

平成 21 年 3 月 31 日現在

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2006～2008

課題番号：18550118

研究課題名(和文) シアノ架橋金属錯体ホスト包接体の誘電特性と機能性開拓

研究課題名(英文) Dielectric properties and development of functionality of metal complex host inclusion compounds formed with cyano bridges

研究代表者

錦織 紳一(Nishikiori Shin-ichi)

東京大学・大学院総合文化研究科・准教授

70134400

研究成果の概要：

極性分子をゲストとするシアノ架橋金属錯体ホスト包接体のゲストの動的挙動と低温での最終の配列状態を誘電率、固体 NMR、熱分析、X 線回折法などにより調べた。ゲストが包接体内で三次元配置された場合は最終的に秩序状態、一次元配置された場合は無秩序状態となった。また、極性ゲストを包接することにより、ベイボクロミズムとスピン転移を発現するシアノ架橋金属錯体ホストの開発に成功した。

交付額

(金額単位：円)

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|--------|-----------|---------|-----------|
| 2006年度 | 2,100,000 | 0 | 2,100,000 |
| 2007年度 | 800,000 | 240,000 | 1,040,000 |
| 2008年度 | 800,000 | 240,000 | 1,040,000 |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 総計 | 3,700,000 | 480,000 | 4,180,000 |

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：電気・磁氣的性質、誘電性

1. 研究開始当初の背景

表題にある「シアノ架橋金属錯体ホスト包接体」は、近年、化学の一般的概念として定着した超分子構造体の一種とみなされるものである。超分子構造体とは、共有結合以外の引力的な原子間あるいは分子間の相互作用により原子や分子が集合して出来た構造体であり、構造の多様性、規模、空間次元性、柔軟性などの面で、共有結合のみからなる化合物に比べ圧倒的に高い自由度を持つ。物質の範囲も広く、比較的 low molecular weight のものから生体関連物質まで様々なものがその範疇に属す

ると考えられている。本研究で取り上げる包接体は、入れ物として機能する「ホスト」と呼ばれる化合物と、その内部に収まる「ゲスト」と呼ばれる化合物から成立する物質である。ホストとゲストの間には共有結合は無く、それらの集合状況や相互作用は正に超分子的である、と同時にホストである多次元連続構造金属錯体自体が超分子の一種であり、二重の意味で超分子的な物質である。事実、「シアノ架橋金属錯体ホスト包接体」の元祖である、金属錯体をホストとする包接体として最も古典的な Hofmann 型包接体は、超分子の

概念が生まれる原動力のひとつとなった化合物群である。

超分子構造体は緩い結合的相互作用により成立しているため、構造柔軟性や構成部位の動的自由度が高いことが多く、本質的に構造に動的な要素が含まれていると言っても過言でない。最近の動向として、このような構造体をベースにして、その動的な側面を活かした研究が、化学の一つの横断的分野として定着しつつある。分子機械、分子ローター、ゲストの出し入れや交換による構造や物性の変化と制御、ホスト空間におけるゲストの化学反応などがその代表例である。

「シアノ架橋金属錯体ホスト包接体」においては、超分子構造体開発の流れ以前と以後に渡り、現在までに数多くのホストの合成開発と構造研究が行われて来たものの、それら包接体の物性面や応用面での研究がほとんど行われていない。本包接体群には、いろいろな空間次元性を持つホストがあり、ホスト・ゲスト間あるいはゲスト・ゲスト間の相互作用を試す場としては魅力ある系である。本研究では、シアノ架橋金属錯体ホスト内に極性分子をゲストとして置き、そこでのゲストの動的挙動、またその動的挙動から生まれる包接体としての特性について知見を得ようと考えた。

2. 研究の目的

包接体はホストから構造的に独立したゲストを内包した超分子的構造体で、内包されたゲストには当初から動的自由度が備わっている。それは、振動、回転、再配向運動や並進運動、さらには包接体外部の分子との入れ替わりなど機械的で比較的大きな動きである。申請者の研究の全体構想は、包接体のこのような動的特性を単独で、あるいはゲスト・ゲスト間またはホスト・ゲスト間の相互作用を介し、時にはホストの動的特性も絡めて、様々な機能発現に結びつけることである。それには、いろいろな切り口が考えられるが、本研究では、シアノ架橋金属錯体ホスト包接体を対象に、以下の3つを目的とした。

