

# X線結晶構造解析によるアルコールの分子構造教材を目指した 細孔性錯体の構築

\* 笠井 香代子 • \*\* 戸田 雄哉 • \*\*\* 後藤 太成 •  
\*\*\*\* 高橋 美沙輝 • \*\*\*\*\* 鎌田 真衣

Construction of Porous Complexes for Teaching Material of Molecular Structure of Alcohol by  
X-ray Crystallography

KASAI Kayoko, TODA Yuya, GOTO Takashige,  
TAKAHASHI Misaki and KAMATA Mai

**Key words** : 細孔性錯体 (Porous Complex)  
結晶 (Crystal)  
教材 (Teaching Material)  
X線結晶構造解析 (X-ray Crystallography)  
アルコール (Alcohol)

## 1. はじめに

化学教育において、物質の粒子モデルや分子・イオンの構造を視覚的に捉えることは学習方法として有効である。初等教育で空気や水を粒子モデルで理解することから始まり、中等教育や高等教育では樹脂製の分子模型がよく使用されてきた。最近ではICT機器による分子モデルソフトウェアが普及しつつある。しかし、これらはあくまでも「モデル」や「模型」であって、実在の物質そのものではない。例えば、最も普及している分子構造作画ソフトであるChemDrawやChem3Dを用いれば、たとえ実在しない物質であってもその分子構造を描くことができるが、これらは仮想的・擬似的なものではない。

現在、原子・分子・イオンを直接「見る」ことができる手法として、X線結晶構造解析が最適である。結晶中では原子が三次元的に規則正しく繰り返して配列しており、これにX線を照射すると、原子の周りの

電子によって散乱される。この散乱されたX線を観測すると、結晶中の電子密度、すなわち原子の種類とその三次元的な位置の情報が得られ、物質の構造を「見る」ことができる。食塩や銻物のような無機物から、スクロースやアスピリンなどの有機化合物、さらにはDNAやウイルス、タンパク質に至るまで、結晶であれば構造を知ることができる<sup>1)</sup>。

当研究室では、X線結晶構造解析によって得られる分子構造を教育現場に普及させるために、X線結晶構造解析装置で種々の結晶試料を測定して得られた分子構造のデータをweb上で公開している(宮城教育大学笠井研究室HP <http://crystals.miyakyo-u.ac.jp/>)。これらのデータは、フリーソフトを活用すれば分子構造を可視化することができる。VESTA (Visualization for Electronic and Structural Analysis)<sup>2)</sup>は、代表的なフリーの結晶構造描画ソフトの1つであり、当研究室HPには、これらの分子構造の動画をVESTAで作成して掲載している。

---

\* 宮城教育大学理科教育講座  
\*\* 宮城教育大学教育学部初等教育教員養成課程理科コース (現 福島県喜多方市立塩川小学校)  
\*\*\* 宮城教育大学教育学部初等教育教員養成課程理科コース (現 福島県喜多方市立第一小学校)  
\*\*\*\* 宮城教育大学教育学部初等教育教員養成課程理科コース (現 宮城県涌谷町立月将館小学校)  
\*\*\*\*\* 宮城教育大学教育学部初等教育教員養成課程理科コース

