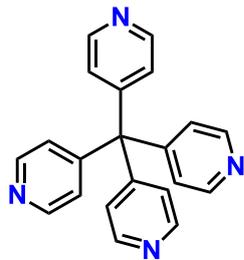


4C15

テトラキス(4-ピリジル)メタンジプロトン付加体が作る水晶型水素結合ネットワークのホスト-ゲスト化学と誘電特性

(阪大院理¹⁾・東大物性研²⁾○猪口大輔¹⁾・平尾泰一¹⁾・高橋一志²⁾・松本幸三¹⁾・蔵田浩之¹⁾
・森初果²⁾・久保孝史¹⁾

【序】複数のピリジン骨格を分子内に有する化合物は、金属あるいはプロトンを介し分子架



1

橋により、ピリジル基の幾何学的配置に基づく多様な構造を有する集積構造体を形成することが可能である。このような観点のもと、従来あまり研究されていない四面体分子として、テトラキス(4-ピリジル)メタン(1)を新たに設計・合成し¹⁾、ジプロトン化体(2H·4Py₄C)·(BF₄)₂·CH₃CN: 2ではN···H-N型の分子間水素結合によってキラルな水晶型ネットワーク格子を構築し、さらにそれらが三重にインターペネトレートした“高次構造”をとることを明らかにしてきた²⁾。この特異な集積体には、水晶では見られない一次元らせん状空孔が存在し、アセトニトリルがゲスト分子として取り込まれている。本研究ではこの空孔に着目して、“高次”水晶型ネットワーク格子のホストとしての性質、つまりホストの安定性、ゲスト分子の脱着能、外場応答性を調べることで、この特異な集積構造に基づく機能性の創出について検討を行った。

【序】複数のピリジン骨格を分子内に有する化合物は、金属あるいはプロトンを介し分子架橋により、ピリジル基の幾何学的配置に基づく多様な構造を有する集積構造体を形成することが可能である。このような観点のもと、従来あまり研究されていない四面体分子として、テトラキス(4-ピリジル)メタン(1)を新たに設計・合成し¹⁾、ジプロトン化体(2H·4Py₄C)·(BF₄)₂·CH₃CN: 2ではN···H-N型の分子間水素結合によってキラルな水晶型ネットワーク格子を構築し、さらにそれらが三重にインターペネトレートした“高次構造”をとることを明らかにしてきた²⁾。この特異な集積体には、水晶では見られない一次元らせん状空孔が存在し、アセトニトリルがゲスト分子として取り込まれている。本研究ではこの空孔に着目して、“高次”水晶型ネットワーク格子のホストとしての性質、つまりホストの安定性、ゲスト分子の脱着能、外場応答性を調べることで、この特異な集積構造に基づく機能性の創出について検討を行った。

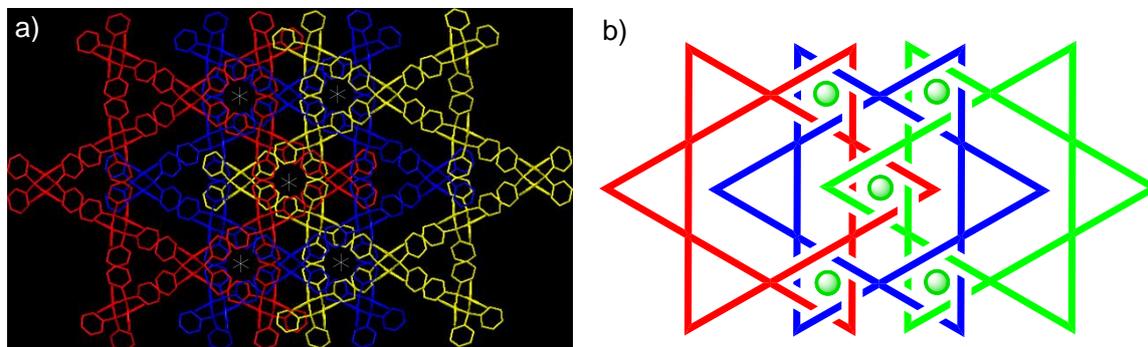


Figure 1. 3-fold quartz type hydrogen bonded network structure along *c* axis. a) X-ray crystal structure. b) Model structure (Green sphere showed guest molecules).

