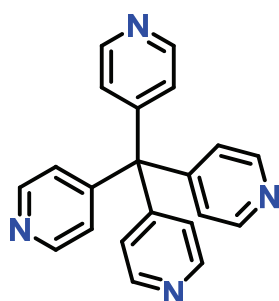


水素結合を利用した多孔質有機結晶の構築 及び包接された一次元水分子鎖の動的挙動

(阪大院理¹, 神大院理², 東大物性研³) 平尾泰一¹, 猪口大輔¹, 高橋一志²,
松本幸三¹, 蔵田浩之¹, 森初果³, 久保孝史¹

Dynamics of a One-Dimensional Chain of Water Molecules inside Porous Hydrogen-Bonded Networks

(Osaka Univ¹, Kobe Univ², ISSP³) Yasukazu Hirao¹, Daisuke Inokuchi¹, Kazuyuki Takahashi²,
Kouzou Matsumoto¹, Hiroyuki Kurata¹, Hatsumi Mori³, Takashi Kubo¹

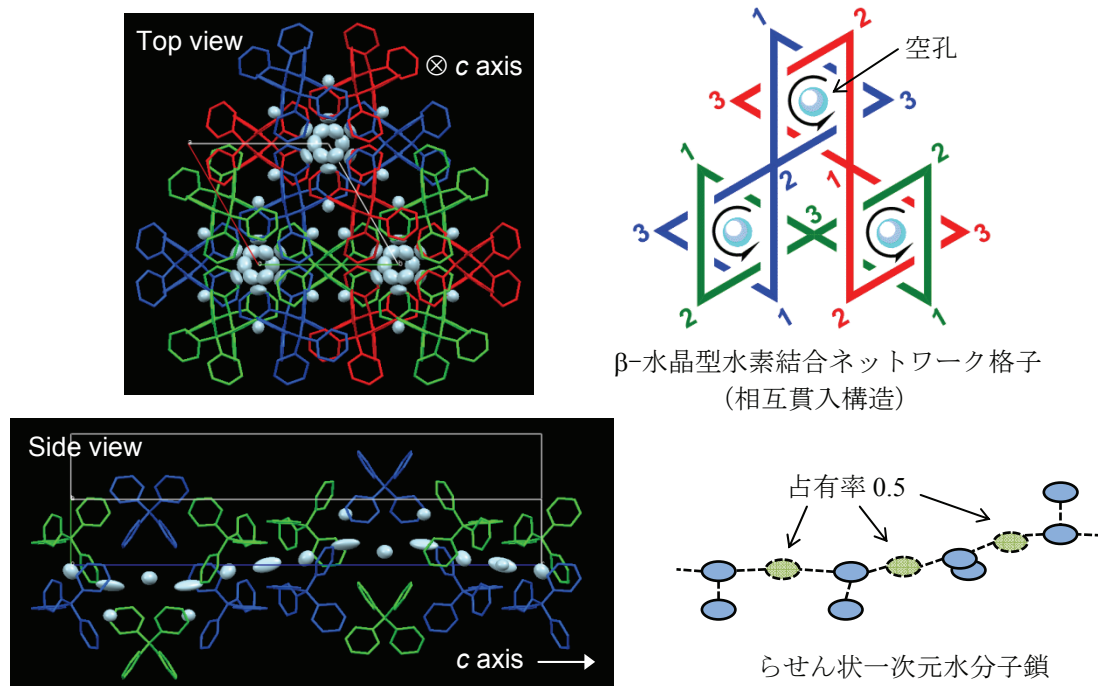


【序論】 これまでに我々は、メタンに4つのピリジン環を置換した、テトラピリジルメタンの剛直な四面体構造や配位能に着目し、分子ネットワークの構成ユニットへと応用するべく様々な金属との錯形成などを行ってきた。例えば4配位型の金属(銀イオン)を加えることでダイヤモンド型の規則正しい結晶構造を形成させることに成功している^[1]。また、最近我々はジプロトン化させたテトラキス(4-ピリジル)メタンを水素結合によって繋ぎ合わせることで、水素結合型ネットワーク結晶を得ることに成功している^[2]。この結晶は四面体分子がβ-水晶型に格子を形成しており、さらにその格子同士が三重に相互貫入した複雑な構造をしていた。しかしながら、相互貫入することによって形成された空孔は、水などの小分子を取り込む機能を有していた。昨年分子科学討論会で我々は空孔内に取り込まれた一次元水分子鎖の構造および温度変化に回答した動的挙動について報告した^[3]。今回はその動的変化のメカニズムについてX線構造解析の結果を基に詳しく議論する。

