

2017 年度 博士論文

ヘキサシアニド鉄(II)酸イオンと有機カチオンからなる  
分子性結晶の化学—電荷移動相互作用と結晶構造制御

Chemistry of Molecular Crystals Composed of  
Hexacyanidoferrate(II) and Organic Cations:  
Charge-Transfer Interaction and Controlling Crystal Packing

田中李叶子

# 目次

<b>第1章 序論</b> .....	<b>3</b>
1-1 分子性結晶 .....	3
1-2. ヘキサシアニド鉄(II)酸イオン.....	5
1-3. 研究目的.....	6
1-4. 参考文献.....	7
<b>第2章 電荷移動塩のベイポクロミズム</b> .....	<b>9</b>
2-1. 序.....	9
2-A. ユニークな水和・脱水和挙動が引き起こす、4,4'-エチルピオロゲン塩のベイポクロミ ズム.....	11
2-A-1. 実験.....	11
2-A-2. 結果・考察.....	16
2-B. 酸蒸気による 4,4'-ジヒドロピリジニウム塩の 2 段階ベイポクロミズム.....	26
2-B-1. 実験.....	26
2-B-2. 結果・考察.....	28
2-2. 結論.....	44
2-3.参考文献.....	45
<b>第3章 分子種、組成比、結晶構造の比較による電荷移動相互作用のチューニング</b> .....	<b>49</b>
3-1. 序.....	49
3-2.. 実験 .....	50
3-3. 結果・考察 .....	55
3-4. 結論.....	58
3-5. 参考文献.....	59
<b>第4章 遊離プロトンを含む結晶構造のデザイン</b> .....	<b>61</b>
4-1. 序.....	61
4-2.. 実験 .....	62
4-3. 結果・考察 .....	70
4-4. 結論.....	88
4-5. 参考文献.....	89

第5章 総括 .....	92
謝辞 .....	93

分子性結晶の固体物性は、構成分子の性質と結晶パッキング由来の性質の両方を併せ持つことが知られている。従って、分子性結晶を構築する分子の組み合わせと、結晶多形・擬似多形によって、新しい分子を作らずとも多種多様な物質を生み出すことが出来る。本研究では新規分子性結晶を構築するにあたり、構成分子としてヘキサシアニド鉄(II)酸( $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ )イオンに着目した。 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ イオンは八面体構造をとることから、結晶中で積層構造をとり易い平面分子よりも、その嵩高さから多彩な結晶パッキングをとることが期待される。他にも $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ イオンの特徴として、電子ドナー性を有すること、4価という高い負電荷を持つことなどが挙げられ、分子性結晶を構築する上で、魅力的なビルディングブロックであると言える。そこで本研究ではこの $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ イオンを用いて、新しい機能を示す新規分子性結晶の構築を目指した。

はじめに、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ イオンの電子ドナー性に着目した。 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ イオンは電荷移動(CT)化合物であるプルシアンブルーの電子ドナー種としてよく知られている。この電子ドナー性のために、カチオン性の電子アクセプター種であるメチルビオロゲン( $4,4'\text{-MV}^{2+}$ )と CT 塩を形成することが報告されており、分子間の CT 相互作用によって溶液は濃い赤紫色、固体は濃い青色を呈する。この分子間 CT 相互作用由来の色を利用し、熱や光といった外部刺激によって結晶パッキングを変化させ、それに伴い CT 相互作用、そして固体の色が変化するような、センサーとしての機能を有する CT 塩の構築を試みた。その結果、メチルビオロゲンのメチル基をエチル基に変えたエチルビオロゲン( $4,4'\text{-EV}^{2+}$ )、メチル基を水素に変えたジヒドロピリジニウム( $4,4'\text{-H}_2\text{bpy}^{2+}$ )と $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ イオンを組み合わせた CT 塩において、蒸気に応答した可逆的な色変化、ベイポクロミズムを示すことを発見したのでその詳細を調べた。

