

令和 3 年 6 月 21 日現在

機関番号：32619

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K05153

研究課題名(和文) フッ素化金属錯体を用いたゲスト包接に基づく外場応答性結晶の作成とガス分離

研究課題名(英文) Formation and gas separation of external responsive crystals based on guest recognitions using fluorinated metal complexes

研究代表者

堀 顕子 (Hori, Akiko)

芝浦工業大学・工学部・教授

研究者番号：90433713

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：吸着分離材料の設計において無極性物質の分離は未だ困難であり、工業的分離法の確立が期待されている。本研究では、フッ素置換に基づく四重極モーメントの分子認識効果に着目し、金属錯体の配位子部分に芳香族フッ素置換基を導入することで、一般的な金属錯体と正反対の「正の四重極モーメント」を誘起した複数のホスト分子を合成し、その分子性結晶を用いた分子認識機能を調べた。その結果、フッ素置換した各種単核及び二核金属錯体の物性評価において、明確な「負の四重極モーメント」を持つゲスト化合物への親和性を見出した。また、結晶配置における四重極モーメントの影響や金属イオンの表面静電ポテンシャル制御を可能にした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は一般的によく知られている金属錯体にフッ素を導入することから電荷密度分布を精密に制御し高効率な分子認識材料へと展開するものである。得られた結晶は二酸化炭素やベンゼンのような負の四重極モーメントを持つ無極性分子を柔軟かつ動的に認識することが確かめられた。本研究は分子間での静電的相互作用を最大限に活用できる独創的な分子設計である。また、フッ素化による四重極モーメント制御は汎用的かつ高効率なゲスト分子認識機能を示すため、工業的な応用に加え、新しい分子認識機構を提案する学問分野を創出できることから、本研究は学術的・社会的に新規であり意義がある。

研究成果の概要(英文)：Host-guest interactions in crystalline frameworks can be exploited to selectively and reversibly adsorb molecular species within a crystalline lattice. This process is important in a variety of technological fields, including gas separation, catalysis, trapping of pollutants and carbon capture.

This research developed the chemical approaches for non-polar substances and synthesised host systems with perfluorinated coordination complexes for specific molecular adsorbates which is induced the opposite quadrupole moments by perfluorination.

研究分野：錯体化学

キーワード：分子認識 ガス吸着 結晶構造解析 有機合成 無機合成 熱分析

## 1. 研究開始当初の背景

分子包接現象や吸着分離機構において、分子を見分ける方法として、そのほとんどがサイズ及び極性の違いを利用している。そのため、アセチレンと二酸化炭素のようにサイズが近く、極性が似ている（無極性を含む）化合物の分離は困難であり、工業的な分離法の確立が要請されている。本研究では、フッ素置換に基づく四重極モーメントのチューニング効果に着目し、サイズ及び極性が似た物質の静電的相互作用に基づく分離機構の開発が必要であると考えた。

フッ素は水素の次に小さな原子であり、既存の物質の水素をフッ素に置き換えることから、多種多様なフッ素置換誘導体が合成されている。その多彩さに対して、多くのフッ素置換誘導体が、分子内でのフッ素の電子吸引効果に基づく性質制御に用いられており、十分にフッ素の分子間相互作用が研究されているとは言い難い。一方、フッ素を全体に置換した脂肪族フッ素化合物は、撥水・撥油性に優れ、防湿、耐酸、防汚コート剤など幅広く利用されているが分子認識材料としてはあまり研究されていない。しかしながら、フッ素化合物の特異な電荷分布と四重極モーメントは、必ず分子間に大きな影響を与え、強さと選択性を持ち合わせた分子認識特性を示すはずである。上記の考えから、申請者は、十分にフッ素を置換した（ $C_6F_5$ 基や $C_6F_4$ 基をもつ）金属錯体を合成すれば、フッ素の特異的な分子間相互作用が発現し、劇的に分子認識機能が変わるのではないかと考えた。とくに、フッ素置換金属錯体は次の二つの協同効果により、ホスト材料や吸着・分離材料に適しているはずと考えた。