- (1) 極性ゲストを包接した包接体中でのゲストの動的挙動と、その結果包接体の示す特性、すなわち誘電特性の評価。
- (2) 極性ゲストの動きが凍結する際の協同効果の有無および凍結状態の配向の秩序・無秩序性の評価。
- (3) 上記の動的挙動や協同効果と他の物性との複合による特性開拓。

3. 研究の方法

固体中のゲスト分子挙動の観測には、固体NMR、熱測定、X線回折法等が一般的によく用いられる。これらの手法は本研究でも用い

るが、本研究では極性分子ゲストの挙動を観測することから、誘電率測定が非常に有効な手段となり得る。誘電率からは、誘電性はもちろんであるが、NMRに比べ遅い分子運動の情報を得ることが出来るため、特にゲスト間相互作用が熱運動に対し相対的に増大し影響を持つ低温領域でのゲスト運動情報を得ることを試みる。また、目的の(3)に関しては、Fe(II)をシアノ架橋金属錯体ホストに埋め込み、そのスピントスオーバーを極性ゲストの動的挙動から制御することを試みた。研究方法をまとめると以下ようになる。

- (1) 研究対象の包接体試料の合成と調整。
- (2) 元素分析、熱重量分析、赤外スペクトル、示差走査熱量測定、粉末X線回折、結晶X線構造解析等による一般的なキャラクタリゼーション。
- (3) 固体NMR、誘電率測定、熱容量測定によるゲスト運動の解析。
- (4) 研究目的(3)に対して磁化率、メスバウアー・スペクトル、EXAFS等の測定を行った。

4. 研究成果

実際には試行錯誤的に多数の物質系の実験を行ったが、ここでは3種の化合物系について述べる。以下の $[N(CH_3)_4][CdCu(CN)_4] \cdot HCl_3$ と $Cd(1,6\text{-da})Ni(CN)_4 \cdot C_6H_5F$ は研究目的(1)と(2)に対しての、 $Fe(4,4\text{-bpy})Ni(CN)_4 \cdot 2.5H_2O$ は研究目的(3)に対しての成果である。

(1) $[N(CH_3)_4][CdCu(CN)_4] \cdot HCl_3$

この包接体の特徴は、高い対称性の三次元ホスト、規則正しく配置されたゲスト、全体に占めるゲストの体積が大きくゲストの状態が包接体全体に大きく影響すると予測されることである。ホストは $CdCu$ シアノ錯体 $[CdCu(CN)_4]$ で、正四面体4配位のCu(I)およびCd(II)の間をCN-が架橋配位してできたダイヤモンド型三次元フレームワーク構造を持つ(図1)。ホスト内にはゲストとしてテ

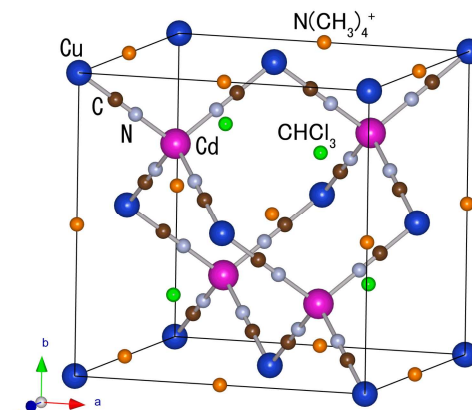


図1 $[N(CH_3)_4][CdCu(CN)_4] \cdot HCl_3$ の結晶構造。 $N(CH_3)_4^+$ 、 $CHCl_3$ は重心位置のみ示す。

トラメチルアンモニウムイオン $N(CH_3)_4^+$ とクロロホルム $CHCl_3$ が 1:1 の割合で交互に配置されている。 $N(CH_3)_4^+$ は、ホストの負電荷を相殺するための必須のゲストである。 $CHCl_3$ は、四塩化炭素 CCl_4 等の他の中性ゲストに置換も出来るが、ここでは極性分子 $CHCl_3$ (1.02 D) の場合を扱う。

