

題 目 Development of Molecular Crystal Systems with Structural and Physical Response to External Conditions

(外部環境によって構造・物性応答する分子性結晶システムの構築)

氏 名 眞 邊 潤

【緒言】

生体機能の模倣を目的とするバイオミメティクス分野において、周囲の環境に応じて集団的に形体や物理的性質が変換する材料を開発することは究極的な目標の1つとされている。しかし、これまでに開発された生体模倣物質の多くは、溶液中での分子やイオンのマイクロな性質を対象としているために、集合体として巨視的に駆動する材料の開発は十分に行えていない状況にある。そこで本博士論文では、分子性の結晶を対象にバイオミメティクス研究を展開することで、外部環境に応じた巨視的な機能や物性の変換を目指した。例えば、分子電導体や磁性体は結晶内の分子軌道の重なりに基づいて巨視的な物性を発現することができる為、再現した生体機能に結晶由来の物性を付与することができる。そこで本論文では、気体雰囲気に応答して生じる  $\text{Cu}^{2+}$  ラダー錯体の構造変換によって、 $\text{Cu}^{2+}$  イオン間の磁気交換相互作用を切り替えるシステムを構築した。さらに、有機・金属カチオン及びクラウンエーテルからなる超分子カチオンと、磁性・導電性を担う  $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$  錯体とを組み合わせることで、クラウンエーテルが示す分子回転やイオンへの応答性を見出した。次いで、 $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$  錯体の磁性・導電性変化とを組み合わせた外部環境に応答する分子性結晶システムの構築を目指した。

【結果と考察】

1. 炭酸架橋銅(II)ラダー錯体の気体環境に応じた構造・磁気スイッチング

当研究室では、炭酸架橋銅(II)ラダー錯体  $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{ClO}_4)_2(\text{NH}_3)_6$  (**1**) と  $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{ClO}_4)_2(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})$  (**2**) を報告している。**1** 塩のラダー構造  $[(\text{H}_3\text{N})_3\text{Cu}-\text{CO}_3-\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]_n$  は、2つの  $\text{Cu}^{2+}$  イオンと1つの  $\text{CO}_3^{2-}$  イオンが交互に配列することで形成されており、2つの  $\text{Cu}^{2+}$  イオンの周りには6つの  $\text{NH}_3$  分子が配位している(図 1a)。一方、**2** 塩のラダー構造  $[(\text{H}_3\text{N})_3\text{Cu}-\text{CO}_3-\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]_n$  は、**1** 塩のラダー構造中にある6つの  $\text{NH}_3$  分子のうち1つが  $\text{H}_2\text{O}$  分子に置換された歪んだラダー構造である(図 1b)。磁化率測定の結果、**1** 塩はスピンラダーモデル( $J_{\text{rung}}/k_B = -364$  K,  $J_{\text{leg}}/k_B = -27.4$  K), **2** 塩は交代鎖モデル( $J_1/k_B = -7.26$  K,  $J_2/k_B = -4.42$  K,  $J_3/k_B = 0$  K)で再現され、磁気交換相互作用  $J$  が大きく異なっていた。本研究では、**1** 塩における磁気特性と粉末 X 線回折の経時変化を評価することで、**1** 塩中の一部の  $\text{NH}_3$  が空気中の  $\text{H}_2\text{O}$  と置換され、**2** 塩へ変化することを突き止めた。この結果に基づき、 $\text{NH}_3$  または  $\text{H}_2\text{O}$  雰囲気暴露することで、**1** 塩と **2** 塩の構造・物性の可逆的なスイッチングに成功した。

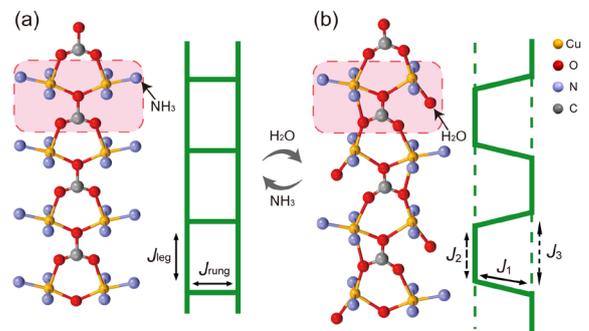


図1. (a) **1** 塩及び(b) **2** 塩のラダー構造と  $\text{Cu}^{2+}$  イオン間の磁気交換相互作用の模式図。破線で示した赤丸はラダー構造のユニットを示す。

## 2. [Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>の再配列を伴う不可逆な構造相転移

本研究では、9-triptycylammonium 及びクラウンエーテルからなる超分子カチオンと、磁性・導電性を担う[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>錯体とを組み合わせ、[(9-triptycylammonium)([18]crown-6)][Ni(dmit)<sub>2</sub>] (**3**) と[(9-triptycylammonium)([15]crown-5)][Ni(dmit)<sub>2</sub>] (**4**)を作製した。**3** 塩と **4** 塩の誘電率測定を行ったところ、**3** 塩のみで誘電異常が観測された。さらに、**3** 塩の DSC 測定と単結晶 X 線構造解析より、**3** 塩は 381 K で **3'** 塩への不可逆な相転移を示すことが明らかになった。この相転移に伴って生じた[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>の再配列によって、[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>間の磁気交換相互作用が変化し、室温比抵抗も 4 桁減少した。さらに室温での構造解析によって、相転移前の **3** 塩中では、[18]crown-6 が局在化しているものの、相転移後の **3'** 塩では[18]crown-6 が非局在化しており、クラウンエーテルの動的挙動が相転移に関連していることが示唆された。

