

[Ca₄Cl₂(H₂O)₈(CB[6])]Cl₆ · x(H₂O)塩内の

水分子揺らぎの観測と機能発現

(広島大院理¹, 広島大 IAMR²) 佐古渚¹, 西原禎文^{1,2}, 井上克也^{1,2}

Structure and Function of [Ca₄Cl₂(H₂O)₈(CB[6])]Cl₆ · x(H₂O)

(Graduate School of Science, Hiroshima Univ.¹, Institute for Advanced Materials Research Hiroshima Univ.²)

Nagisa Sako¹, Sadafumi Nishihara^{1,2}, Katsuya Inoue^{1,2}

【序】

我々はこれまでに環状化合物と金属イオンから成る新しい機能分子材料の開発に関する研究を行ってきた。例えば、固体中で分子や金属イオンが動ける空間を人為的に作製し、これを利用した新規分子誘電材料の作製に成功している^[1]。

今回、我々は結晶内の水分子に注目し、この揺らぎによる誘電性の発現を目指した。一般的に結晶内の水分子は脱離によって結晶を劣化させたり、揺らぎによって結晶構造解析を困難にしたりする。一方で、水分子は双極子モーメントを持っており、この揺らぎを利用することで誘電性の発現が期待される。結晶内で水分子の揺らぎを発現させるためには水分子が動ける空間を結晶内に構築する必要がある。そこで包接化合物として知られる cucurbit[n]uril (以後 CB[n]とする) に注目した (図 1)。この分子は glycoluril 基を環状に繋げた樽状構造を有しており、上下にカチオンを包接することができる。また、分子内には水分子やアニオンを取り込むことも可能である。本研究ではこの内部空間を利用して水分子の揺らぎを誘起し、これに伴う誘電性の発現を目指した。

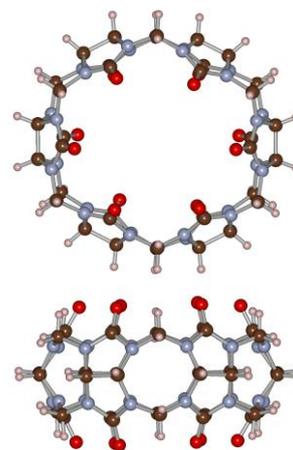
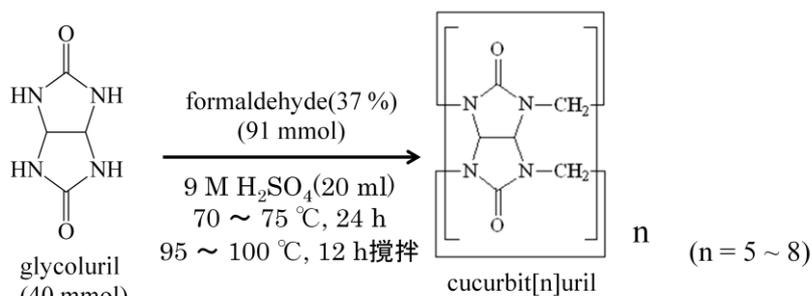


図 1 : cucurbit[6]uril

【実験】

本研究では、まず、Scheme に従って CB[6]を合成した^[2]。3 mol/l の塩酸水溶液 5ml に CB[6]を 50.0 mg(0.050 mmol) 加えて数時間攪拌し、溶け残った CB[6]をろ過して取り除いた。この溶液と CaCl₂ 塩酸



水溶液を混合し、蒸発法によって無色透明の針状結晶を得た。この結晶の構造は単結晶 X 線構造解析によって確認した。また、CB[6]と $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ についても蒸発法によって作製し、黄色透明のブロック状結晶を得ることができた。

【結果・考察】



単結晶 X 線構造解析から CB[6]は2つの Ca^{2+} によって架橋されたチャンネル構造を形成しており（図2参照）、CB[6]内には水分子が包接されていた。次いで、本系を用いて各温度で単結晶 X 線構造解析を行った。その結果、CB[6]内の水分子のサイトが温度上昇に伴って増加したことから、CB[6]内の水分子の揺らぎが大きくなっていることが示唆された。（図3）