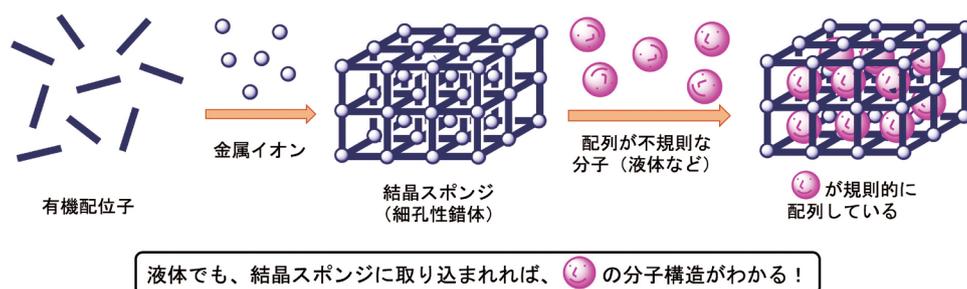


図1 細孔性錯体による結晶スポンジ法の概念図

一方で、この X 線結晶構造解析法の最大の問題は、結晶試料でないと測定できず、結晶化できなかつたり液体であったりする物質では不可能であることである。例えば、アルコールは小学校でもアルコールランプの燃料として身近な有機化合物であるが、メタノール（融点 -96 °C、沸点 64.65 °C）やエタノール（融点 -114.5 °C、沸点 78.325 °C）のような低分子のアルコールは常温で液体であり<sup>3)</sup>、通常は X 線結晶構造解析法で構造決定をすることはできない。この問題に化学者は長年悩まされ、「X 線結晶構造解析の100年問題」と言われてきた。

これを解決したのは、2013年に報告された結晶スポンジ法である<sup>4),5)</sup>。結晶スポンジは分子レベルの空孔が無数に開いた細孔性錯体結晶であり、分子を空孔内に取り込むことができる。取り込まれる分子の形状や性質に合わせて最適な位置に規則的に配列されるため、常温で液体の化合物でも X 線結晶構造解析により構造を明らかにすることができる。結晶スポンジ法の概念図を図1に示す。

結晶スポンジ法で用いられる細孔性錯体の配位子として、これまで主に用いられているのは2,4,6-トリ(4-ピリジル)-1,3,5-トリアジン (2,4,6-Tri(4-pyridyl)-1,3,5-triazine, TPT) である。図2に示すように、ピリジンやトリアジンは窒素を含む六員環で、この窒素はカルボニル基の酸素と類似の電子求引効果を持ち、炭素のπ電子密度が低下する。このため、ピリジンやトリアジン環はπ電子不足系の芳香族とも呼ばれる<sup>6)</sup>。TPT 配位子のピリジン環の窒素が金属イオンと配位結合して細孔性錯体が組み上がり、細孔内に取り込まれた分子は、電子不足の TPT 配位子との相互作用により規則的に配列する。この TPT 配位子による細孔性錯体の模式図を図3に示す。

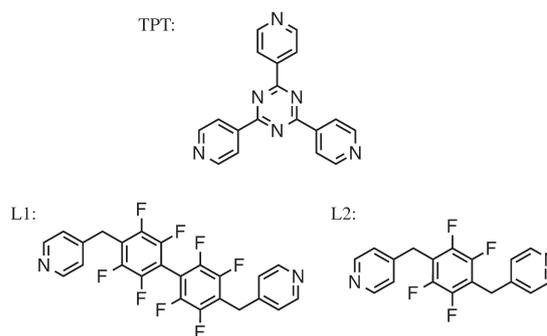


図2 細孔性錯体に用いられる配位子

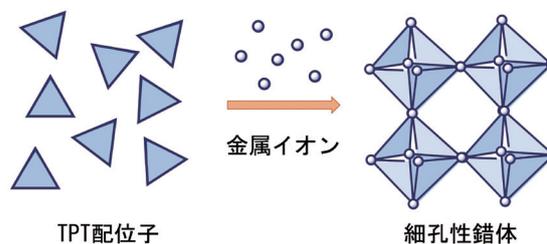


図3 TPT 配位子による細孔性錯体

これまで構造が不明であった複雑な天然化合物も、TPT 配位子をもつ細孔性錯体に取り込むことにより構造決定が可能となった例が報告されている<sup>7)</sup>。この細孔性錯体は比較的大きな空孔を持ち、取り込まれる分子も比較的大きなものが多い。