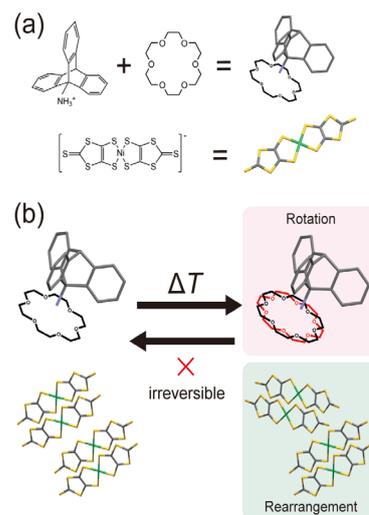


図2. (a) **3** 塩の超分子カチオン及び [Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>の構造式と模式図。(b) **3** 塩から **3'** 塩への不可逆な相転移の模式図。

## 3. ロジックゲートによって制御される筋肉結晶システムの開発

筋細胞は周囲の Ca<sup>2+</sup>イオンの有無を入力信号とし、信号に応じて収縮・弛緩することから、生体内の化学的な論理ゲートとみなすことができる。本研究では、Li<sup>+</sup>イオン、[18]crown-6、結晶水からなる超分子カチオンと、[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>錯体からなる単結晶、Li<sub>2</sub>([18]crown-6)<sub>3</sub>[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub> (**Li**)のイオン交換反応を利用することで、生体筋肉に類似した伸縮を示す化学的な論理ゲートを開発した(図3)。Ca<sup>2+</sup>を含む水溶液中に **Li** 塩を浸すと、結晶中の Li<sup>+</sup>イオンが水溶液中の Ca<sup>2+</sup>イオンと単結晶性を維持したまま交換された。このイオン交換反応は、水溶液中の過剰な[18]crown-6 の存在により抑制されることから、INHIBIT ゲートとして機能する。さらに Ca<sup>2+</sup>イオン交換を行った結晶(**Li**→**Ca**)の単結晶 X 線構造解析から、イオン交換と同時に超分子カチオンユニット内の一部の[18]crown-6 と H<sub>2</sub>O が脱離することを明らかにした。また、**Li**→**Ca** 塩は、Li<sup>+</sup>イオンと[18]crown-6 の両方を含む水溶液中では、[18]crown-6 と H<sub>2</sub>O を取り込みながら結晶内の Ca<sup>2+</sup>イオンが水溶液中の Li<sup>+</sup>イオンと交換され、再び **Li** 塩に戻る。この反応は、Li<sup>+</sup>イオンと[18]crown-6 の両方が水溶液に含まれている場合のみ進行するため、AND ゲートで表現できる。**Li** 塩と **Li**→**Ca** 塩の構造を比べると、**Li**→**Ca** 塩は[18]crown-6 と H<sub>2</sub>O が脱離したことによる 39% の格子収縮を示し、これに伴う[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>分子の再配列により、磁気特性や導電性も変化した。

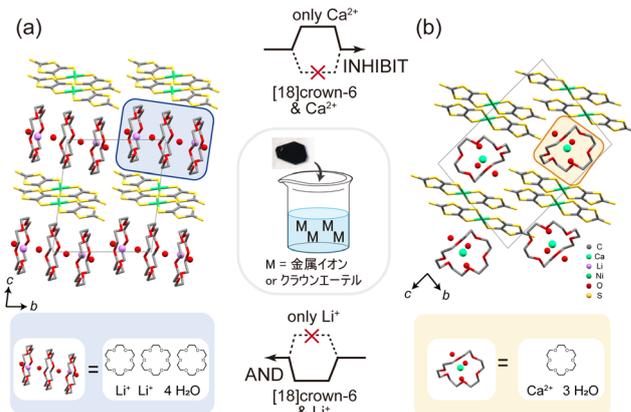


図3. **Li** 塩のイオン交換機能を利用した化学的ロジックゲート反応。(a) **Li** 塩及び(b) **Li**→**Ca** 塩の結晶構造及び超分子カチオンユニット。青、橙色の丸は超分子カチオンユニットを示す。

### 【まとめ】

本論文では、気体雰囲気によって Cu<sup>2+</sup>ラダー錯体の構造・磁気スイッチング、クラウンエーテルの動的挙動と[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>の再配列が関連した不可逆な磁性・導電性の変換、及び結晶内イオンチャネル構造を利用したイオン交換機能による巨大な格子収縮に磁性や導電性を付与した化学的なロジックゲートの開発を行った。なお本論文では、上述した内容に加え、**Li** 塩のイオン交換における選択性を水溶液への[15]crown-5 の添加によって制御する手法についても報告する。