誘電率測定の結果を図 2 に示す。全測定温度領域で誘電分散は見られず、 $CHCl_3$ は、少なくとも 10^6 Hz 以上の速い運動状態が静止状態にある。188 K と 175 K に大きな誘電率 (ϵ') の変化が観測された。熱容量測定でも同じ 2 つの温度で一次転移が観測された。高温側より、相と相と。重水素化した $CDCl_3$ 包接体の 2H -NMR 粉末パターンの線形解析結果も合わせて、 $CHCl_3$ は、相では常誘電状態、すなわち個々の $CHCl_3$ が独立に高速で等方的な回転運動状態、相では完全に静止した状態、相では静止が解かれ運動性を獲得しているものの完全な等方回転状態には至っていない状態と考えられる。なお、この包接体は液体窒素 (77 K) で急冷すると焦電性を示し、相では極性結晶、すなわち $CHCl_3$ の分子配向が一定方向にそろった状態になる。また、粉末 X 線回折パターンは相では図 1 の立方晶を反映した単純なパターンを示すが、相、相と段階的に複雑化したパターンに変化し、 $CHCl_3$ の運動性が落ちるに従いホストの対称性も低下している。

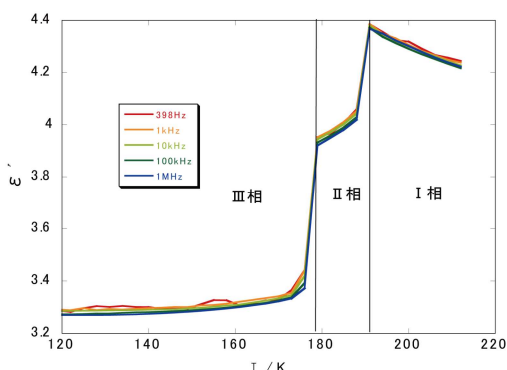


図 2 $[N(CH_3)_4][CuCd(CN)_4] \cdot CHCl_3$ の誘電率

他方の $N(CH_3)_4^+$ ゲストは、室温から少なくとも 120 K 付近までは、 10^7 Hz 以上の高速等方回転運動を行っているが、 1H -NMR のスピン格子緩和時間 (T_1) より、相から相へと転移する際に活性化エネルギー (E_a) が $5.2(1) \text{ kJ mol}^{-1}$ から $15.1(5) \text{ kJ mol}^{-1}$ へと変化することが示された。これは、 $N(CH_3)_4^+$ と $CHCl_3$ は包接体中でそれぞれ別のキャビティ内に位置するが、ホストのフレームワークの穴を通して接触があるため、互いの運動状態が影響を及ぼしあっていることの反映と考えられる。両者は、包接体内で交互に配置されているので、互いの状態変化は相互に作用し合い包接体全体に伝播され協同効果としての発現に寄与すると思われる。一方、

$N(CH_3)_4^+$ は元来 T_d 対称を持つことから、分子運動の有無にかかわらず分子形状と体積は一定で変化しない。運動の有無に応じて構造的に変化が生じるのは対称性の低い $CHCl_3$ の方である。従って、ホストの変形は $CHCl_3$ の運動性の変化に呼応したものであり、この両者の運動が協同効果のもうひとつの源泉であると考えられる。

結論として、三次元配列を持つ本包接体においては、 $CHCl_3$ はランダムな動的状態から秩序だった分子配向を持つ凍結状態に協同的にその状態を変える。その協同効果を担うものとして $CHCl_3$ と $N(CH_3)_4^+$ 間の相互作用と $CHCl_3$ とホスト・フレームワーク間の相互作用の二つが重要な要素であると考えられる。

