

論文の内容の要旨

論文題目 ビオロゲンをゲストとしたシアン化カドミウム系ホスト包接体の合成、構造と性質

氏名 吉川 浩史

1. 緒言 包接体は、ホスト-ゲスト相互作用およびゲスト-ゲスト相互作用に基づいた、新たな物性を示す可能性のある非常に興味深い物質系である。当研究室においても、そのような包接体の一つ、シアン化カドミウム系ホスト包接体がこれまでに多数合成され、構造化学的研究がなされてきた。このシアン化カドミウム系ホスト包接体は、①カドミウムをシアノ基が架橋することによってできた多次元連続構造を持つ負電荷ホスト $[\text{Cd}_x(\text{CN})_y]^{2x-y}$ 、②その負電荷を打ち消すためのカチオンゲスト $(\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$ etc.)、③中性ゲスト(通常の有機物分子、ベンゼン etc.)、の三成分から構成される。

本研究は、これまでの構造化学的研究を基に、ゲストに機能性分子を用いることで、上記相互作用に基づく新たな性質を示す包接体を開発し、さらに、その相互作用に関する知見を得ることを目的とした。

機能性ゲストとしては、カチオンゲストに、独自の酸化還元特性を持つビオロゲン類を用いた。このビオロゲンは、アクセプターとしてドナーと電荷移動(CT)錯体を形成することや一電子還元されて無色のジカチオンから青色のモノラジカルカチオンに成り易いことから、光化学の分野などでよく用いられている分子である。

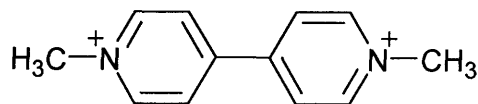


図1 メチルビオロゲンジカチオン(MV²⁺)

筆者は修士課程において、カチオンゲスト・メチルビオロゲン(図1、MV²⁺)と中性ゲストを含む包接体を開発し、一部の包接体について構造を明らかにした。また、これらの包接体の中には、光照射により、ホスト内のMV²⁺がラジカル化し、無色から青色に変化するものが

あることを見出した。博士課程においては、さらに様々な中性ゲスト(アルコール、エーテル、ハロアルカン、芳香族化合物など、イオン化ポテンシャルの低いものから高いものまで様々なもの)を用いて新たな包接体を開発し、その構造を明らかにするとともに、この光応答性の機構について検証することを試みた。

その結果、図2に示すように、中性ゲストのイオン化ポテンシャル(IP)により、大きく分けて2つの包接体群、①IPの高い場合には無色包接体、②IPの低い場合には有色包接体、が得られることを明らかにした。これらの包接体の中には、光照射により色変化するものがあった。また、有色包接体には MV^{2+} CT 錯体が包接されていることが分かった。本研究では、この色変化および有色包接体の性質について、各種スペクトルおよび計算化学的手法を用いて検討を行い、これらの性質がホスト-ゲストおよびゲスト-ゲスト相互作用に基づくものであることを明らかにした。以下、無色、有色包接体の構造、光応答性、有色包接体の性質について述べる。

2. 構造 合成した MV^{2+} と中性ゲスト

を含む新包接体 48 種(無色包接体 29 種、有色包接体 19 種)のうち、無色のものについて計 12 種(そのうち 2 種は MV^{2+} とホストのみから成る錯体(表 1 中の IV-1 と V-1))、有色のものについて計 10 種の包接体の構造解析を行った。

無色包接体では、ホスト構造は 5 種類に分類できた(表 1)。ホスト構造は、どれも 3 次元構造であり、キャビティーの種類により、①かご状キャビティーを有するもの(Type I, II)、②トンネル状空孔を有するもの(Type III)、③それ以外のもの(Type IV, V)の 3 種類に分類できた。どの構造においても、 MV^{2+} と中性ゲストがスタックすることはなく、構造的に MV^{2+} -中性ゲスト CT 錯体の形成は見られなかった。ここでは、かご状キャビティーを有する Type II のクロロホルム包接体の構造を図3に示す。Cd(II)と架橋シアノ基により形成された 2 種のかご状キャビティーにクロロホルムと MV^{2+} は別々に包接されており、ゲスト間距離は 3.654(9)Å であった。