①フッ素置換により誘起される撥水及び撥油効果により、望まない溶媒や蒸気などによって吸着機能が失活しにくいこと、②正の四重極モーメントを持つ芳香族フッ素化合物によって負の四重極モーメントを持つ物質の選択的かつ効果的な包接が可能になることである。

実際にこれまでの研究から、図1に示すようなフッ素置換金属錯体 **1-3** の結晶（ディスクリートかつキャビティを持たない結晶）が、負の四重極モーメントを持つ芳香族化合物や $CO_2$ などを定量的に包接することを明らかにした。

[A. Hori et al., *CrystEngComm*, **2014**, *16*, 8805 & **2017**, *19*, 6263]。図2は、フッ素を置換した金属錯体 **1-3** が $CO_2$ を1:1で認識し、フッ素がない類似化合物[Cu(dbm)<sub>2</sub>]（dbm = dibenzoyl-methanido）は $CO_2$ を全く包接しない結果を示している。この結果から、1. 多くのゲスト分子を安定に包接するためには、どのようなフッ素置換金属錯体を設計すべきか物質の体系化が必要である、2. 二成分や他成分系から、サイズや極性の分離ではなく、四重極モーメントに基づく分離が可能であるか明確にする必要があると考えた。

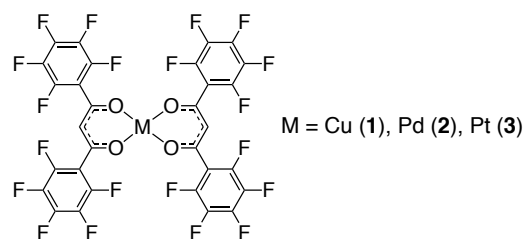


図1. 芳香族フッ素置換金属錯体の例

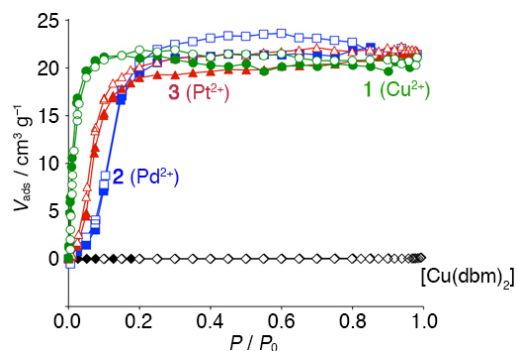


図2. フッ素置換金属錯体 **1-3** とフッ素がない[Cu(dbm)<sub>2</sub>]の $CO_2$ 吸着

## 2. 研究の目的

### (1) ディスクリートまたは集積型のフッ素置換金属錯体の合成

ゲスト分子の包接力を、金属錯体のフッ素置換数及びフッ素置換で生じる立体構造を変えることにより向上させ、高効率にゲスト分子を取り込む結晶の創出を目指す。例えば、二核金属錯体へと展開し、より大きなゲスト分子や複数のゲスト分子を取り込む結晶系の作成を目指す。フッ素の電子吸引効果により、金属イオン (M) 及び配位子のペンタフルオロフェニル基 (L) の $\delta^+$ が誘起され、静電的にゲスト分子 (G) を認識するメカニズムを構築する。また、フッ素置換配位子を有するMOF (metal-organic-framework) の合成からもゲスト包接機能を比較し、最適構造の決定と体系化に挑戦する。

### (2) 金属錯体の結晶を用いたガス及び蒸気による吸着と分離の目的

ゲスト分子共存下でのフッ素置換金属錯体の結晶化及びガス吸着測定によりゲスト包接数を明確にする。とりわけ本研究では、数種類のゲスト分子を混合した条件下における、吸着の優先順位を明らかにし、各ゲスト分子の四重極モーメントとの対応及び形状から、分子認識特性を解明し、これまでに達成が困難だとされてきたサイズ及び極性の近い物質の分離精製を達成する。

