

## Hofmann-diam 型包接体の構造とゲスト挙動

(東大院総合\*, 東大物性研\*\*) ○長原愛子\*, 錦織紳一\*, 山室修\*\*

【序】包接体中におけるゲストは、周囲のホストおよび隣接するゲストの両方から作用を受けながら分子運動を行っていると考えられるが、特に極性を持つゲストが一列に整列している場合、隣接するゲスト間に電気双極子による相互作用が加わり、これがゲストの動的挙動にどう反映されるかは興味深い問題である。このような極性ゲストの包接構造からゲストの集団運動や協同的な現象が誘起できれば、誘電性等の面白い物性の発現が期待できる。ここで扱う Hofmann-diam 型包接体は、3次元骨格金属錯体ホスト内部の1次元トンネル状キャビティに平面形状を持つ芳香族ゲスト分子を一列に包接するホスト-ゲスト化合物である。よって、極性ゲストの1次元配列を形成する可能性を持つ。本研究では、極性ゲスト等を包接した Hofmann-diam 型包接体の合成を試み、その構造と極性ゲスト分子の運動を詳細に調べた。

【合成と測定】Hofmann-diam 型包接体の合成  $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  (0.91 g, 4 mmol) を水 (40 ml) に溶解し、攪拌しながら  $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (1.04 g, 4 mmol)、モノエタノールアミン (4.0 ml)、クエン酸 (0.4 g) を順に加えた。さらに、1,6-ジアミノヘキサン (1,6-da) を溶けなくなるまで加え、2時間攪拌した後、不溶物を濾過し、ホスト溶液とした。ゲスト液体 (G; 1 ml) とエーテル (4 ml) の混合溶液をホスト溶液上に静かに注いだ後、静置して、界面から  $\text{Cd}(1,6\text{-da})\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot n\text{G}$  包接体の黄色板状結晶を得た。ゲストには極性のあるピロールとフルオロベンゼン、非極性のベンゼン、またそれら2種ずつを混合したものの計6種を用いた。

測定 単結晶X線結晶構造解析により結晶構造を、赤外分光により包接体のゲスト分子種を、熱重量分析によりゲストの含有量を、重水素化ゲスト ( $\text{C}_4\text{D}_4\text{NH}$ 、 $\text{C}_6\text{D}_5\text{F}$ 、 $\text{C}_6\text{D}_6$ ) を用いて同様に合成した包接体の  $^2\text{H-NMR}$  粉末パターンより重水素化ゲストの運動を、誘電率より極性ゲスト分子の運動をそれぞれ評価した。

【結果】包接構造 例としてピロール包接体  $\text{Cd}(1,6\text{-da})\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot n\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$  の結晶構造を図1に示す。 $\text{CdNi}(\text{CN})_4$  の平面ネットワーク錯体が、Cdの上下の配位サイトへの1,6-daの架橋配位により

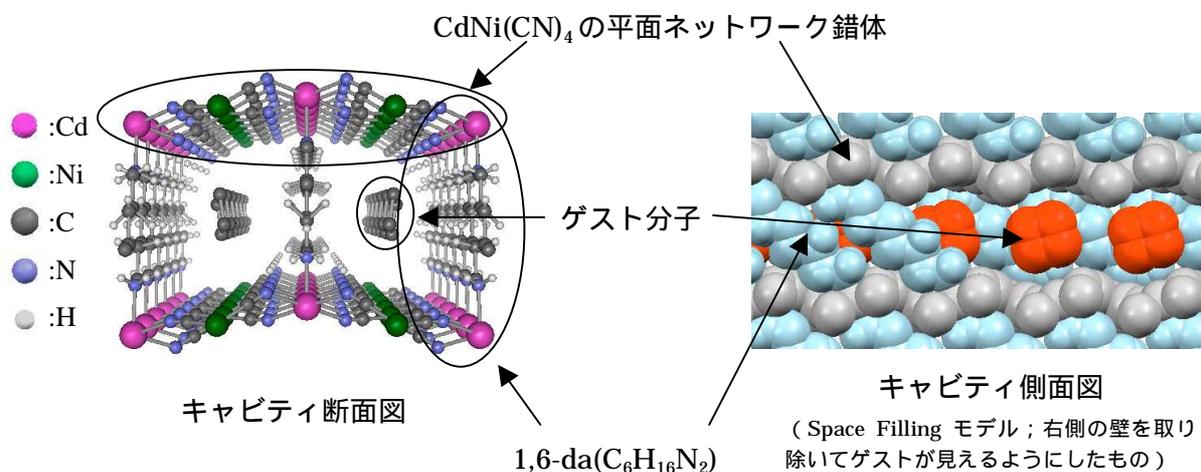


図1  $\text{Cd}(1,6\text{-da})\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot \text{C}_4\text{H}_5\text{N}$  の結晶構造