まず  $4,4'\text{-EV}^{2+}$ イオンの塩について述べる。 $4,4'\text{-EV}^{2+}$ イオンと $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ イオンからなる CT 塩、 $(4,4'\text{-EV})(\text{H}_3\text{O})_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  (**1-Wet**)は紫色固体として得られた。**1-Wet** を乾燥すると、茶色粉末(**1-Dry**)に変化し、**1-Dry** を水蒸気暴露すると再び紫色の **1-Wet** に戻った。熱重量分析などの各種物理的測定より、乾燥によって **1-Wet** のオキソニウムイオンから水分子が脱離し、遊離したプロトン( $\text{H}^+$ )を結晶中に残して **1-Dry**、 $(4,4'\text{-EV})(\text{H})_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ に変化することが明らかとなった。**1-Wet** は単結晶 X 線構造解析、**1-Dry** は粉末 X 線構造解析からこれらの結晶構造を調べた。**1-Wet** と **1-Dry** の構造を比較すると、非常に良く似た結晶パッキングを取っていた。しかしながら構造を詳細に見ると、**1-Dry** の方が **1-Wet** よりも  $4,4'\text{-EV}^{2+}$ イオンと $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ イオンの距離が離れており、分子同士の重なりも小さかった。以上より、**1-Wet** と **1-Dry** は非常に珍しいオキソニウムイオンの水和/脱水和によって電子ドナー分子とアクセプター分子の位置関係が変化、それに伴い分子間 CT 相互作用が変化することで可逆的な色変化を示すことが明らかとなった。

次に  $4,4'\text{-H}_2\text{bpy}^{2+}$ イオンの塩について記す。 $4,4'\text{-H}_2\text{bpy}^{2+}$ イオンと $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ イオンからなる CT 塩、 $(4,4'\text{-H}_2\text{bpy})(\text{H}_3\text{O})_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  (**2-Brown**)は茶色固体として得られた。これを塩酸蒸気に暴露すると橙色の粉末に変化し、更に暴露を続けることで無色粉末(無色粉末( $\text{HCl}$ ))に変化した。無色粉末( $\text{HCl}$ )を水蒸気にさらすと、再び橙色粉末に変化し、**2-Brown** の茶色粉末に戻った。**2-Brown** を臭化水素酸蒸気に暴露すると、粉末色は無色に変化し、橙色を経由しなかった。変化させた無色粉末(無色粉末( $\text{HBr}$ ))を水蒸気にさらすと、橙色粉末を経由して **2-Brown** に戻った。これらの粉末の拡散反射スペクトル測定より、**2-Brown** と橙色粉末は可視域に CT 吸収帯を有したが、無色粉末( $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ )は CT 吸収帯を持たなかった。水、エタノール混合溶媒に無色粉末( $\text{HCl}$ )を暴露することで、橙色の結晶を、無色粉末( $\text{HBr}$ )を暴露することで無色の結晶が得られた。単結晶 X 線構造解析より、橙色の結晶は **1-Dry** と同様にプロトンを対カ

チオンとして有した(4,4'-H<sub>2</sub>bpy)(H)<sub>6</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O(**3-Orange**)であることが明らかになった。無色結晶は単結晶 X 線構造解析より電子アクセプター分子のみの塩、(4,4'-H<sub>2</sub>bpy)Br<sub>2</sub>であることが分かり、塩酸、臭化水素酸蒸気暴露によって電子ドナー・アクセプター分子が相分離し、無色粉末(HCl, HBr)は(4,4'-H<sub>2</sub>bpy)X<sub>2</sub> (X = Cl, Br)と H<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]の混合相であることが示された。以上より、**2-Brown** から無色粉末(HCl, HBr)への変化は、CT 塩と HCl, HBr 間で対イオン交換が生じ、交換反応の中間相として橙色粉末(反応の量論から **3-Orange** と(4,4'-H<sub>2</sub>bpy)X<sub>2</sub> (X = Cl, Br)の混合相)を経由することが明らかとなった。従って、**2-Brown** と **3-Orange** 間の色変化は電子ドナー・アクセプター比の違いによる分子間 CT 相互作用のシフト、**2-Brown**, **3-Orange** と無色粉末(HCl, HBr)間の変化は相分離によって分子間 CT 相互作用が解消することで色変化が生じることが分かった。