### 3. 研究の方法

#### (1) ディスクリートまたは集積型のフッ素置換錯体の合成

##### a. ジケトナト及びトリケトナト型金属錯体の調製

既に合成法と吸着特性が明らかになっている金属錯体 [T. Choshi *et al.*, *Chem. Pharm. Bull.*, **1992**, *40*, 1047; A. Hori *et al.*, *BCSJ*, **2009**, *82*, 96] を基本構造に、近年合成に取り組んでいる二核銅錯体 [A. Hori *et al.*, 論文執筆中] などの類似構造を有するフッ素置換金属錯体を調製した。

##### b. フッ素置換数を変更した金属錯体の設計・合成・構造解析

フッ素の及ぼす影響を明らかにするため、金属錯体に導入するフッ素の数と位置を変えた化合物を調製した。とくに、C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>基の構造の歪みはオルト位フッ素の影響を大きく受けるので、*o*-ジフルオロフェニル基 (C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>F<sub>2</sub>基) を導入した金属錯体を合成し、単結晶構造解析及び質量分析等から構造を決定した。

#### 3. フッ素置換配位子を用いた MOF の設計・合成・構造解析

C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>基を配位子骨格に有する MOF を合成する。最初は合成実績があるビス(ピリジルメチル)テトラフルオロフェニレン配位子から MOF を作成し [K. Kasai *et al.*, *JACS*, **2000**, *122*, 2140], 徐々に芳香族フッ素部位をパーフルオロナフチル基などに拡張した分子設計を進めた。

#### (2) 金属錯体結晶のガス及び蒸気による小分子吸着

上記により調製できた化合物から、マイクロトラックベル社の Bersorp (Mini 及び Max II) を用いてガス及び蒸気吸着量を調査した。2020 年度より上記装置が学内に導入できたので、77 K での芳香族化合物のガス吸着や常温での極性分子の蒸気吸着を調べた。また拡散法によって取り込むゲスト分子を調べ、単結晶構造解析、吸収スペクトル、TGA から包接量を調査した。

#### (3) 吸着に応じてダイナミックに構造や物性を変える結晶の作成

吸着現象に応じた金属錯体の結晶系、色、物性の変化を、XRD、分光分析から調べた。金属錯体の特徴である物理化学的性質の詳細は分担者と共同で行った。

#### (4) その他

当初研究計画ではガス分離を計画していた。吸着装置は何とか 2020 年度に導入できたが、COVID-19 の影響で実験停止期間が多く、混合ガス系での実験は実施できなかった。そこで、自粛期間も実施できる結晶構造の詳細な Hirshfeld 表面分析と ESP 理論計算を実施することにした。これらの間接的な手法から、包接されるゲスト分子の優先度を見積もることを目指した。