有色包接体では、ホスト構造は、8 種類に分類でき、1 次元構造が 1 種(Type VI)、2 次元構造が 3 種(Type

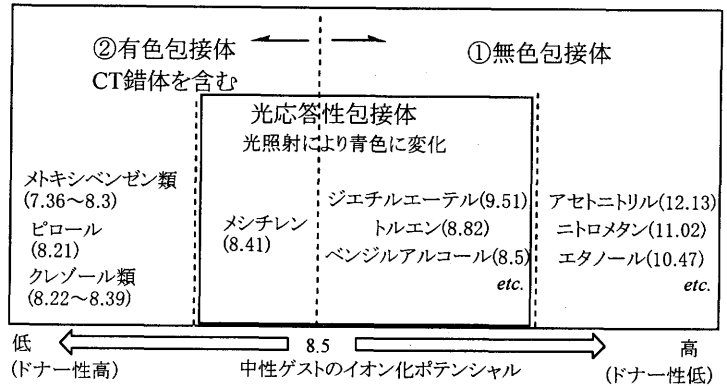


図2 中性ゲストのイオン化ポテンシャルと得られた2種の包接体群の関係(括弧内はイオン化ポテンシャルの値(eV))

表 1 無色包接体のホスト構造による分類と組成式

Type	Neutral Guest	Formula
Ia-1	1-Butanol	$[MV^{2+}][Cd_5(CN)_{12}] \cdot CH_3(CH_2)_3OH$
Ia-2	Nitromethane	$[MV^{2+}][Cd_5(CN)_{12}] \cdot 2CH_3NO_2 \cdot H_2O$
Ib-1	1,2-Dichloroethane	$[MV^{2+}][Cd_5(CN)_{12}] \cdot 3/2ClCH_2CH_2Cl$
IIa-1	Chloroform	$[MV^{2+}][Cd_6(CN)_{14}] \cdot 2CHCl_3$
IIa-2	Acetonitrile	$[MV^{2+}][Cd_6(CN)_{14}] \cdot 2CH_3CN$
IIa-3	2-Propanol	$[MV^{2+}][Cd_6(CN)_{14}] \cdot 2(CH_3)_2CHOH \cdot 3H_2O$
IIb-1	Diethyl ether	$[MV^{2+}][Cd_6(CN)_{14}(H_2O)_2] \cdot 2CH_3CH_2OCH_2CH_3$
IIb-2	Ethanol	$[MV^{2+}][Cd_6(CN)_{14}(H_2O)_2] \cdot 2CH_3CH_2OH \cdot 3H_2O$
III-1	Benzene	$[MV^{2+}][Cd_5(CN)_{12}] \cdot C_6H_6$
III-2	Toluene	$[MV^{2+}][Cd_5(CN)_{12}] \cdot C_6H_5CH_3$
IV-1	----	$[MV^{2+}][Cd_3(CN)_6] \cdot Cl \cdot 2H_2O$
V-1	----	$[MV^{2+}][Cd_2(CN)_6]$

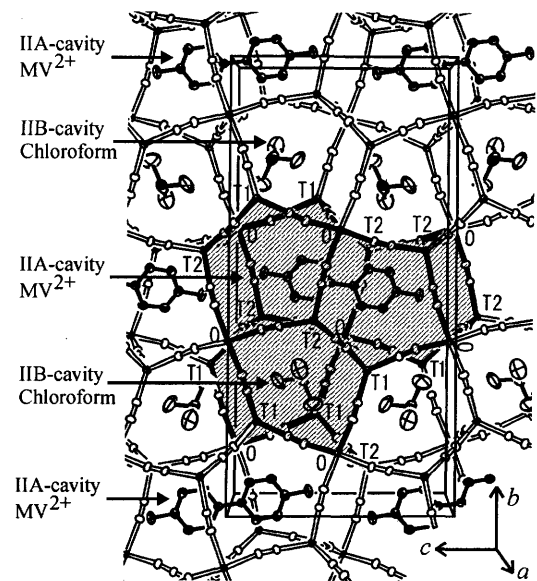


図3 MV^{2+} -クロロホルム包接体(IIa-1)の構造(O:6 配位 Cd, T1, T2:4 配位 Cd)