(2) $Cd(1,6\text{-da})Ni(CN)_4 \cdot C_6H_5F$

この包接体の特徴は、一次元トンネル型のキャビティと、その内部に一行に包接されている芳香族分子ゲストである。芳香族分子ゲストに並進の自由度はないが、芳香環平面内での回転の自由度はある。従って、ゲストに極性があると、図 3 に示す一次元に並んだゲスト間で静電的な相互作用を持ちながら各ゲストが再配向運動をしている状況を作り出すことが出来る。この状況は、磁性研究などでモデルとしてよく使われる 1D Ising モデルをマクロに現実化したものとみなせる。1D Ising モデルでは、スピン間に相互作用があるにもかかわらず 0 K に至るまでスピン配向が秩序化しないことが理論的に立証されている。ゲストの極性を 1D Ising モデルのスピンに見立てた本包接体のマクロな現実の系において、ゲストがどのように振る舞い、最終的にどのような状態に落ち着くのか興味を持たれるところである。

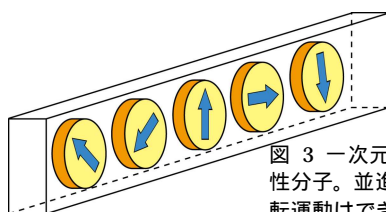


図 3 一次元に並んだ平面極性分子。並進はできないが回転運動はできる。

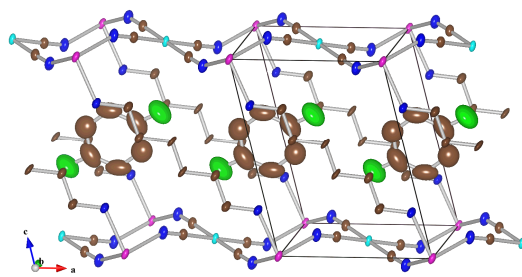


図 4 $Cd(1,6\text{-da})Ni(CN)_4 \cdot C_6H_5F$ の結晶構造。一次元トンネル内にフルオロベンゼンが一行に並び反転再配向運動をしている。

Cd(1,6-da)Ni(CN)₄·C₆H₅F (1,6-da は 1,6-ジアミノアルカン、C₆H₅F はフルオロベンゼン (1.63 D)) の 153 K での結晶構造を図 4 に示す。C₆H₅F の配向には、180 度逆転した 2 つの配向をそれぞれ 50% ずつとる乱れがある。これは、Ising モデルで可能なスピン配向が 2 つに限定されている状況と類似している。重水素化した C₆D₅F の ²H-NMR 粉末パターンの線形解析より、この乱れは動的なものであり、150 K 以上では 2 つの配向間で反転運動をしていることが示された。E_a は約 10 kJ mol⁻¹ である。誘電率測定の結果を図 5 に示す。200 K から 80 K にかけて、および 40 K から 10 K にかけて二つの分散が見えている。高温側の分散は、NMR で見えていたゲストの反転運動で、誘電率測定より 100 K 付近で約 400 Hz の速度を持つことがわかる。この動的な乱れがさらに低温でどうなるか調べるため熱容量測定を行ったところ、60 K にガラス転移が観測されたことから、この温度で反転運動は乱れを持ったまま凍結したことがわかった。すなわち、60 K においてポテンシャル障壁を乗り越えて反転運動をすることができなくなり、ゲストは 2 つの配向のどちらかに固定された。その際の配向の取り方に規則性はなく、配向の乱れは残ったままである。これ以下の温度では、ポテンシャルの底での振動運動のみが存在し、それに対応するのが低温側の分散である。

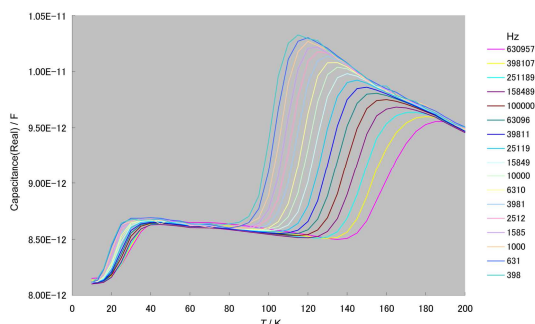


図5 Cd(1,6-da)Ni(CN)₄·C₆H₅F の誘電率(実部)