メタノールやエタノールのような小さい分子には、より小さい配位子による細孔性錯体が適していると考えられる。図2の L1と L2は、2個のピリジルメチル基を含フッ素芳香環で架橋した配位子であり、これまで様々な芳香族化合物を取り込む細孔錯体について報告してきた<sup>8)</sup>。芳香環の水素をすべてフッ素で置換し

たヘキサフルオロベンゼン  $C_6F_6$  は、フッ素の強い電子求引効果により炭素の  $\pi$  電子密度が減少し、環内部が電子欠損状態になっている。これに  $\pi$  電子豊富なベンゼン  $C_6H_6$  と混合すると、両者の  $\pi - \pi$  平面が互いに向き合う方向に強い相互作用が生じる<sup>9)</sup>。このため、L1およびL2配位子のフッ素多置換芳香環は、TPT配位子のトリアジン環と同じように電子不足であり、取り込んだ分子を規則的に配列させる作用を持っている。そこで、アルコールの分子構造教材の開発を目指して、メタノール、エタノール、1-プロパノールを取り込んだL1およびL2配位子による細孔性錯体1-3を合成し、X線結晶構造解析を行った。

## 2. 実験

L1およびL2配位子は文献<sup>8)</sup>に従い合成した。メタノール、エタノール、1-プロパノール、硝酸亜鉛六水和物は、関東化学株式会社の特級をそのまま使用した。硝酸カドミウム四水和物は、ナカライテスク株式会社の特級をそのまま使用した。細孔性錯体1-3のX線結晶構造解析では、Bruker AXS社製のSMART APEX II で、Mo  $K\alpha$  ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) をX線源として測定した。結晶学的データを表1に示す。構造解析のデータは、CrystalMaker Software社製のCrystalMaker® Xにより結晶構造を可視化した。

表1 細孔性錯体1-3の結晶学的データ

	1	2	3
Formula	$C_{30}H_{32}N_6O_8F_{16}Cd$	$C_{29}H_{24}N_5O_7F_6Zn$	$C_{39}H_{38}N_6O_{10}F_8Zn$
$M_r$	1261.21	733.91	968.1
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic
Space group	$P2_1/c$	$P2_1/n$	$P2_1/n$
$a$ [ $\text{\AA}$ ]	17.8671 (17)	8.6442 (4)	14.632 (2)
$b$ [ $\text{\AA}$ ]	15.2609 (15)	23.2125 (12)	19.449 (3)
$c$ [ $\text{\AA}$ ]	9.1661 (9)	15.2362 (8)	15.717 (3)
$\beta$ [ $^\circ$ ]	100.2540 (10)	97.2950 (10)	111.506 (2)
$V$ [ $\text{\AA}^3$ ]	2459.4 (4)	3032.5 (3)	4161.1 (11)
$Z$	2	4	4
$T$ [K]	130 (2)	136 (2)	296 (2)
$\rho_{\text{calc}}$ [ $\text{Mg m}^{-3}$ ]	1.703	1.608	1.545
$\mu$ ( $M_{\text{ok}\alpha}$ ) [ $\text{mm}^{-1}$ ]	0.567	0.903	0.691
$F(000)$	1260	1492	1984
Theta range for data collection [ $^\circ$ ]	1.158 to 27.563	1.608 to 27.779	1.628 to 27.665
Index ranges	$10 \leq h \leq 22, -19 \leq k \leq 15, -11 \leq l \leq 11$	$-11 \leq h \leq 11, -9 \leq k \leq 30, -19 \leq l \leq 19$	$-18 \leq h \leq 16, -21 \leq k \leq 23, -15 \leq l \leq 20$
Unique reflections	5182	6429	8702
Parameters	369	434	579
Goodness-of-fit	1.092	1.046	1.064
Final $R_i$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0.0400	0.0352	0.0519
$wR_2$ (all data)	0.1051	0.0811	0.1501
Reflections collected ( $R_{\text{int}}$ )	12192, 0.0120	16058, 0.0184	21446, 0.0189
Reflections collected ( $I > 2\sigma(I)$ )	4817	5451	7218
Largest diff. peak/hole [ $e\text{\AA}^{-3}$ ]	1.489 / -0.726	0.664 / -0.529	0.702 / -0.804

