水素結合によって一次元鎖を形成する単核銅(Ⅱ)錯体 [Cu(fluorobenzoate)$_2$(pyridine)$_2$(H_2O)] の相転移と誘電応答

固相内における分子運動は，それをトリガーとして磁性や誘電性・光学特性など様々な物性をスイッチングできるために，固相内での分子運動が可能な物質系の開発が精力的に行われています．しかし一般的に，分子は最密充填により集積するために，分子運動が可能な分子集合体の開発は困難です．そこで私たちは，異方性の強い分子間相互作用である水素結合と双極子間相互作用に着目した分子配列の制御を着想しました．結晶中において，分子間相互作用の異方性と最密重点が競合することで，分子の運動可能な空間を確保できるのではないかと考えました．また，分子運動を誘電応答として得るためには，分子運動による双極子モーメントの反転可能な構造が必要です．そこで単核銅錯体である [Cu(benzoate)$_2$(pyridine)$_2$(H_2O)] の benzoate 配位子をフッ素置換することで，誘電応答可能な系が創出できるのではないかと考えました．元となる単核銅錯体に関して単結晶 X 線構造解析の結果が報告されており，H_2O 配位子と隣接分子の carboxylate の O 原子との間で水素結合しており，それらが連なることで一次元鎖を形成していました．benzoate の 4–位をフッ素置換することで分子配列を制御すること，さらに benzoate の 3–位をフッ素置換することで配位子の分子回転によって双極子モーメントが反転し，誘電応答として現れることを期待しました．上記の分子設計を検証するため，3 つの単核銅錯体 [Cu(4-FBA)$_2$(py)$_2$(H_2O)]（**1**），[Cu(3-FBA)$_2$(py)$_2$(H_2O)]（**2**），[Cu(3,4-F_2BA)$_2$(py)$_2$(H_2O)]（**3**）（ここで 4-FBA，3-FBA，3,4-F_2BA，py は，それぞれ 4-fluorobenzoate，3-fluorobenzoate，3,4-difluorobenzoate，pyridine に対応）を合成し，示差走査熱量測定，温度可変の単結晶 X 線構造解析，誘電率の温度－周波数依存性測定を行いました．

示差走査熱量測定の結果，結晶 **1** と **3** は降温過程において，それぞれ 173 K，265 K がピークトップとなる熱異常を示す一方，結晶 **2** は明確な熱異常は見られませんでした．そこで結晶 **2** に対して 180 K と 170 K で X 線の回折スポットを測定したところ，180 K での測定結果に比べ，170 K では回折スポットの増加が見られたことから，結晶 **2** は 170 ~ 180 K の間に転移があると見積もりました．すべての結晶に対して転移前後での単結晶 X 線構造解析を行ったところ，高温での構造解析に比べ低温での解析では，一次元鎖を形成する O–H···O 水素結合距離の伸縮と，fluorobenzoate 配位子の配向に変化が見られ，両者の協調的な変化が構造相転移に重要な役割を果たしていることが明らかになりました．特に，結晶 **3** では，3,4-F_2BA 配位子の 3–位のフッ素基が相転移温度以下で order していた一方，相転移温度以上では disorder していたことから，温度変化による分子回転の存在が示唆されました（Fig. 2b）．誘電率（ε_1）の温度－周波数依存性測定では，結晶 **3** のみ相転移温度以上での誘電率の上昇が見られました．これは低温で抑制されていた配位子による flip-flop 型の回転運動が相転移によって可能となり，熱活性型の誘電率の上昇を示したことと対応します．以上の結果より，水素結合の柔軟性と双極子間相互作用による配列制御を相補的に利用することで，外場によって分子回転運動を示す分子性結晶を設計可能であることが明らかになりました．現在，断熱型熱量測定の解析から，この相転移による構造変化と自由度との対応を検討しています．

本研究は，北海道大学，東北大学との共同研究によって行いました．

（高橋仁徳，宮崎裕司，中野元裕）

発　表

K. Takahashi, Y. Miyazaki, M. Nakano, T. Akutagawa, and T. Nakamura, the 6th Asian Conference on Coordination Chemistry (ACCC6) (Melbourne, Australia), 249 (2017).

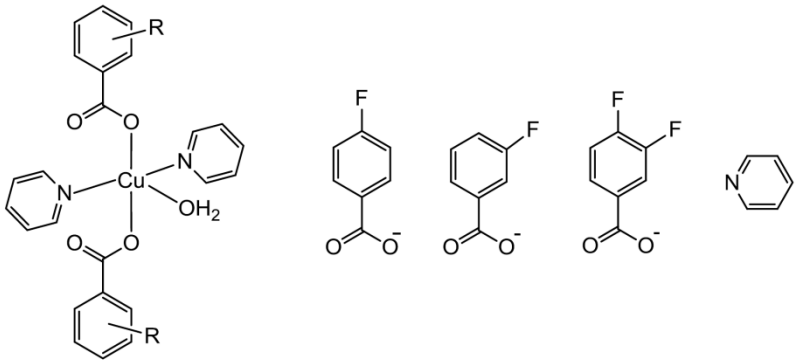

Fig. 1. Molecular structures of mononuclear copper complexes **1** – **3**, where 4-fluorobenzoate, 3-fluorobenzoate, and 3,4-difluorobenzoate correspond to **1**, **2** and **3**, respectively, and pyridine and H_2O ligands are coordinated.