### 4. 研究成果

#### (1) フッ素化二核銅錯体の高効率なゲストカプセル化

芳香族フッ素置換基を有する単核銅錯体 [Cu(L1)<sub>2</sub>] (**1**, HL1 = 3-hydroxy-1,3-bis(pentafluorophenyl)-2-propen-1-one) が可逆的にゲスト分子を包接することを受け、本研究では対応する二核錯体 [Cu<sub>2</sub>(L2)<sub>2</sub>] (**4**, H<sub>2</sub>L<sub>2</sub> = 1,5-dihydroxy-1,5-bis(pentafluorophenyl)-1,4-pentadien-3-one) を調製した (図 3)。この錯体は、二核化によりゲスト分子の包接が強化されると同時に混合物を分離する能力が期待された。銅錯体 **4** は、Cu<sub>2</sub>O<sub>6</sub> コアと 4 つのペンタフルオロフェニル基で構成されている。結晶 **4** では、ペンタフルオロフェニル基に囲まれた金属コアの軸方向サイトに空洞が形成されていた。この結晶は、ベンゼン (**5**)、トルエン (**6**)、キシレン (**7**)、メシチレン (**8**)、デュレン (**9**)、アニソール (**10**) などのさまざまなゲスト分子を包接することができた。また X 線結晶構造解析および熱重量分析 (TG) の研究では、二核化することにより最低でも錯体 1 分子あたり、3 分子以上のゲスト分子が結晶キャビティに内包されることが明らかになった (図 4)。つまり、ゲスト分子の数は、錯体 **1** の包接量よりも明らかに多く、たとえば、(**4**)<sub>3</sub>•(**8**)<sub>10</sub> > **1**•(**8**)<sub>2</sub>, (**4**)<sub>2</sub>•(**9**)<sub>7</sub> > **1**•**9**, **4**•(**10**)<sub>3</sub> > **1**•(**10**)<sub>2</sub> のような増加が見られた。また、ナフタレン (**11**) は、**4** に包接されて **4**•(**11**)<sub>3</sub> の結晶を与え、**1** にはそもそも包接されないことがわかった。さらに、

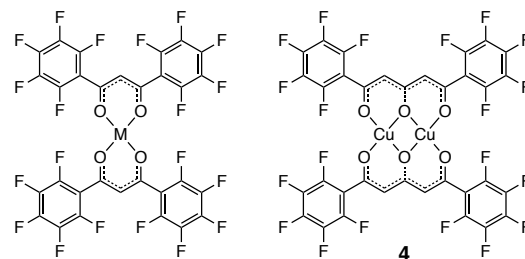


図 3. 芳香族フッ素置換金属錯体の分子構造

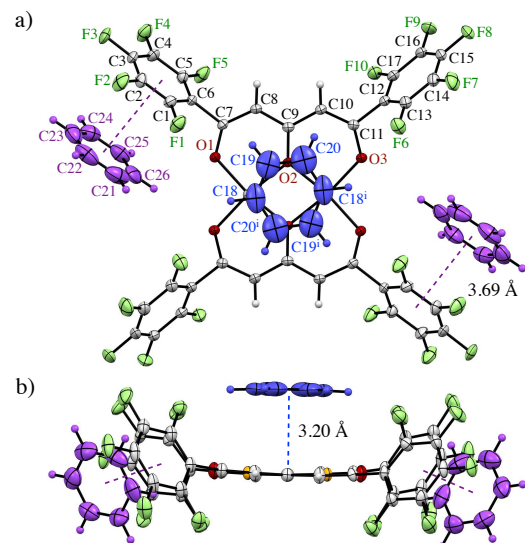


図 4. フッ素置換金属錯体 **4** のベンゼンの包接結晶の構造と分子間相互作用

錯体 **4** の結晶では、**4**・(**5**)<sub>2</sub>・**11** 組成を示す異種分子の包接結晶が初めて見出された。TG 分析は、ゲストを含む結晶 **4** の熱安定性が **1** の熱安定性よりも明確に高いことを示した。

以上の結果ら、錯体を二核化することで包接量及び熱安定性のどちらも向上した、より効率的なホスト結晶の合成指針を見出すことができた。

## (2) 分子性結晶の分子間相互作用と静電ポテンシャルの考察

平面性の高い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分子間相互作用に基づく機能発現が期待されている。この研究では、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、(1) 芳香環部分の拡張及び (2) ケトナト骨格の拡張の2つの観点から新たな配位子及びその金属錯体を調製し、その構造と性質ならびに共結晶化について調査することを考えた。

芳香環部分をナフチル基に拡張した金属錯体 **12** の分子構造と実際の単結晶 X 線構造解析の結果を図 5 に示す。**12a** の淡緑色の柱状結晶は CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> とヘキサンの混合溶液から得られた。他の2つの錯体 **12b** および **12c** も、それぞれ黄色およびオレンジ色の柱状結晶として得られた。各結晶は一軸方向に伸長し、2つの平らな分子が重なり合って積層した構造をとっていた。