## 2-1 メタノールを取り込んだ細孔性錯体1 {[Cd(L1)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]·(CH<sub>3</sub>OH)<sub>2</sub>}<sub>n</sub>の合成

硝酸カドミウム四水和物 Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (9.3 mg, 0.03 mmol) の水溶液 (0.40 mL) に、L1 (28.8 mg, 0.06 mmol) のメタノール溶液 (1.6 mL) を加えて攪拌した後に濾過した。濾液を5℃で12時間放置すると、無色のプリズム状結晶の細孔性錯体1が得られた (16.5 mg、収率44%)。この結晶の元素分析を行い、CHNの質量%を測定したところ、0.7402 mg 中でそれぞれ C 47.92%、H 2.26%、N 6.99% であり、理論値の C 47.62%、H 2.56%、N 6.66% (示性式: C<sub>50</sub>H<sub>32</sub>N<sub>6</sub>O<sub>8</sub>F<sub>16</sub>Cd) とほぼ一致していた。

## 2-2 エタノールを取り込んだ細孔性錯体2 {[Zn<sub>2</sub>(L2)<sub>3</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]·(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>}<sub>n</sub>の合成

硝酸亜鉛六水和物 Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (8.9 mg, 0.03 mmol) の水溶液 (0.03 mL) に、L2 (15.0 mg, 0.045 mmol) のエタノール溶液 (1.0 mL) を加えて攪拌した後に濾過した。濾液を室温で24時間放置すると、無色のプリズム状結晶の細孔性錯体2が得られた (9.1 mg、収率41%)。この結晶の元素分析を行い、CHNの質量%を測定したところ、0.7717 mg 中でそれぞれ C 47.29%、H 2.81%、N 10.15% であり、理論値の C 47.31%、H 2.98%、N 9.85% (示性式: C<sub>56</sub>H<sub>42</sub>N<sub>10</sub>O<sub>13</sub>F<sub>12</sub>Zn<sub>2</sub>, [Zn<sub>2</sub>(L2)<sub>3</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]·CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH) とほぼ一致していた。

## 2-3 1-プロパノールを取り込んだ細孔性錯体3 {[Zn(L2)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]·CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH}<sub>n</sub>の合成

硝酸亜鉛六水和物 Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (8.9 mg, 0.03 mmol) の水溶液 (0.025 mL) に、L2 (20.0 mg, 0.06 mmol) の1-プロパノール溶液 (0.15 mL) を加えて攪拌した後に濾過した。濾液を室温で24時間放置すると、無色のプリズム状結晶の細孔性錯体3が得られた (7.3 mg、収率25%)。この結晶の元素分析を行い、CHNの質量%を測定したところ、0.9467 mg 中でそれぞれ C 48.24%、H 3.52%、N 9.28% であり、理論値の C 48.01%、H 3.65%、N 8.96% (示性式: C<sub>37.5</sub>H<sub>34</sub>N<sub>6</sub>O<sub>9.5</sub>F<sub>8</sub>Zn, [Zn(L2)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]·0.5CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH·3H<sub>2</sub>O) とほぼ一致していた。

## 3. 結果と考察

### 3-1 細孔性錯体1 {[Cd(L1)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]·(CH<sub>3</sub>OH)<sub>2</sub>}<sub>n</sub>の構造

錯体1の結晶構造を図4に示す。図4(a)のように、1の非対称単位には、0.5個のCdイオン、1個の硝酸イオン NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、トランス立体配座を持つ1個のL1配位子、1個のメタノール分子が含まれている。Cdイオンには、4個のピリジン環の窒素が平面四配位に、2個の単座 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> イオンの酸素が垂直方向に配位し、八面体六配位になっている。これを拡張すると、図