連結されて 3 次元骨格のホストが出来上がっており、その内部にトンネル状の一次元キャビティが形成されている。ピロール分子は、このトンネル内にその分子面を同一面上に揃えて一列に取り込まれている。ピロール分子の運動性は高く、X 線回折測定から重心位置は決定できたものの、分子の配向は特定できなかった。トンネル状キャビティ内で整列したピロール分子の重心間の間隔は約 7.0 Å である。尚、ベンゼンおよびフルオロベンゼン包接体もこれとほぼ同様の構造をとる。

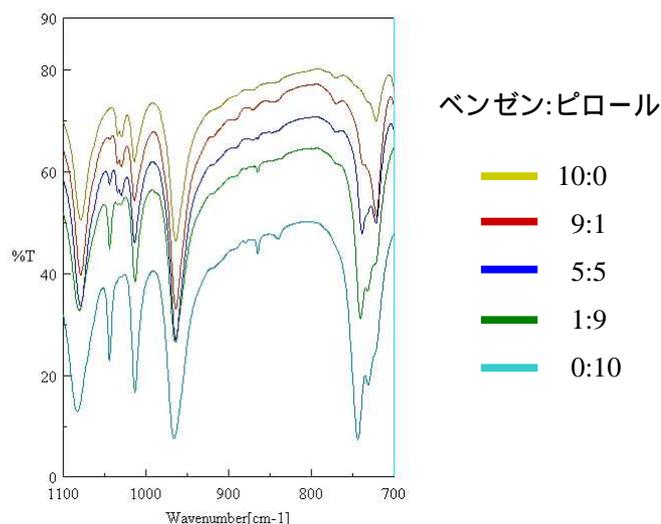


図2 Cd(1,6-da)Ni(CN)<sub>4</sub> · C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>/C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>N の IR

**包接能** 混合ゲスト包接体と単一ゲスト包接体の IR を図 2 に示す。ゲストの混合割合の変化と共に、対応する IR のピーク強度が連続的に変化した。また単結晶における顕微 IR でも双方のゲストのピークがみられたことから、2 種のゲストが単結晶中に混合して包接されることが確認された。このように、似た形状を持つゲスト分子を単結晶中に同時に包接することから、Hofmann-diam 型包接体 Cd(1,6-da)Ni(CN)<sub>4</sub> · nG のホストは、ゲスト分子を主にその形状・大きさのみによって認識しているものと考えられる。また、熱重量分析から各々の包接体における *n* はほぼ 1 であることが確認された。

**ゲスト分子運動** 重水素化ピロール C<sub>4</sub>D<sub>4</sub>NH を用いて作成したピロール包接体の固体 <sup>2</sup>H-NMR スペクトルを図 3 に示す。<sup>2</sup>H-NMR 粉末パターンは、10<sup>3</sup> ~ 10<sup>7</sup> Hz の運動速度領域において分子運動モードを敏感に反映した線形を示すため、シミュレーションにより分子運動を詳細に調べることが可能である。ベンゼン包接体中で、ベンゼン分子は全測定温度領域で高速の分子面内回転運動をしていたため、キャビティ内にゲストの面内回転を阻害する立体障害はないといえる。一方で、ピロールおよびフルオロベンゼン分子は、低温では 1 種の振れ角の、高温では 2 種の振れ角の分子面内 2 サイト間再配向運動を行なうことが示された。これら極性ゲストの場合に、高温においても回転運動へ移行せず、制限された角度範囲内の再配向運動に留まることは興味深い。またこの極性ゲストの運動は、無極性のベンゼンを混合して包接させると変化することから、隣り合ったゲスト間の静電相互作用が運動性に関与していると考えられる。尚、当日は誘電率測定の結果も合わせて考察を行なう予定である。

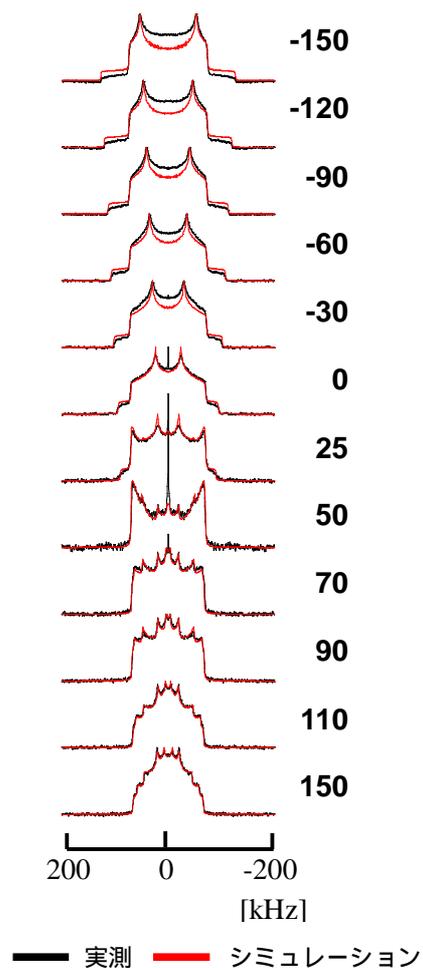


図3 Cd(1,6-da)Ni(CN)<sub>4</sub> · C<sub>4</sub>D<sub>5</sub>N の <sup>2</sup>H-固体NMRスペクトル