結論として、本包接体の一次元配列したゲスト系においては、ゲスト配向は秩序化することなく、乱れた状態で凍結、すなわちガラス化した。すなわち、ゲスト間の相互作用が有効に作用することなく終わった。これは 1D Ising モデルの帰結と同じである。本系は現実の系であり、第一近似としては一次元系とみなせるが、必ず三次元的な相互作用があるはずで、これらが総和として結局は相殺され、一次元の次元性が強く表れた結果であろう。逆に、本包接体は、理想に近い一次元を提供できる現実の物質であり、今後の分子運動や分子間相互作用に関する研究での実験、検証の場としての利用が期待できる。

なお、先の(1)は三次元配置で最終的に秩序状態、本ケースでは一次元配置で最終的に無秩序状態という、空間次元性に対応して対照的な結果となった。これは、一般に言われている相互作用の次元性と協同現象のありかたと一致しているが、(1)の場合はホストの変形という別の要素が加わっている。この点はシアノ架橋金属錯体ホスト包接体特有の事情と考えているが、このことがどれだけ影響を持つかは今後事例を増やして検討する必要がある。

(3)Fe(4,4-bpy)Ni(CN)₄·2.5H₂O

この系においては、極性ゲストの包接化によりホスト金属錯体中の Fe(II) のスピン状態の変化を誘起することを試みた。

基盤となるシアノ架橋金属錯体ホスト包接体は Hofmann 型包接体で、そこに架橋配位子として 4,4'-bipyridine を用い、Fe(II) に適度な配位子場を与えると同時にホストの 3 次元化とキャビティ体積の増大による包接能の拡大を行った。現時点で、結晶体の試料が得られておらず、正確な構造は不明であるが、元素分析、赤外スペクトル、粉末 X 線回折パターン、Fe および Ni K 端 EXAFS スペクトルより、図 6 に示す構造が推定されている。そこでは、約 250 Å³ のキャビティ空孔が形成され、内部に 2.5 個の水分子が存在するが、他のゲストのために少なくとも 150 Å³ 以上の空間が保持されている。

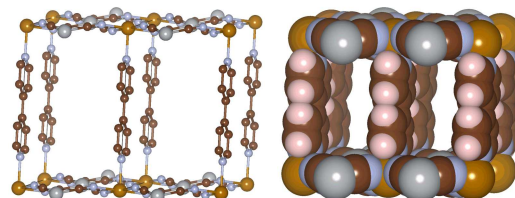


図 6 Fe(4,4-bpy)Ni(CN)₄·2.5H₂O の推定構造。左：棒球モデル(H原子は略す)、右：space filling モデル

この錯体のスピン状態にはこれといった特性はないが、この錯体にエタノールやアセトンの蒸気を曝すと、これらの極性分子をゲストとして取り込み、錯体自体の色が変化するベイポクロミズムを示した。このゲストを包接した状態の錯体は、温度に応じて Fe(II) のスピン状態が高スピン状態と低スピン状態の間で変化するスピנקロスオーバーを示した。その発現の仕方は、ゲスト種によって異なり、エタノールではヒステリシスを伴う 2 段階のスピン転移、アセトンではヒステリシスを伴う 1 段階のスピン転移として発現した。磁化率の温度変化のグラフ(図 7)に、その様子が見て取れる。さらに、重水素化したゲストを包接させて、同位体効果を観測したところ、エタノールではスピン転移温度の上昇が見られた。これは、通常同位体効果であるが、アセトンではヒステリシス幅が約