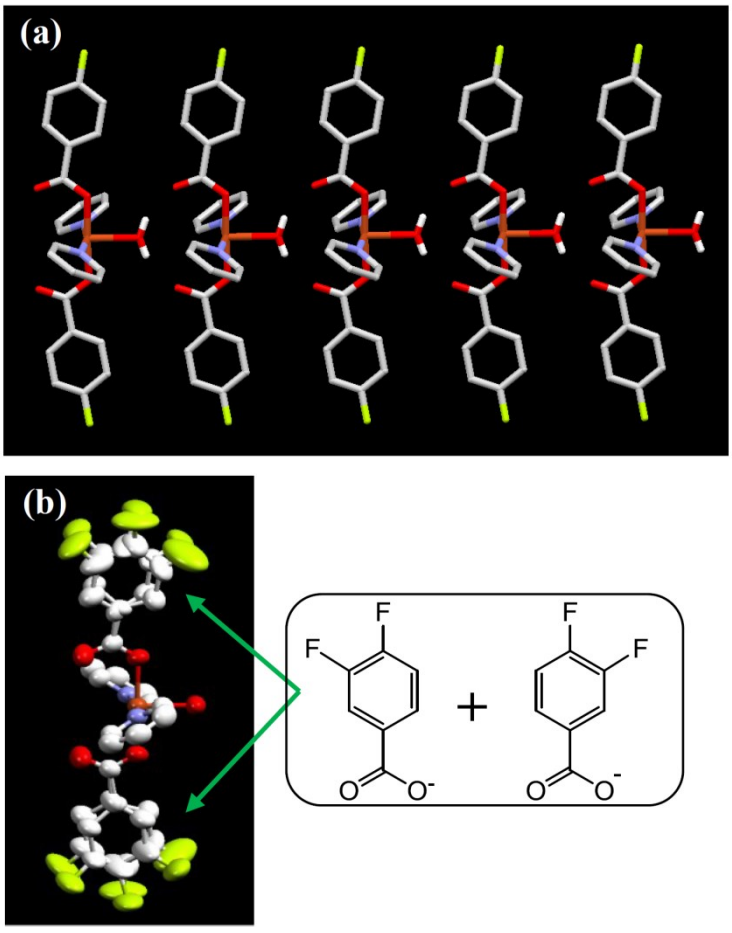

Fig. 2. Crystal structure of the mononuclear complexes. Almost hydrogen atoms except ones on H_2O ligands were omitted for clarity. (a) Hydrogen-bonded 1D chain structure of complex **1**. All the crystals showed the same type of 1D arrangement. (b) Molecular structure of complex **3** above the phase transition temperature. 3,4-difluorobenzoate ligands are orientationally disordered over four sites.

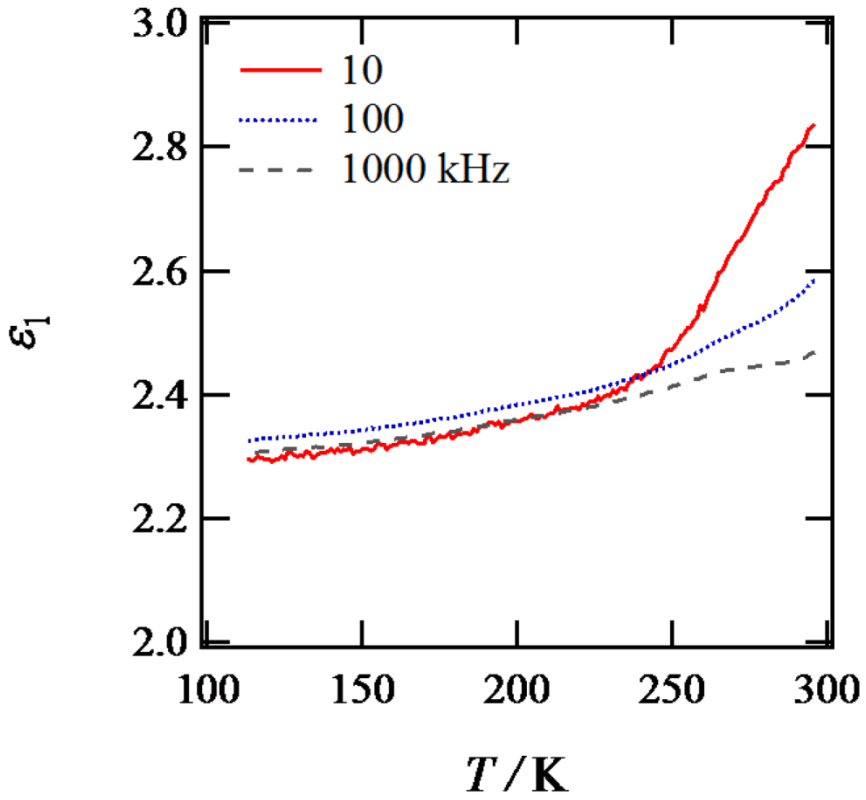

Fig 3. Temperature-frequency dependent dielectric constant (ε_1) of complex **3**. Threshold temperature of dielectric anomaly is consistent with that of phase transition in DSC and orientational disorder of 3,4-F_2BA in the lattice for **3**.