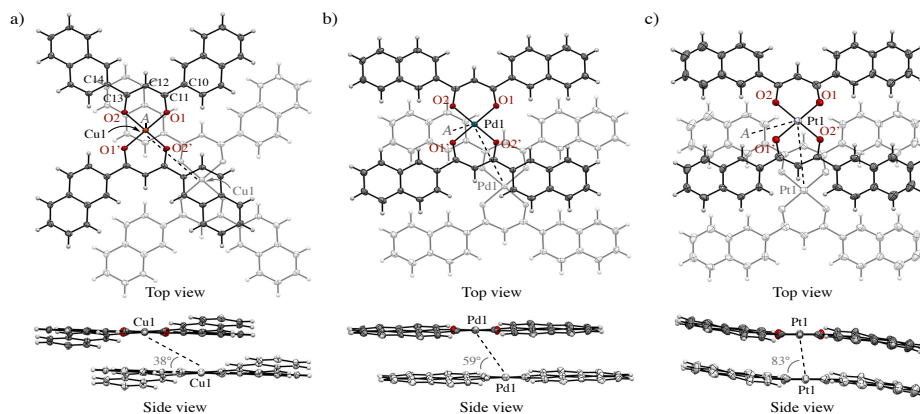


図 5. ナフチル基を持つ金属錯体 (a) **12a**, (b) **12b** 及び (c) **12c** のスタッキング構造

**12a** の全体構造は平坦であり、ナフチル基とケトナト部分の間の結合である C10-C11 と C13-C14 の分子間距離は、それぞれ 1.506(5) と 1.501(5) Å だった。3つの結晶の集積構造から、錯体は平らな分子の重なりによって配列するが、金属イオンに応じて独特のズレを生じた配向が観察された。各錯体の Hirshfeld 表面分析を行ったところ、電子豊富なナフチル基と  $d^8$  金属イオンが反発を避けるように配置されること、(2) カラム状に配列したスタッキング間には CH $\cdots\pi$  相互作用が強く寄与することがわかった。全ての分子間相互作用における内部炭素と別の外部水素の寄与は、**12a** で 39.4%、**12b** で 47.0%、**12c** で 44.5% であり、分子間における錯体炭素と水素との間の CH $\cdots\pi$  相互作用が支配的であることを示し、分子間距離との良い一致を示した。対照的に、分子間相互作用に対する中心金属イオンの寄与は、**12a** で 1.0%、**12b** で 1.2%、**12c** で 1.2% にすぎないが、値は金属イオンの電子特性を明確に示した。Cu<sup>2+</sup>イオン (求電子試薬,  $d^9$ ) は **12a** の炭素原子の電子豊富な表面と相互作用し、Ptイオン (求核試薬,  $d^8$ ) は **12c** の水素原子の電子不足の表面と相互作用することがわかった。興味深いことに、Pd<sup>2+</sup>イオンは中間体を示し、炭素原子と水素原子の寄与は各原子で 0.6% であった。結果は、金属イオンの求核特性が Cu<sup>2+</sup><Pd<sup>2+</sup><Pt<sup>2+</sup> の順に増加することを示しており、求核性金属が芳香族および金属イオンの電荷反発を避けるようにズレ構造を与えることを示した。本研究は *CrystEngComm*, **2020**, *22*, 3090 の雑誌表紙に選ばれている。

## (3) その他の成果

芳香族フッ素環上の四重極モーメントは正の値を示すことから、ベンゼンや二酸化炭素のような負の四重極モーメントをもつ分子に高い親和性を示すことが期待できる。そこで、フッ素置換金属錯体を用いたゲスト包接及び蒸気・ガス吸着から結晶の外場応答性を調べた。芳香環フッ素部位を有するニッケル錯体 **13** 及び銅錯体 **4** の分子構造を Fig.3 に示す。これらの錯体の合成法は *Chem. Eur. J.*, **2020**, *26*, 5051 に報告しているので、文献に従い調製した。得られた金属錯体は十分に乾燥させてから、各種アルコール溶媒下で再結晶化し、吸着材料としての特性を調査した。なお、本研究は 2021 年度も継続して実験が必要であることから、本報告書では詳細は省略する。