【結果と考察】ジプロトン化体 2 のホスト格子の構造は **Figure 1** に示すように、3つの独立した水晶型水素結合ネットワークがインターペネトレートすることによって形成される。一次元らせん状の空孔は2つのらせんが交じり合う位置(図中*印または緑丸)に生じ、空孔方向から投影するとそれらの点を結ぶと、ちょうど三角格子を形成している。TG測定から加熱によってアセトニトリル分子を容易に取り除くことができることがわかった。また、X線結晶構造解析から脱溶媒後のホスト格子は結晶性を維持しており、水素結合ネットワークが強固であることが確認された。興味深いことに、室温でゲストフリーの結晶を放置した際、空気中の水分子を取り込むことが元素分析およびX線結晶構造解析から明らかとなった。そ

の組成は $(2\text{H}\cdot 4\text{Py}_4\text{C})\cdot (\text{BF}_4)_2\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (**3**)であり、水分子が一次元螺旋空孔内に取り込まれていた。室温での X 線結晶構造解析において水分子由来の酸素原子の一部が半整数の占有数を持つこと、さらに異方性温度因子が大きいことから、水分子は空孔内で熱運動していることが示唆された。結晶格子および水分子鎖の構造変化を調べるため、温度可変 X 線構造解析により追跡した。室温より温度を下げていくと a , b 軸方向にそれぞれ $\sqrt{3}$ 倍に対応する超格子反射が、230 K 付近から観測され始め、温度低下に伴い徐々に反射強度が増すことがわかった。100 K の測定では、超格子反射を含め結晶構造解析に成功した。ホスト格子を構成する **1** は三分子独立となり、水分子は水素結合により五量体を形成することが分かった。この五量体の観測のされ方が二種類存在し室温相で見られる三角格子の各点（空孔）のうち $2/3$ の空孔内では五量体が秩序化しているが、残り $1/3$ の空孔内では五量体がディスオーダーしていた。一方、アセトニトリル分子を含んだ結晶 **2** では 100 K においても、このような超格子反射は観測されなかった。この両者の差は、取り込まれたゲスト分子の挙動に起因する。アセトニトリル分子は空孔内において孤立して存在していたのに対して、水分子の場合は水素結合の存在が低温下での五量化という秩序形成に繋がったものと考えられる。水分子の熱運動を詳細に調べるため、一次元らせん空孔に平行方向での誘電率測定を行った (**Figure 2**)。その結果、X 線振動写真の超格子反射の出現温度域と同じ 230 K 付近から周波数依存性が観測され始め、明確かつブロードな誘電分散を与えた。一方、ゲストフリーの結晶やチャンネルに垂直方向で

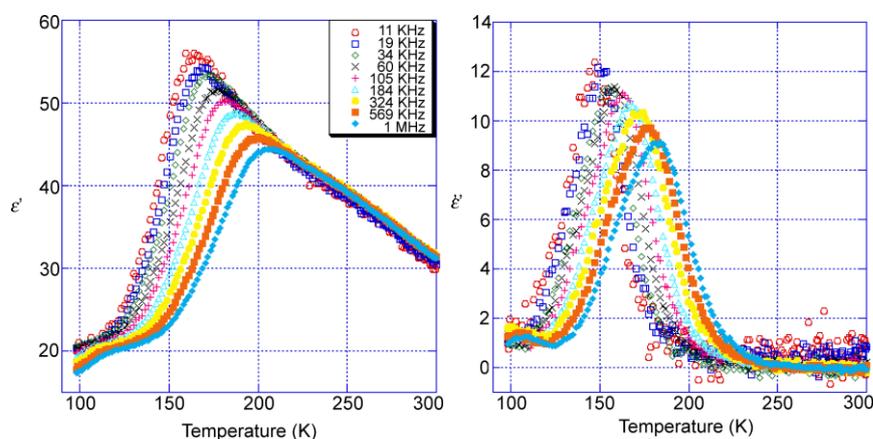


Figure 2. Temperature and frequency dependent permittivity measurement along c axis. Left; real part. Right; imaginary part. The frequency was from 11 KHz to 1 MHz.

の誘電率は小さく温度変化が観測されなかったことから、一次元空孔内での水分子の五量体形成過程起因することが結論付けられた。

低温における新しい秩序相の形成は、格子を介した空孔間の相互作用の存在を意味する。現在、我々は、水の五量体の形

成要因およびその形成位置に関して、低温下での格子のひずみが果たす役割について解析を行っている。

【参考文献】

- 1) K. Matsumoto, M. Kannami, D. Inokuchi, H. Kurata, T. Kawase, M. Oda, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 2903.
- 2) K. Matsumoto, D. Inokuchi, Y. Hirao, H. Kurata, T. Kubo, *Cryst. Growth Des.* **2010**, *10*, 2854.