

## 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

堀 顕子\*†

\*芝浦工業大学工学部 埼玉県さいたま市見沼区深作307 (〒337-8570)

† Corresponding Author, E-mail: aho@shibaura-it.ac.jp

(2019年8月19日受付, 2019年8月26日受理)

## 要 旨

色や分子構造を大きく変えることなく、物質の性質を劇的に変える置換基はフッ素である。従来からフッ素は強い分子内電子吸引効果と特異的な分子間相互作用の発現から機能性材料に用いられてきた。ここでは、芳香族フッ素化合物の四重極モーメントに焦点を当て、無極性物質に対する分子認識機構や固体材料への応用を紹介する。

キーワード：金属錯体、静電的相互作用、単結晶X線構造解析、フッ素、分子認識

## 1. 序

フッ素は樹脂、コーティング材、医薬品など幅広い利用が知られている<sup>1,2)</sup>。フッ素置換が引き起こす優れた特性は、フッ素の最大の電気陰性度と強固な共有結合から議論されるが、そのサイズも重要である。フッ素のファンデルワールス半径は147 pmであり、希ガスのヘリウムを除き、水素の次に小さい(水素は120 pm)。すなわち、この世界にあふれた化学物質、とりわけ炭化水素の水素を、大きな構造学的不利益や置換反応への拒絶なくフッ素に置き換えることができる。よって、さまざまなフッ素化合物が作られ、フッ素の電子吸引効果に基づく新たな機能が創出されている。

一方、20世紀後半から急速に発展を遂げている、弱い分子間相互作用に焦点を当てた超分子化学分野においても、フッ素の役割は大きいと期待している。近年、さまざまな有機分子や金属錯体が自己組織化により精密に集積し、集積構造特有の物性や機能が見いだされている<sup>3)</sup>。これらの集積体の構築や分子認識の駆動力として、水素結合や配位結合など比較的弱い相互作用が注目されている。しかしながら、結晶中における集積構造を制御することは未だ難しく、より弱い相互作用を的確に制御し、活用する方法論の開発が必要である。そのような背景のもと、芳香族化合物の「静電的相互作用」に注目し、結晶中における化合物の配向制御や分子認識機能の開発が進められている<sup>4,5)</sup>。ここで、静電的相互作用はほぼすべての分子性化合物に存在す

る相互作用であり、最もよく知られている例は、芳香族分子間で見られる $\pi$ - $\pi$ スタッキングである。詳細は後述するが、ベンゼンの $\pi$ - $\pi$ スタッキングは分子内の静電荷分布により、ずれた配向やCH- $\pi$ と呼ばれる立ち上がった構造が安定化するため、集積後のベンゼン類の位置と方向性を明確に制御することは困難である。そこで、芳香族炭化水素の水素をフッ素に置き換えることから分子内の静電荷分布と四重極モーメントを制御し、分子間での配列様式をより高度に設計する方法論が必要とされる。とくに、強い電荷の影響を受ける金属錯体やイオン性化合物ではこのような弱い分子間相互作用の開発例は限られたものであり、本方法論を一般化することができれば、錯体化学、フッ素化学、結晶工学をまたぐ新しい研究領域に貢献することが期待される。

## 2. 四重極モーメントの基礎

## 2.1 四重極モーメントとは

自然界にある多くの物質は電氣的に中性であっても、分子レベルで厳密に見ると電荷が偏っている。高校化学において扱う極性は、原子の電気陰性度の差から説明される。二つの異なる原子が結合すると電荷の偏りが二原子間で生じ、その電荷の方向性(モーメント)が原子配列によって打ち消されない場合、その分子は電荷の偏りを保持するため極性分子と呼ばれる。このとき、それぞれの分子内の原子は電荷の偏り( $\delta^+$ や $\delta^-$ )を帯びるため、個々を単極子とみなすことができる(図-1a)。二つの近接した正負の電荷の対を電気双極子と呼び、双極子モーメントはその電荷の絶対値と距離C m(クーロン・メートル)であらわす(図-1b)。双極子モーメントが分子内に複数

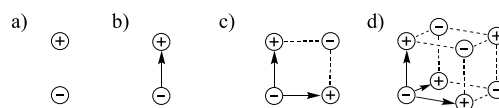


図-1 a) 単極子, b) 双極子, c) 四重極子, d) 八重極子のイメージ図



〔氏名〕 ほり あきこ  
〔現職〕 芝浦工業大学工学部 准教授  
〔趣味〕 スケッチ, 旅行, ボウリング  
〔経歴〕 1997年愛媛大学理学部化学科卒業。2002年名古屋大学大学院工学研究科物質化学専攻博士課程修了(博士(工学))。2002年からコンポ研究博士研究員, 日本学術振興会特別研究員(PD)を経て, 2006年から北里大学理学部化学科助教, 2015年より現職。