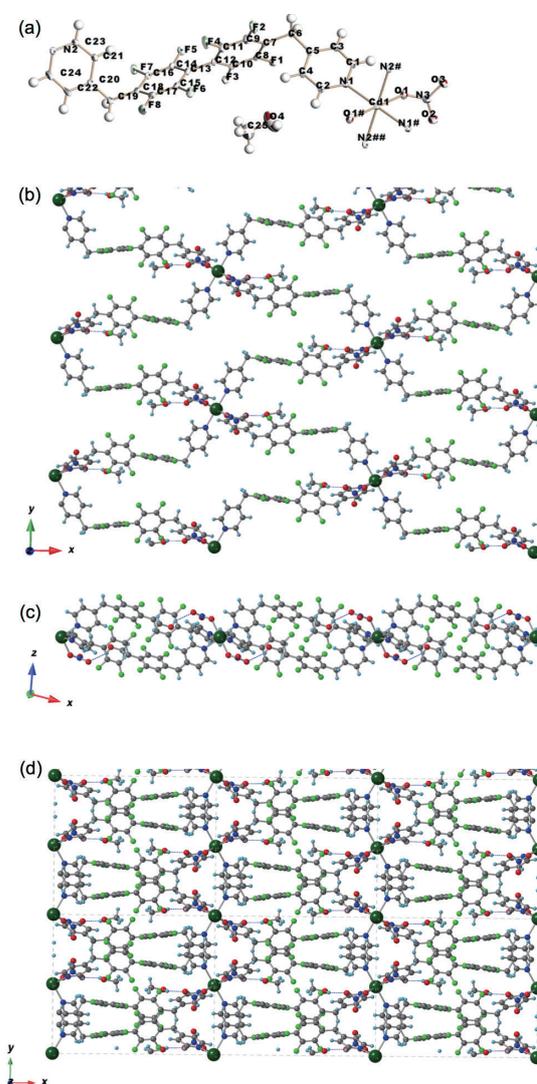


図4 細孔性錯体1の構造 (a) 非対称単位と配位環境 (水素以外の原子は確率30%の熱振動楕円体で示す。#は対称操作による移動を示す。) (b) 二次元格子状構造の上面図 (水素結合を青色の破線で示す) (c) 二次元格子状構造の側面図 (d) 重なった二次元格子状構造の上面図 (単位格子を灰色の破線で示す)

4(b)のように二次元格子状構造であり、一辺の距離は19.22 Å、対角線のCd原子間距離は35.28×15.26 Åである。メタノール分子は、ヒドロキシ基-OHの水素とNO<sub>3</sub><sup>-</sup>の酸素との間の水素結合(O(4)-H(4B)···O(3): 2.26 Å)により格子内に取り込まれている。図4(c)に、この二次元格子状構造の側面図を示す。二次元シート内のCdイオンはすべて同一平面上にあり、比較的平らなシートを形成している。このシート同士は、互いに立体反発を避けるように、格子の中央の空間に半ば入り込んで積層している。図4(d)に、積層した二次元格子状構造の上面図を示す。

### 3-2 細孔性錯体2 {[Zn<sub>2</sub>(L2)<sub>3</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]·(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>}<sub>n</sub>の構造

錯体2の結晶構造を図5に示す。図5(a)のように、2の非対称単位には、1個のZnイオン、2個の硝酸イオンNO<sub>3</sub><sup>-</sup>、トランス立体配座を持つ1.5(=0.5×3)個のL2配位子、1個のエタノール分子が含まれている。Znイオンには、3個のピリジン環の窒素が3方向からT字型に配位し、その反対側から2個のNO<sub>3</sub><sup>-</sup>