VII-IX)、トンネル状空孔を有する3次元構造が4種(Type X-XIII)の包接体においてみられた(表 2)。また、宿主内で MV^{2+} と中性ゲスト(芳香族ゲスト)は、面間距離 3.20(1)–3.83(2)Å で、ほぼ平面に重なり合っていた。 MV^{2+} :芳香族ゲスト比は、クレゾール類においては、1:2 や 2:3 であり、それ以外では、

表 2 有色包接体の宿主構造による分類と組成式

Type	Neutral Guest	Formula
VI-1	<i>o</i> -Cresol	$[MV^{2+}][Cd_3(CN)_8(H_2O)_2] \cdot 2CH_3C_6H_4OH$
VII-1	<i>m</i> -Cresol	$[MV^{2+}][Cd_3(CN)_8] \cdot 3/2CH_3C_6H_4OH \cdot 2H_2O$
VIII-1	<i>p</i> -Cresol	$[MV^{2+}][Cd_3(CN)_7Cl] \cdot 2CH_3C_6H_4OH$
IXa-1	<i>o</i> -Dimethoxybenzene	$[MV^{2+}][Cd_3(CN)_6Cl_2(H_2O)] \cdot C_6H_4(OCH_3)_2$
IXb-1	1-Methylnaphthalene	$[MV^{2+}][Cd_3(CN)_6Cl_2] \cdot C_{10}H_7CH_3$
X-1	Mesitylene	$[MV^{2+}][Cd_3(CN)_6Cl_2] \cdot C_6H_3(CH_3)_3$
XI-1	1,2,4-Trimethoxybenzene	$[MV^{2+}][Cd_{10/3}(CN)_{22/3}Cl_{4/3}] \cdot 2/3C_6H_3(OCH_3)_3$
XII-1	Pyrrrole	$[MV^{2+}][Cd_{7/2}(CN)_9(H_2O)] \cdot C_4H_4NH$
XII-2	Benzene	$[MV^{2+}][Cd_{7/2}(CN)_9(H_2O)] \cdot C_6H_6$
XIII-1	Aniline	$[MV^{2+}][Cd_6(CN)_{14}(C_6H_5NH_2)] \cdot 2C_6H_5NH_2$

1:1 であった。可視部に吸収がみられることから、 MV^{2+} と芳香族ゲストは CT 錯体を形成していると考えられた。このように CT 錯体という大きなゲストを含むため、無色包接体の場合と異なり、かご状よりも大きな空孔を持つ宿主構造をとるという特徴が見られた。ここでは、 MV^{2+} -*o*-ジメトキシベンゼン包接体の構造を示す(図 4)。宿主構造は、2次元骨格をとり、*b* 軸方向にできたトンネル状空孔に、 MV^{2+} -*o*-ジメトキシベンゼン 1:1 CT 錯体が $x=0.5, z=0.5$ に存在する *b* 軸方向への 2_1 らせんにより配列している。 MV^{2+} と *o*-ジメトキシベンゼンの面間距離は 3.49(1)Å であった。

3.光応答性 無色包接体の中には、330nm より短波長の光照射で無色から青色へ色変化を示すものがあった。また、有色包接体では、メシチレン(X-1)、ベンゼン(XII-2)包接体についてのみ光照射による色変化が見られ、この場合、330nm より短波長の光だけで