【方法】 解析に用いた水素結合型多孔質有機結晶は、テトラキス(4-ピリジル)メタンを原料とし、2当量のテトラフルオロホウ酸水溶液によってジプロトン化した後、アセトニトリル溶液から再結晶することで得た。得られた結晶は無色透明、六角両錐型をしており、空孔内にアセトニトリル分子を取り込んだものであった。これを真空脱気加熱処理することで、ゲスト分子を含まない結晶を得ることができた。またさらに水蒸気に曝露することで水分子を取り込んだ結晶を得ることができた。尚、ゲスト分子の交換中、水素結合によって構築された結晶格子の構造は安定に保たれていた。以上の単結晶サンプルについてそれぞれX線構造解析および誘電率の測定をおこなった。

【結果および考察】 次頁にテトラキス(4-ピリジル)メタンのジカチオン体からなる水素結合ネットワークを図示した。ここでは水分子を取り込んだ結晶の室温でのX線構造解析の結果を示した。Top viewにおいて色を塗り分けて表したように結晶中には3つの独立したβ-水晶型ネットワークが存在し、それらが三つ巴の関係で相互貫入していた。さて、β-水晶型格子の特徴として三回ら

せん構造がある。図では c 軸（紙面奥）方向に向かって反時計回りにらせんを巻いており、横の概略図には第三層目までを示している。Side view で示したように、空孔はちょうど2つのらせん構造（二重らせん）に挟まれた部分に存在しており、水分子もこのらせんの形状に合わせて取り込まれていた。概略図で示したように、水一分子分の枝分かれ（側鎖）があるものの、水分子同士が酸素原子間距離 $2.8 \sim 3.4 \text{ \AA}$ でらせん一次元鎖を形成していた。また、酸素原子の間隔、異方性温度因子、および占有率の解釈から空孔内で水分子は熱運動をしていることが示唆された。



空孔内の水分子鎖の動的挙動をさらに調べるために温度依存性について単結晶 X 線構造解析を用いて調べた。興味深いことに、 200 K 付近から振動写真に a, b 軸方向が $\sqrt{3}$ 倍に対応する超格子反射が観測され、温度低下に従い徐々に濃くなった。ゲストフリーの結晶やアセトニトリルを含んだ結晶ではこのような反射が観測されなかったことから、水分子を取り込んだことによる特有の現象であることがわかった。そこで、我々はゲストフリーのサンプルと水分子含有サンプルをそれぞれ室温および 100 K で結晶構造を比較することにした。ゲストフリーのサンプルでは低温においても水素結合ネットワークのらせん構造に大きな変化がないのに対して、水分子含有サンプルでは水分子の五量化とそれに伴うらせん構造のひずみが生じていた。X 線構造解析で観測された 200 K 以下での水分子の五量化は、誘電率測定からはブロードな誘電分散として観測され、空孔内での分子運動の凍結を示唆している。また、一部の水分子は水素結合ネットワーク格子を構成しているピリジン環の 2 位と弱く水素結合しており、それがらせん構造のひずみをもたらしたことが明らかとなった。本討論会では水素結合ネットワーク格子および取り込まれた一次元水分子鎖の構造、さらにホスト-ゲスト間の相互作用およびその影響について詳細に議論する。

【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.
- [3] 猪口, 平尾, 高橋, 松本, 蔵田, 森, 久保, 第 5 回分子科学討論会予稿集, 4C15 (2011).