イオンの酸素が配位している。これを拡張すると、図5(b)のように、6個の金属イオンとL2配位子で大きな空孔を取り囲む二次元レンガ状構造である。格子状構造とレンガ状構造の模式図を図6に示す。このレンガ状構造の大きな空孔の中央に、2つのエタノール分子がヒドロキシ基-OHの水素とNO<sub>3</sub><sup>-</sup>の酸素との間の水素結合(O(7)-H(7A)···O(2): 2.28 Å)により取り込まれている。この二次元レンガ状構造は、2方向に平行に積層し、互いに約38°の傾斜で相互貫通している。細孔内に分子ではなく細孔錯体自身を取り込む相互貫通は時折見られる現象であり<sup>10), 11)</sup>、この錯体2での相互貫通は「傾斜した相互貫通(inclined interpenetration)」と呼ばれ、二次元シート構造から三次元への高次構造へ展開している点で興味深い現象である<sup>11)</sup>。図5(c)に、2方向にそれぞれ広がる2枚の相互貫通シート構造を示す。相互貫通の様子がわかるように、赤/青の立体図で示してある。図5(d)に、積層した二次元シート構造の上面図を示す。

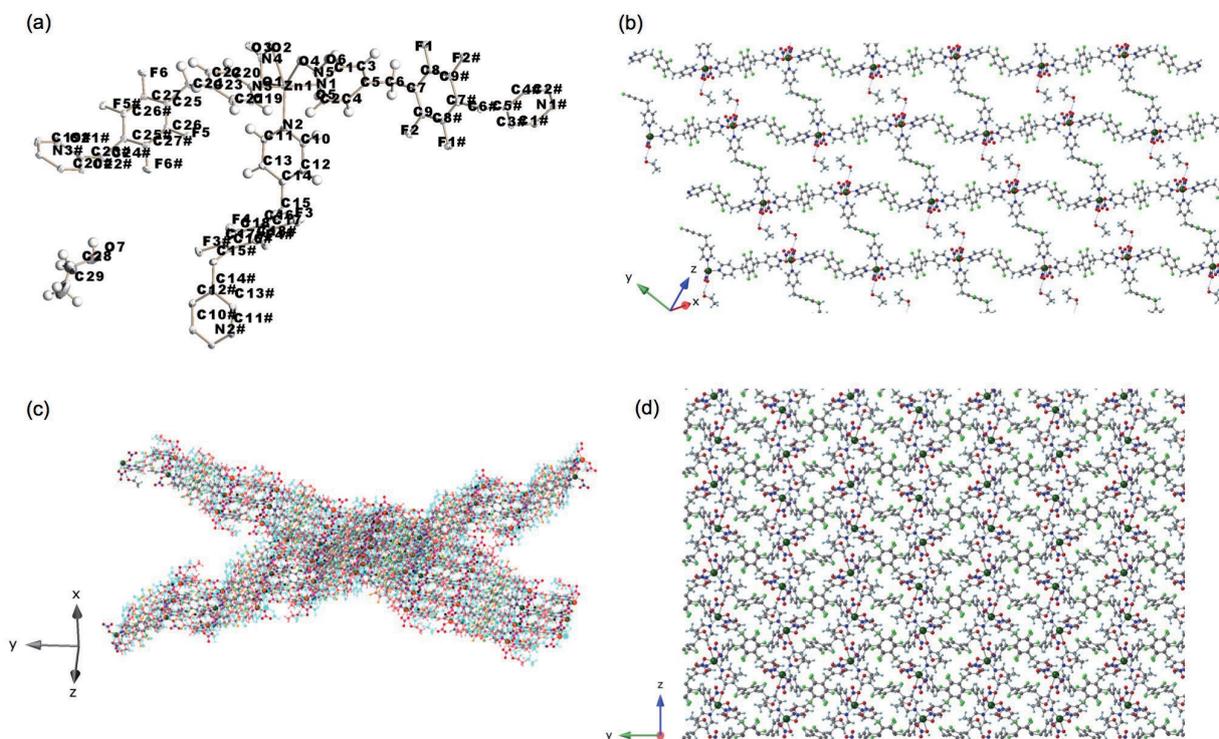


図5 細孔性錯体2の構造 (a)非対称単位と配位環境(水素以外の原子は確率30%の熱振動楕円体で示す。#は対称操作による移動を示す。)(b)二次元レンガ状構造の上面図(水素結合を青色の破線で示す)(c)相互貫通した2枚の二次元レンガ状構造(赤/青の立体図で示す)(d)積層した二次元シート構造の上面図