これらのベイポクロミック CT 塩の結果から、CT 塩が外部刺激に応答するセンサーとして有用であることが示された。そこでセンサーとしての有用性を高めるため、CT 塩の色のチューニングを目指し、ビオロゲンと[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>イオンからなる塩における CT 相互作用を制御する要素を探索した。4,4'-H<sub>2</sub>bpy<sup>2+</sup>、4,4'-MV<sup>2+</sup>、4,4'-EV<sup>2+</sup>イオンを電子アクセプターとし、先のベイポクロミック CT 塩を含めて計 8 種類の CT 塩について、その CT 吸収帯の吸収極大波長、電子ドナー・アクセプター比、結晶中の電子ドナー・アクセプター距離、電子アクセプター分子の第一還元電位を比較した。その結果、還元電位は水溶液での CT 吸収帯のシフトには相関が見られたが固相の吸収帯とは相関が見られず、固相ではアクセプター”分子”としての性質は結晶構造由来の性質に覆われていることが分かった。また電子ドナー・アクセプター距離について検討すると、結晶パッキングが非常に似ている場合は距離と吸収帯シフトに相関が見られたが、結晶パッキングが大きく異なる場合には距離と吸収帯シフトに直接的な相関は見られなかった。そして電子ドナー・アクセプター比については、[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>イオン 1 分子に対するビオロゲン分子の数が増加するほど、CT 吸収帯が低エネルギーシフトすることが分かった。以上より、ビオロゲンと[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>イオンからなる CT 塩においては、「電子ドナー・アクセプター比>結晶パッキング>>電子ドナー・アクセプター距離>>>分子の電子ドナー・アクセプター性」の順で、CT 相互作用への寄与が大きいことが示された。

**1-Dry** と **3-Orange** のように、遊離したプロトンに対カチオンとして結晶中に含む珍しい塩が得られた。これは[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>イオンの負電荷が高く、かつ分子が嵩高いため、正電荷を担う化学種として小さなプロトンが結晶中に取り込まれたのだと推測される。プロトンを含む結晶はプロトン伝導体やプロトン移動型の強誘電体としての物性が期待できることから、このような塩の合成指針の確立を目指し、テトラアルキルアンモニウムなど、種々の有機カチオンと[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>イオンを組み合わせ、計 7 種類の塩を合成した。得られた塩は、有機カチオンの他にオキソニウムイオンを含むもの、プロトンを含むもの、プロトンと結晶水の両方を含むものの 3 種類に分類された。オキソニウムイオンを含む塩は有機カチオンが比較的小さく、嵩高い[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>イオンと組み合わせてもオキソニウムイオンを含有できるだけ空間に余裕があるのだと考えられる。反対にプロトンを含む塩は、有機カチオンも嵩高く、かつ結晶格子中にカチオンの疎水性部が広がっていた。これらの中間であるプロトンと結晶水の両方を含む塩は、恐らく有機カチオンのサイズとしてはオキソニウムイオンや結晶水を含有できるが、分子の疎水性から不足した正電荷を全てオキソニウムイオンで賄わず、プロトンを取り込んだのだと推定される。以上より、プロトンに対カチオンとして含む塩を選択的に得るには、有機カチオンの大きさと疎水性を考慮し、結晶空間をデザインする必要があることが分かった。

以上に記したとおり、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ イオンを構成分子として新規分子性結晶の構築を試みた。その結果、外部刺激応答性の CT 塩を構築し、分子間 CT 相互作用の制御につながる知見、そして遊離したプロトンを含む分子性結晶を得るための合成指針を得ることが出来た。これらの成果はベイポクロミック化合物やプロトン伝導体といった、特定の化合物群において新規の化合物やメカニズムを提案するものであると同時に、分子性結晶の分野においても新しい世界を切り開くことが出来たと言える。