### 例 1) エチレンジオキシチオフェン (EDOT) の包接

単核銅錯体が EDOT を結晶内に 3 分子取り込むことを受け (発表論文 *3. Acta Cryst.*, **2020**, *E76*, 820), 上記錯体 **13** 及び **4** でも結晶内での分子包接実験を実施した。

### 例 2) アルコール分子の高選択的な吸着

錯体 **13** 及び **4** において、H<sub>2</sub>O, MeOH, EtOH の蒸気吸着を実施し、ニッケル錯体 **13** の高い MeOH 吸着性を明らかにした。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計9件（うち査読付論文 9件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Habuka Yusuke, Takeuchi Emily Ami, Hori Akiko	4. 巻 76
2. 論文標題 Co-crystal structure, Hirshfeld surface analysis and DFT studies of 3,4-ethylenedioxythiophene solvated bis[1,3-bis(pentafluorophenyl)propane-1,3-dionato]copper(II)	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Acta Crystallographica Section E Crystallographic Communications	6. 最初と最後の頁 820 ~ 825
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1107/S2056989020006155	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Hori Akiko, Kobayashi Hiroyuki, Sakamoto Genta, Yuge Hidetaka	4. 巻 192
2. 論文標題 Crystal structures and charge distribution of partially-fluorinated -diketonate copper(II) complexes based on Hirshfeld surface analysis and DFT calculations	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Polyhedron	6. 最初と最後の頁 114825 ~ 114825
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.poly.2020.114825	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Ikumura Yoshinori, Habuka Yusuke, Hori Akiko	4. 巻 197
2. 論文標題 Co-crystal structures and Hirshfeld surface analysis of mesitylene and/or p-xylene solvated pseudopolymorphs of fully fluorinated Pd(II) complex	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Polyhedron	6. 最初と最後の頁 115035 ~ 115035
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.poly.2021.115035	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Kusakawa Takumi, Goto Takayuki, Hori Akiko	4. 巻 22
2. 論文標題 Supramolecular association of M <sub>2</sub> +? induced by different electrostatic properties using naphthyl substituted -diketonate complexes (metal = Cu, Pd, Pt)	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 CrystEngComm	6. 最初と最後の頁 3090 ~ 3094
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d0ce00416b	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Gonda Ryu, Rzeznicka Izabela I., Kinoshita Yuki, Uchida Sayaka, Hori Akiko	4. 巻 48
2. 論文標題 Guest encapsulations in non-porous crystals of fully fluorinated dinuclear metal complexes with the M2O2 core (M = Fe3+, Co2+, Ni2+)	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 9062 ~ 9066
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c9dt01380f	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ikumura Yoshinori, Habuka Yusuke, Sakai Shunichiro, Shinohara Takanori, Yuge Hidetaka, Rzeznicka Izabela Irena, Hori Akiko	4. 巻 26
2. 論文標題 Enhanced and Heteromolecular Guest Encapsulation in Non Porous Crystals of Perfluorinated Triketonato Dinuclear Copper Complex	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemistry -A European Journal	6. 最初と最後の頁 5051-5060
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.201905740	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 堀 顕子	4. 巻 92
2. 論文標題 フッ素が拓く分子間相互作用 四重極モーメントを活用した分子認識と固体材料	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 色材協会誌	6. 最初と最後の頁 274-278
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Hori Akiko, Betsugi Erina, Ikumura Yoshinori, Yoza Kenji	4. 巻 75
2. 論文標題 Polymorphic crystals of oxalix[4]arene with 1,3-alternate conformations of S 4 and C 2 symmetry	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Acta Crystallographica Section C Structural Chemistry	6. 最初と最後の頁 265 ~ 270
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1107/S2053229619001517	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kusakawa Takumi, Sakai Shunichiro, Nakajima Kyosuke, Yuge Hidetaka, Rzeznicka Izabela, Hori Akiko	4. 巻 9
2. 論文標題 Synthesis, Structures and Co-Crystallizations of Perfluorophenyl Substituted -Diketone and Triketone Compounds	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Crystals	6. 最初と最後の頁 175 ~ 175
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/cryst9030175	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