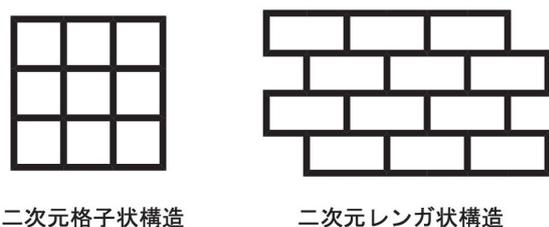


図6 二次元格子状構造と二次元レンガ状構造

### 3-3 細孔性錯体3 $\{[Zn(L2)_2(NO_3)_2] \cdot CH_3CH_2CH_2OH\}_n$ の構造

錯体3の結晶構造を図7に示す。図7(a)のように、3の非対称単位には、1個のZnイオン、2個の硝酸イオン  $NO_3^-$ 、シス立体配座を持つ2個のL2配位子、1個の1-プロパノール分子、3個の水分子が含まれている。Znイオンには、4個のピリジン環の窒素が平面四配位に、1個の単座  $NO_3^-$  イオンの酸素と1個の水分子の酸素が垂直方向に配位し、八面体六配位になっている。もう1個の  $NO_3^-$  イオンは、Znイオンに配位結合していない。これを拡張すると、図7(b)の

ように、2個のZn (Zn原子間距離は12.55 Å) と2個のシス立体配座のL2に囲まれた環状の空隙を持つ一次元鎖状構造である。図7(b)と図7(c)のように、Znイオンに配位結合していない  $NO_3^-$  イオンの酸素は、ピリジン環の水素との間の水素結合で結ばれている ( $C(19)-H(19A) \cdots O(5) : 2.38 \text{ \AA}$ )。この硝酸イオンの酸素は、1-プロパノール分子のヒドロキシ基  $-OH$  の水素と水素結合をしている ( $O(10)-H(10A) \cdots O(7) : 2.34 \text{ \AA}$ )。図7(d)に積層した一次元鎖状構造を示す。

### 4. 結論

金属イオンとしてCd(II)あるいはZn(II)を、有機配位子としてL1あるいはL2を持ち、メタノール、エタノール、1-プロパノールを取り込んだ細孔性錯体1-3の構築とX線結晶構造解析を行った。今後は、この結晶構造データを基にアルコールの分子構造教材を作成し、実践する予定である。