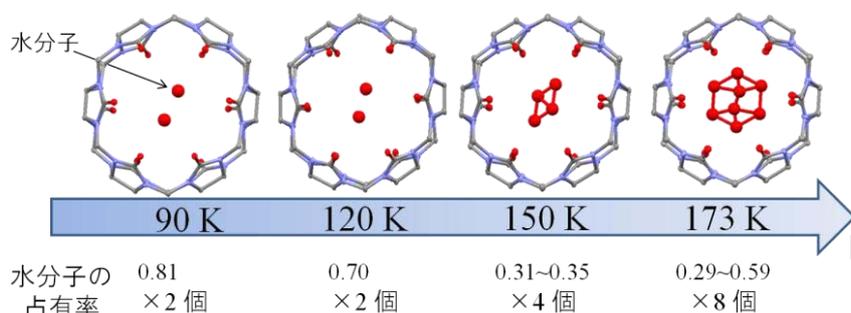


図3：各温度での単結晶 X 線構造解析結果

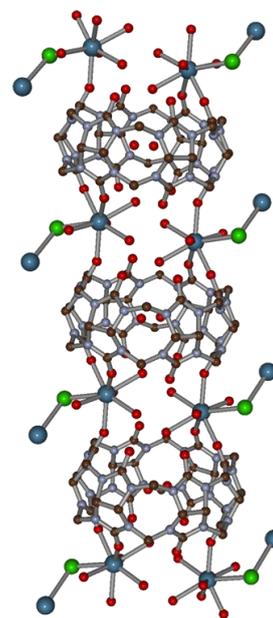
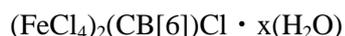


図2： $[\text{Ca}_4\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{CB}[6])]\text{Cl}_6 \cdot x(\text{H}_2\text{O})$

次に、この水分子の揺らぎに起因する誘電率を測定した。この結晶は結晶水が脱離しやすいため、ペレット状のサンプルを作製して測定した。100~100 kHz の周波数範囲で温度依存性を測定した結果、水分子の揺らぎによると考えられる周波数の分散が観測された。



単結晶 X 線構造解析から、結晶内では CB[6]と FeCl_4^- が独立に存在しており、CB[6]は傾いたチャンネル構造を形成していることが明らかになった。CB[6]内には水分子が包接されており、温度ごとの単結晶 X 線構造解析からこの水分子の揺らぎが示唆された。

当日はこれらの結晶構造、誘電性等について詳しく報告する。また、これら以外に作製した結晶についても併せて報告する。

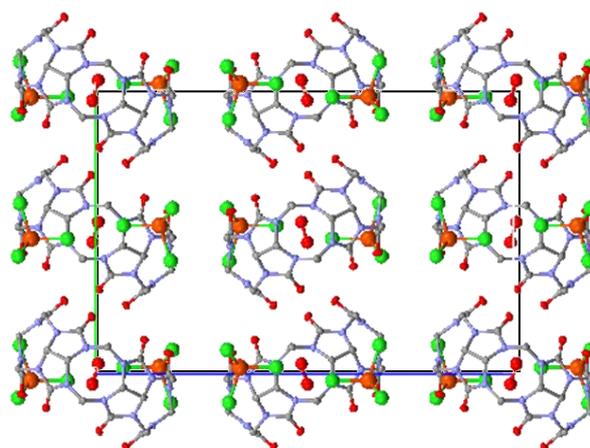


図4： $(\text{FeCl}_4)_2(\text{CB}[6])\text{Cl} \cdot x(\text{H}_2\text{O})$

[参考文献]

- [1]Sadafumi Nishihara, Tomoyuki Akutagawa, Daisuke Sato, Sadamu Takeda, Shin-ichiro Noro, and Takayoshi Nakamura, *Chem. Asian J.*, **2**, 2007, 1083
 [2]Jaheon Kim, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**.