2.5 倍に増大するというこれまでにおそらく報告例がない現象が観測された。

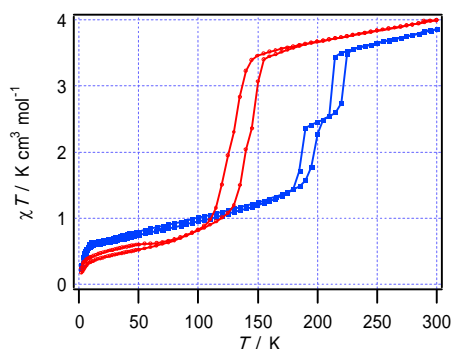


図7 χT vs T プロット。
青：エタノール包接体、赤：アセトン包接体

なお、本化合物系では、粉末状態であることから単結晶 X 線回折法が、元々 Fe(II) にスピンのあることから固体 NMR が、包接状態での不安定性から誘電率測定が出来ず、ゲストの状態について情報が得られていない。一般に、スピントスオーバーは同一の錯体でも、結晶溶媒分子や結晶構造のちょっとした変化で発現の様子が大きく変わることがあり、現時点でも何が支配的な要因なのか明確に特定出来ているわけではない。本系では、包接体内部における水分子とゲスト間の水素結合形成による構造体の構造およびその運動性とホスト錯体の絡みが協同的に働き、観測されたスピン転移に結びついたものと推測されるが、そのあたりに関する情報は現時点では得られていない。今後の課題である。

結論として、本包接体ではゲストの脱着に応じて、ベイポクロミズムおよびスピン転移を複合的に発現する物質系の開発に成功した。ベイポクロミズムを併発する点で極めて珍しく他に報告例を聞かない。また、スピン転移についても、類似例はあるものの、ゲスト種に大きく依存する点や同位体効果の点でかなり特異である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計1件)

A. Nagahara, S. Nishikiori and O. Yamamuro, Motional Behavior of Fluorobenzene Guests Imprisoned in a Hofmann-dahn Clathrate 1D Cavity, ISSP Activity Report 2007, 46-47, 2008, 査読無、<http://www.issp.u-tokyo.ac.jp/contents/new>

s/highlight/ar2007b.pdf

[学会発表](計9件)

麻生慎太郎・南本陽子・山田武・段裕貴・錦織紳一・山室修, $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{MCu}(\text{CN})_4] \cdot \text{X}$ (M=Zn, Cd, X=H₂CCl₂, HCCl₃) 包接体の熱容量と相転移、第44回熱測定討論会、2008年10月17日、つくば国際会議場

細谷和正・錦織紳一・高橋正・岡本芳浩、ゲスト吸着錯体 $\text{Fe}(\text{bpy})\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ のスピン転移現象における同位体効果、第58回錯体化学討論会、2008年9月21日、金沢大

細谷和正・錦織紳一・高橋正、 $\text{Fe}(\text{bpy})\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ のベイポクロミズムとスピン転移現象、第57回錯体化学討論会、2007年9月27日、名工大

長原愛子・錦織紳一・山室修、Hofmann-diam 型包接体の構造とゲスト挙動、第1回分子科学討論会、2007年9月20日、東北大

南本陽子・錦織紳一・山室修、シアノ架橋金属錯体ホスト $[\text{CdCu}(\text{CN})_4]$ に包接されたゲスト分子の運動、日本化学会第87春季年会、2007年3月27日、関西大千里山

細谷和正・錦織紳一、ベイポクロミズムとスピン転移の双方を示す鉄錯体の開発：スピン転移における溶媒蒸気の影響、日本化学会第87春季年会、2007年3月25日、関西大千里山

長原愛子・錦織紳一・山室修、ナノスケールのトンネル状空間に包接されたピロール分子の動的挙動、日本化学会第87春季年会、2007年3月25日、関西大千里山

細谷和正・錦織紳一、ベイポクロミズムとスピン転移の双方を示す鉄錯体の開発、第56回錯体化学討論会、2006年9月16日、広島大

長原愛子・錦織紳一、Hofmann-diam 型包接体ホスト内における極性ゲストの挙動、第56回錯体化学討論会、2006年9月16日、広島大

6. 研究組織

(1) 研究代表者

錦織 紳一 (Nishikiori Shin-ichi)
東京大学・大学院総合文化研究科・准教授

研究者番号：70134400

(2)研究分担者
無し

(3)連携研究者
山室 修 (Yamamuro Osamu)
東京大学・物性研究所・准教授
研究者番号：20200777

山岸 皓彦 (Yamagishi Akihiko)
お茶の水女子大学・理学部・客員教授
研究者番号：70001865