[学会発表] 計32件(うち招待講演 2件/うち国際学会 7件)

1. 発表者名 佐々木達也、一杉礼央、Richards, Gary James、堀 顕子
2. 発表標題 エチルアントラセン骨格を持つピリジン誘導体と銅錯体の合成及び結晶構造
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 古渡雅人、小池翔太、安藤孝史、堀 顕子
2. 発表標題 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
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 安井悠人、石田裕己、Richards, Gary James、堀 顕子
2. 発表標題 テトラオキサリックス[4]アレーン誘導体の合成、構造及びDFT計算
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 石田裕己、羽深佑亮、白井大智、堀 顕子
2. 発表標題 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
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 一杉礼央、Richards, Gary James、堀 顕子
2. 発表標題 エチルアントラセンを導入した2,2'-ピピリジン誘導体の合成および光二量化反応
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小林大巡、石田裕己、羽深佑亮、堀 顕子
2. 発表標題 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
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 羽深佑亮、堀 顕子
2. 発表標題 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
3. 学会等名 日本結晶学会70周年記念大会
4. 発表年 2020年



1. 発表者名 實方友輝、山田 稔、小林大巡、堀 顕子
2. 発表標題 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
3. 学会等名 日本結晶学会70周年記念大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 小林大巡、生村義徳、前原爽太、野村幹弘、堀 顕子
2. 発表標題 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
3. 学会等名 日本結晶学会70周年記念大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 石田裕己、戸次恵里奈、鎌田一輝、野村幹弘、堀 顕子
2. 発表標題 テトラオキサリックス[4]アレーン誘導体の結晶構造とガス吸着
3. 学会等名 日本結晶学会70周年記念大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 一杉礼央、羽深佑亮、中村朝夫、堀 顕子
2. 発表標題 2,2'-ピピリジンを導入したエチニルアントラセン誘導体の光二量化反応及び結晶学的研究
3. 学会等名 日本結晶学会70周年記念大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 羽深佑亮、草川拓海、生村義徳、堀 顕子
2. 発表標題 -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
3. 学会等名 第70回錯体化学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 小林大巡、生村義徳、堀 顕子
2. 発表標題 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
3. 学会等名 第70回錯体化学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Y. Habuka, Y. Yamaguchi, T. Sakagami, H. Iida, Y. Ozawa, M. Abe, A. Hori
2. 発表標題 Crystal structures and emission properties of twisted $\pi$ -conjugated compounds
3. 学会等名 1st International Conference on Noncovalent Interactions (ICNI2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Y. Ikumura, A. Hori
2. 発表標題 Recognition and separation of guest molecules by per fluorinated coordination complex
3. 学会等名 1st International Conference on Noncovalent Interactions (ICNI2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 T. Kusakawa, I. I. Rzeznicka, A. Hori
2. 発表標題 Co-crystallization of fully-fluorinated copper complex and copper complex with naphthyl group
3. 学会等名 1st International Conference on Noncovalent Interactions (ICNI2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 A. Hori, R. Gonda, M. Yamada, S. Uchida
2. 発表標題 Guest encapsulations in non-porous crystals of fully fluorinated dinuclear metal complexes with M2O2 core
3. 学会等名 1st International Conference on Noncovalent Interactions (ICNI2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 羽深佑亮、大川瑞季、堀 顕子