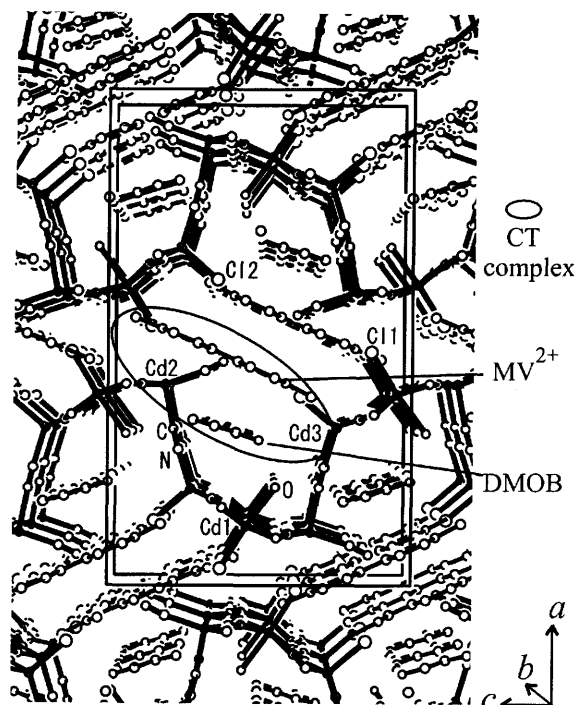


図 4 MV^{2+} -*o*-ジメトキシベンゼン包接体(IXa-1)の構造 (DMOB:*o*-ジメトキシベンゼン)

なく、それより長波長側の CT 吸収帯の光照射でも色変化が見られた。拡散反射スペクトルおよび ESR スペクトルから、青色への変化は、 MV^{2+} が一電子還元されてモノラジカルカチオン(MV^+)になったものであり、ラジカル量は光照射 2 時間で飽和し、約 2% であることがわかった。また、青色になったものは、大気下暗所に放置すると無色への戻りが見られ、これは酸素により MV^+ が MV^{2+} に酸化されるためとわかった。色変化した MV^{2+} -ジエチルエーテル包接体単結晶の *ac* 面には 2 色性が観測され、結晶構造との相関から、結晶内のピオロゲンがラジカル化していると確認できた(図 5)。ただし、ラジカル化量から、結晶表面付近で発生した MV^+ による吸収のため、結晶内部の MV^{2+} まではラジカル化していないと考えられた。

この MV^{2+} がラジカル化する機構については二つの可能性が考えられる。一つは MV^{2+} とドナー間の CT 相互作用に基づく電子移動であり、もう一つは、 MV^{2+} の吸収が 290nm 付近にあることから、 MV^{2+} が光照射により励起され、その後、ドナーから電子を受け取るという機構である。構造解析結果より、宿主と MV^{2+} 間距離が 2.428(9)–2.876(5)Å と短いことや宿主と MV^{2+} のみの化合物(V-1)が色変化することから、宿主がドナーである可能性が考えられる。一方、無色包接体の場合、イオン化ポテンシャルの低い中性ゲストを含む包接体ほど色変化しやすい傾向があることや CT 錯体を形成している有色包接体で色変化がみられていることから、中性ゲストがドナーである可能性も示唆された。ただし、色変化した包接体の紫

外可視スペクトルや ESR スペクトルより MV^{2+} 以外の成分が観測されないことなどから、現段階では機構およびドナーを特定できていない。なお、有色の包接体でメシチレン、ベンゼンよりドナー性の強い中性ゲストを含む包接体では色変化が見られず、それは MV^{2+} からドナーへの逆電子移動が速いためと考えられた。以上より、包接体の色変化に、ホスト-ゲスト、ゲスト-ゲスト間の電子的な相互作用が関与している可能性を明らかにした。

4. 有色包接体の性質 有色包接体に見られた可視域の吸収帯が何に由来するかを検討するため、2色性の観測される MV^{2+} -*o*-ジメキシベンゼン包接体結晶の単結晶偏光吸収スペクトルを測定した。それにより決定された可視部の吸収の遷移方向は、分子軌道計算から求めたドナー(芳香族ゲスト)に局在する HOMO からアクセプター(MV^{2+})に局在する LUMO への CT 遷移の方向と一致することがわかった。このことより、ホスト内のゲストは CT 錯体を形成していると確認された。これらの包接体の CT 吸収帯($h\nu_{CT}$)は、ドナーのイオン