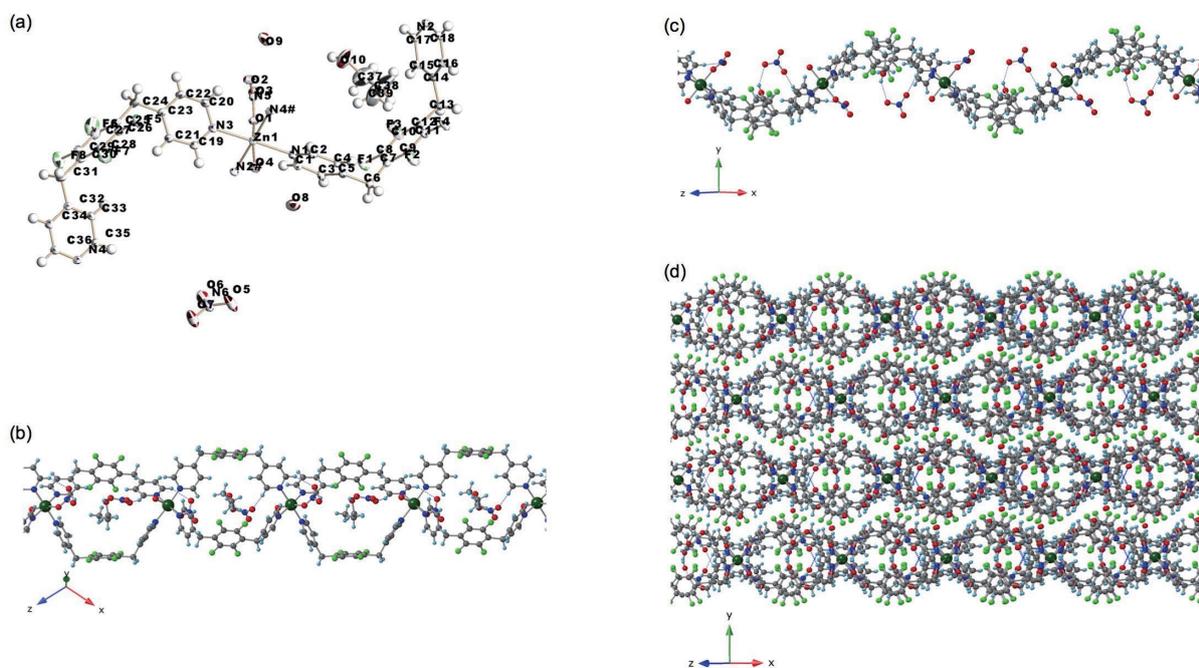


図7 細孔性錯体3の構造 (a) 非対称単位と配位環境 (水素以外の原子は確率30%の熱振動楕円で示す。#は対称操作による移動を示す。) (b) 一次元鎖状構造の上面図 (水素結合を青色の破線で示す) (c) 一次元鎖状構造の側面図 (d) 積層した一次元鎖状構造の側面図

## 参考文献

- 1) 平山令明 (2012). 結晶とはなにか—自然が作る対称性の不思議. 講談社.
- 2) K. Momma and F. Izumi (2011). VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data, *J. Appl. Crystallogr.*, 44, 1272-1276.
- 3) 大木道則 他 編 (1994). 化学辞典 東京化学同人.
- 4) 猪熊康英・藤田誠 (2013). 常識を覆す結晶構造解析「結晶スポンジ」法 化学 68巻 8号 35-40ページ.
- 5) 猪熊泰英 (2014). 細孔性錯体を用いた結晶化を必要としない結晶構造解析法の開発 *Bull. Jpn. Soc. Coord. Chem.* 63巻 29-37ページ.
- 6) 廣谷功・坂本尚夫 (2008). 芳香族ヘテロ環化合物の化学 反応性と環合成. 講談社.
- 7) 李鐘光・藤田誠 (2017). 結晶スポンジ法による天然化合物の構造決定 *現代化学* 11号 42-46ページ.
- 8) K. Kasai and M. Fujita (2007). Guest-Dependent Flexible Coordination Networks with Fluorinated Ligands, *Chem. Eur. J.*, 13, 3089-3105.
- 9) 日本学術振興会フッ素化学第155委員会 編 (2004). フッ素化学入門 先端テクノロジーに果すフッ素化学の役割. 三共出版.
- 10) K. Kasai and M. Sato (2006). Interpenetrating Coordination Polymers from  $\text{Cu}^{\text{I}}$  or  $\text{Ag}^{\text{I}}$  and Flexible Ligands: 2D Polyrotaxanes and Interpenetrating Grids, *Chem. Asian. J.*, 1, 344-348.
- 11) K. Kasai, S. Nara, and S. Yamada (2016). Synthesis, Structure, and Clathration Ability of Two-Dimensional Coordination Networks with Inclined Interpenetration, *Bull. Miyagi Univ. of Educ.*, 50, 121-126.

(令和元年9月27日受理)

