 の結晶が得られた。フッ素置換数が少ない方にベンゼンが取り込まれたことは、これまでの研究結果と反するため、詳細に構造を調

べた。その結果、どちらも結晶への蒸気吸着は観測されず、結晶形成時に電荷分布が正負ともに顕著に見られる場合にゲストを取り込みやすい傾向があることが明らかになった。

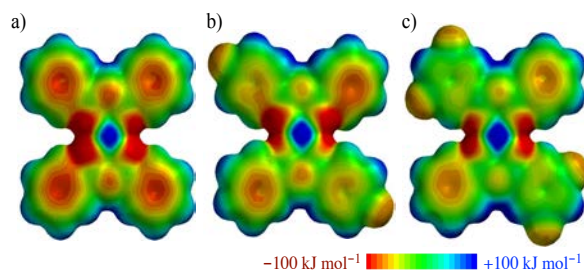


図 7. a) フッ素無置換, b) 6 及び c) 7 の結晶構造から求めた ESP 図(赤が電子豊富, 青が欠乏)

5. 実施報告: フッ素置換錯体のゲスト包接

フッ素置換単核パラジウム錯体 2 にゲスト分子であるメシチレン(C₉H₁₂)及びキシレン(C₈H₁₀)が包接される現象を明らかにした(図 8)。どちらも無極性分子であり、工業的に異性体分離が必要とされている。それぞれのゲスト存在下では結晶内に二分子が包接された結晶が得られ、両ゲストの混合下においては 2•2C₉H₁₂•C₈H₁₀ の結晶のみが析出した。複数のゲスト分子が選択的に包接される結晶は今後の反応系への応用が期待できる。本研究成果は業績 1-1 に報告済みであり、今後もゲスト分子の混合系における選択的な包接及び分晶化に取り組むたいと考えている。

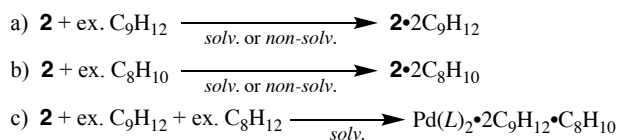
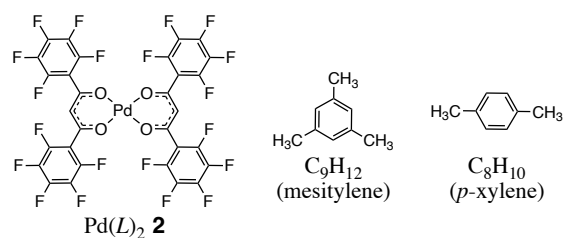


図 8. パラジウム錯体 2 の分子構造とゲスト包接

【今後の研究の方向、課題】

本申請において、当初は無極性物質のガス吸着測定を提案したが、装置の設置や低温での温度制御に課題が残った。その間、常温で実施できる

蒸気吸着を並行して行いながら、2021 年度にクライオスタット BelCryo を導入した。温度制御下における十分な分子認識特性や吸着現象を調べることができていないため、今後も引き続き、合成したフッ素置換金属錯体およびフッ素を置換していない金属錯体の合成研究をベースに、①結晶形成時におけるゲストの取り込み、②低温でのガス吸着測定、③結晶を用いたゲスト混合系からの分離実験を実施する必要がある。

【成果の発表、論文等】

本研究提案に関連し、2 件の査読付学術論文、3 件の国際学会発表、8 件の国内学会発表を行った。なお、採択年度に始まった COVID-19 による研究活動制限及び2021 年からの申請者の癌治療により当初の研究計画が大幅に遅れた。研究期間を延長してご支援下さった関係者の皆様にこの場を借りてお礼申し上げます。

1. 学術論文

1-1. “Co-crystal structures and Hirshfeld surface analysis of mesitylene and/or *p*-xylene solvated pseudopolymorphs of fully fluorinated Pd(II) complex”, Y. Ikumura, Y. Habuka, A. Hori,* *Polyhedron*, **2021**, *197*, 115035, 1-6.

1-2. “Crystal structures and charge distribution of partially fluorinated β -diketonate copper(II) complexes based on Hirshfeld surface analysis and DFT calculations”, A. Hori,* H. Kobayashi, G. Sakamoto, H. Yuge, *Polyhedron*, **2020**, *192*, 114825, 1-5. [Selected as an Outside Front Cover]

2. 国際学会発表

2-1. “Guest encapsulation and gas adsorption of pentafluorophenyl substituted nickel complexes”, H. Usui, Y. Ishida, Y. Habuka, A. Hori, *Pacificchem 2021*, Online, Hawaii, Dec. 2021.

2-2. “Synthesis of zinc complexes using fluorinated aromatic carboxylic acids and evaluations of physical properties”, T. Jitsukata, H. Kobayashi, M. Yamada, A. Hori, *Pacificchem 2021*, Online, Hawaii, Dec. 2021.

2-3. “Encapsulation and crystal structure of benzophenone derivatives in the crystal of fluorine-substituted copper complexes”, H. Kobayashi, Y. Ikumura, A. Hori, *Pacificchem 2021*, Online, Hawaii, Dec. 2021.

3. 国内学会発表

3-1. 「テトラフルオロフェニル基をもつカドミウム錯体結晶の熱安定性とゲスト包接」, 古渡雅人, 小池翔太, 安藤孝史, 堀頭子, 日本化学会第 101 春季年会, 口頭(オンライン), 2021 年 3 月.

3-2. 「フッ素置換二核金属錯体の蒸気吸着及びメタノールに対する高効率包接挙動」, 石田裕己, 羽深佑亮, 臼井大智, 堀頭子, 日本化学会第 101 春季年会, 口頭(オンライン), 2021 年 3 月.

3-3. 「フッ素置換トリケトナト二核銅錯体を用いた芳香族分子の包接, 構造及び DFT 計算」, 小林大巡, 石田裕己, 羽深佑亮, 堀頭子, 日本化学会第 101 春季年会, 口頭(オンライン), 2021 年 3 月.

3-4. 「フッ素置換二核金属錯体のアルコールクラスタ形成に及ぼす構造及び電子的影響」, 羽深佑亮, 堀頭子, 日本結晶学会 70 周年記念大会, 口頭(オンライン), 2020 年 11 月.

3-5. 「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, 堀頭子, 日本結晶学会 70 周年記念大会, 口頭(オンライン), 2020 年 11 月.

3-6. 「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, 堀頭子, 日本結晶学会 70 周年記念大会, 口頭(オンライン), 2020 年 11 月.

3-7. 「 β -ジケトナト金属錯体の会合状態及び包接現象に及ぼす中心金属イオンの影響」, 羽深佑亮, 草川拓海, 生村義徳, 堀頭子, 第 70 回錯体化学討論会, ポスター(オンライン), 2020 年 9 月.

3-8. 「フッ素置換銅錯体を用いたベンゾフェノン類似化合物の包接と結晶構造解析」, 小林大巡, 生村義徳, 堀頭子, 第 70 回錯体化学討論会, ポスター(オンライン), 2020 年 9 月.