化ポテンシャルとの間に非常に良い相関関係を持ち、アセトニトリル溶液中の CT 吸収帯から大幅な長波長シフトを示した(図6)。この長波長シフトの原因を明らかにするため、ホストおよび隣接する CT 錯体の静電的な効果を入れた分子軌道計算をおこなった。その結果、ホストの効果よりも隣接した CT 錯体中の

MV^{2+} と MV^{2+} の近接が長波長シフトの一要因となることがわかった。このようにジカチオン同士が近付いた静電反発の大きな配列は、通常の CT 錯体結晶では見られない配列であり、包接体ホストに束縛されることで可能となる配列である。また、本包接体で見られる長波長シフトが、通常言われているドナーとアクセプター間の距離の短縮によるものではないことも明らかにした。以上より、ゲスト-ゲスト相互作用の重要性を示した。

5. まとめ 筆者は、カチオンゲストに MV^{2+} 、中性ゲストに様々な有機物分子を用いることで、中性ゲストのイオン化ポテンシャルの違いにより性質の異なる、非常に興味深い包接体系を構築することに成功した。また、構造解析が容易であるという本包接体の利点を生かし、それぞれの包接体にみられた性質(光応答性および長波長シフト)を構造と関連付けて検討することで、ホスト-ゲスト、ゲスト-ゲスト相互作用に関する知見を得ることができた。

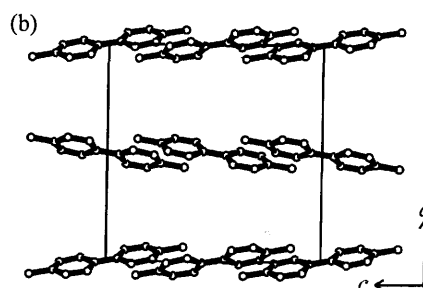
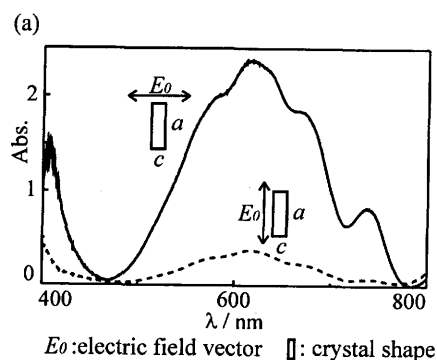


図5 MV^{2+} -ジエチルエーテル包接体(IIb-1)結晶の2色性 (a)単結晶偏光吸収スペクトル(b)結晶中の MV^{2+} の配列(遷移モーメントは MV^{2+} 分子の長軸方向)

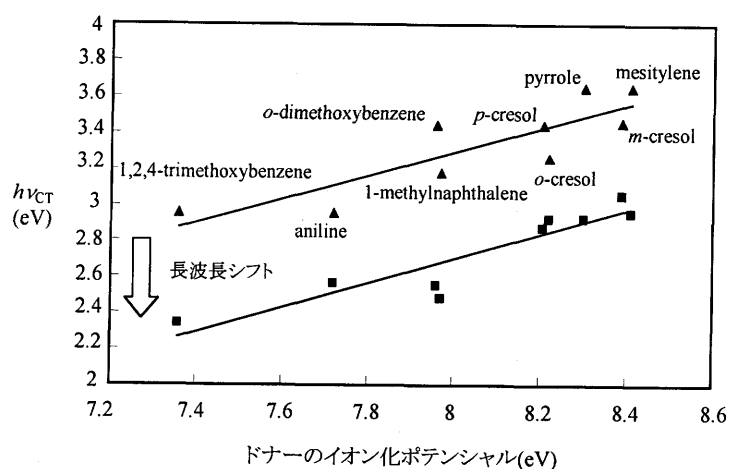


図6 $h\nu_{CT}$ とドナーのイオン化ポテンシャルの関係
▲:アセトニトリル溶液中($MV(PF_6)_2$:0.03M, ドナー:0.03M), ■:包接体