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

（芝浦工大院理工）○小林大巡・石田裕己・羽深佑亮・堀顕子

Encapsulation of aromatic molecules, structures, and DFT calculations of fluorine-substituted dinuclear copper complex (*Graduate School of Engineering and Science*, *Shibaura Institute of Technology*) ○Hiroyuki Kobayashi, Yuki Ishida, Yusuke Habuka, Akiko Hori.

Molecular crystals with perfluorinated substituents are expected to be flexible and selective host materials through electrostatic interactions. Recently, the fluorinated copper complexes of **1** and **2** (Fig. 1) were reported to reversibly encapsulate benzene derivatives in their crystals.[1)] The benzophenone, which is optical material that exhibit strong phosphorescence at low temperature, also forms co-crystals with **1**.[2)] In this study, we prepared co-crystals of **2** with guest molecules, such as benzene and benzophenone derivatives to understand the number of the guest inclusions in the crystals, detailed intermolecular interactions, the corresponding thermal stability, and electron density distribution of the guest molecules. The single co-crystals were obtained from an ethyl acetate or chloroform solution of **2** and guests suitable for X-ray single crystallographic studies; *e.g.*, complex **2** and benzophenone **3** show pseudo-polymorphs of **2**•(**3**)$_2$ and **2**•(**3**)$_4$ (Fig. 1b). The difference of the guest encapsulation between **1** and **2** will be discussed.

Keywords：Copper, Crystal structure, Fluorine substitution, π-Hole···π, Metal···π

フッ素を導入した分子性結晶は、柔軟かつ選択的なホスト材料になることが期待されている。フッ素化した銅錯体 **1** 及び **2**（図 1）が、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)]。また、低温で強い燐光を示すベンゾフェノン誘導体は銅錯体 **1** と共結晶を形成する [2)]。本研究では、**2** に対し、ベンゼン誘導体やベンゾフェノン類との共結晶化を行い、結晶への包接数の決定、詳細な分子間相互作用、熱安定性及び電子密度分布を調べた。共結晶は **2** とゲスト分子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調製し、単結晶 X 線構造解析により構造と包接数を決定した。例えば、**2** と **3** を混合すると擬多形結晶 **2**•(**3**)$_2$ 及び **2**•(**3**)$_4$ が得られた。

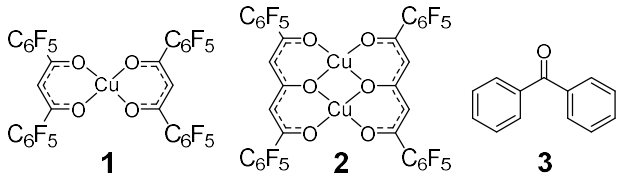

図 1. 化合物 **1-3** の分子構造

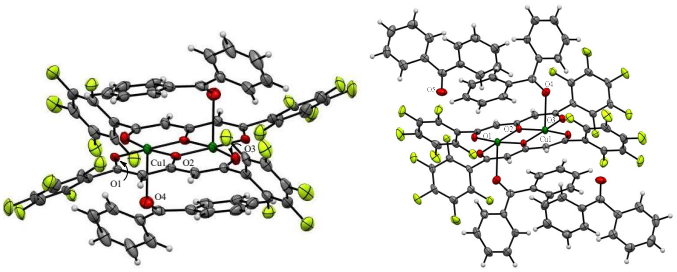

図 2. 擬多形結晶 **2**•(**3**)$_2$ 及び **2**•(**3**)$_4$ の構造

1) Y. Ikumura et. al., *Chem. Eur. J.*, **2020**, *26*, 5051-5060; 2) 生村義徳 et. al., *日本化学会第98春季年会* **2018**, 4A7-03.