2. 発表標題 フッ素置換ニッケル二核錯体の疎水性空間を利用したアルコールの認識と結晶構造
3. 学会等名 第69回錯体化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 山田 稔、権田 龍、石井康之、堀 顕子
2. 発表標題 フッ素置換 -ジケトナト配位子を用いた単核及び二核錯体の共結晶化、構造及び性質
3. 学会等名 第69回錯体化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 小池翔太、安藤孝史、生村義徳、堀 顕子
2. 発表標題 テトラフルオロフェニレン基を有する集積型金属錯体の熱分析とゲスト包接挙動
3. 学会等名 第69回錯体化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 生村義徳、木下祐紀、内田さやか、堀 顕子
2. 発表標題 フッ素置換金属錯体の分子性結晶を用いたゲスト分子認識と混合系からの分離
3. 学会等名 第69回錯体化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 生村義徳、堀 顕子
2. 発表標題 フッ素置換金属錯体 (Cu <sup>2+</sup> , Pd <sup>2+</sup> , Pt <sup>2+</sup> ) の分子性結晶を用いた芳香族化合物の包接
3. 学会等名 第17回ホスト-ゲスト・超分子化学シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 羽深佑亮、山口憂真、阪上琢也、飯田洋輝、小澤芳樹、阿部正明、堀 顕子
2. 発表標題 歪んだ 共役化合物の設計、結晶構造及び発光特性の探索
3. 学会等名 第17回ホスト-ゲスト・超分子化学シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 草川拓海、弓削秀隆、Rzeznicka, Izabela Irena、堀 顕子
2. 発表標題 ペンタフルオロフェニル基を有するジケトナト及びトリケトナト化合物の合成と共結晶化
3. 学会等名 第77回有機合成化学協会関東支部シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Y. Ikumura, I. I. Rzeznicka, A. Hori
2. 発表標題 Guest-Adjusted Encapsulation of Non-Porous Fully Fluorinated Metal (Cu, Pd, Pt) Complexes
3. 学会等名 43rd International Conference on Coordination Chemistry (ICCC2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 T. Kusakawa, I. I. Rzeznicka, A. Hori
2. 発表標題 Structures and properties of naphthyl substituted ligands and their copper(II) complexes
3. 学会等名 43rd International Conference on Coordination Chemistry (ICCC2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 R. Gonda, A. Hori
2. 発表標題 Enhanced recognition of guest molecules in metal complexes induced by ligand fluorination
3. 学会等名 43rd International Conference on Coordination Chemistry (ICCC2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 堀 顕子
2. 発表標題 フッ素が付与する分子性結晶の特異な分子認識特性
3. 学会等名 神奈川大学平塚シンポジウム (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 堀 顕子
2. 発表標題 フッ素が付与する分子性結晶の特異な分子認識特性
3. 学会等名 兵庫県立大学構造物性学講座物質理学セミナー (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 草川拓海、Rzeznicka, Izabela Irena、堀 顕子
2. 発表標題 パーフルオロアレン基をもつケトナト化合物の分光学的性質と共結晶化
3. 学会等名 第68回錯体化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 生村義徳、権田龍、木下祐紀、内田さやか、堀 顕子
2. 発表標題 フッ素置換金属錯体の不飽和炭化水素ガスの吸脱着とフッ素置換効果
3. 学会等名 第68回錯体化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 権田 龍、堀 顕子、木下祐紀、内田さやか
2. 発表標題 フッ素置換 -ジケトナト金属錯体(M=Mn, Fe, Co, Ni, Cu)の構造とゲスト認識挙動
3. 学会等名 第68回錯体化学討論会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

芝浦工業大学工学部応用化学科 分子集合学研究室HP  
[http://www.sic.shibaura-it.ac.jp/~ahori/molecular\\_assemblies/subpage4a.html](http://www.sic.shibaura-it.ac.jp/~ahori/molecular_assemblies/subpage4a.html)

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	ジェズニチカ イザベラ  (Rzeznicka Izabela)  (40565769)	芝浦工業大学・工学(系)研究科(研究院)・教授    (32619)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------