

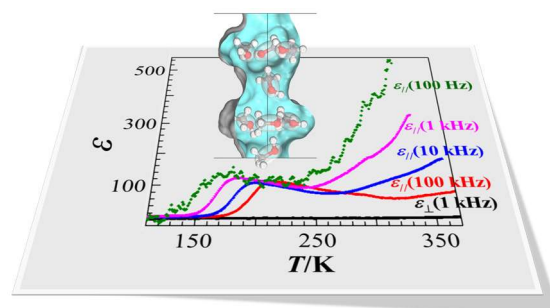
Accounts of Materials & Surface Research

Dielectric Properties of Methanol Molecules Incorporated in Porous Coordination Polymer Crystal, $[\text{La}_2\text{Cu}_3(\text{IDA})_6]$ (IDA = $[\text{NH}(\text{CH}_2\text{COO})_2]^{2-}$)

Yuji Imai, Biao Zhou, and Akiko Kobayashi*

Department of Chemistry, College of Humanities and Sciences, Nihon University, Sakurajosui, Setagaya-ku, Tokyo 156-8550, Japan, akoba@chs.nihon-u.ac.jp

In recent years, porous metal-organic framework (MOF) crystals have attracted considerable attention for their uses in gas adsorption, separation and storage. These crystals also provide opportunities to investigate the physical properties of nanomolecular assemblies. Here we report the dielectric behavior and thermal motion of guest CH_3OH molecules in $[\text{La}_2\text{Cu}_3(\text{IDA})_6] \cdot m\text{CH}_3\text{OH}$ ($m \approx 4$). The dielectric constant of this coordination polymer crystal containing guest methanol molecules exhibited large frequency and temperature dependences. X-ray crystal structure analyses and MD calculations indicated that the orientation polarization of guest polar molecules plays an essential role in the dielectric properties of this system. Similar to the water molecules in $[\text{La}_2\text{Cu}_3(\text{IDA})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n \approx 9$), the methanol molecules exhibited antiferroelectric hysteresis loop at high temperature.



Keyword: porous coordination polymer crystal, dielectric properties, molecular dynamics, Monte Carlo calculation, X-ray crystal structure determination

Yuji Imai received his B.Sc. (2011) and M.Sc. (2013) from Nihon University. Currently, he is working in Japan Industrial Testing Co.,Ltd.

Biao Zhou obtained his Ph.D. in chemistry from Peking University, China in 2003. From 2004 to 2006, he was a JSPS Post-doctoral Fellow hosted by Prof. Akiko Kobayashi at the Research Centre for Spectrochemistry, Graduate School of Science, the University of Tokyo. In 2006, he moved to Nihon University as an assistant professor. He was promoted to an associate professor at the same university in 2013.

Akiko Kobayashi obtained her Ph.D. (1972) from the University of Tokyo. She became a Professor at the Research Centre for Spectrochemistry, Graduate School of Science, the University of Tokyo in 1999 and at College of Humanities and Sciences, Nihon University in 2006. She was awarded L'OREAL-UNESCO Award "For Women in Science" (Asia and Pacific) in 2009.



金属錯体高分子結晶 $[\text{La}_2\text{Cu}_3(\text{IDA})_6]$ ($\text{IDA} = [\text{NH}(\text{CH}_2\text{COO})_2]^{2-}$)中の ゲストメタノール分子に由来する誘電特性

今井勇二、周 彪、小林昭子*

日本大学 文理学部 化学科

1. はじめに

近年、カーボンナノチューブ、ゼオライト、メソポーラスシリカ、MOF など多様なナノ空間を有するナノポーラス材料がガス吸着や、分離、貯蔵に用いられるために注目を集めている[1,2]。分子を構成単位とする分子性結晶は原子から構成されている無機化合物の結晶とは異なり「構造部品」である分子がゆるく結合して構成され、分子自身の特性が結晶中でも保持されているという特徴を持っている。ポーラス結晶に取り込まれたゲスト分子はこのような分子の代表例である。従って、ナノポーラス空間に閉じ込められた分子集合体はバルクな分子集合体とも孤立分子とも異なる“中間的”な振る舞いを示す事が予想される。また同時に、分子がポーラス空間の中でゆるく結合しているので、振動回転などの分子構造特有の構造自由度の凍結、融解に伴う特有の物性の変化を示す可能性がある。しかし、このような分子特有の構造自由度を分子物性の開発研究に積極的に利用する試みは、これまで系統的にはなされてこなかった。そこで筆者等は分子の構造自由度を積極的に利用して新たな機能性分子物質の開発を目指すとともに、物性研究を通して分子ナノ集団の物理化学的特性を解明することを試みてきた。しかし、ゲスト分子の位置はその大きな自由度のために一般にポーラス空間内で無秩序化する傾向があり、形成された分子集合体の物性を議論する妨げとなる可能性がある。筆者等はこの点を克服するために X 線構造解析、誘電測定、分子動力学(MD)シミュレーションを結合することによって、ナノ分子集団を対象とした

新たな物性研究の筋道を示すことができると考えている。本稿ではこうした取り組みについて、一次元トンネル構造中に多数の有極性分子(メタノール)が取り込まれた金属錯体高分子ポーラス結晶についての例を紹介する。

2. これまでのポーラス結晶を用いた新しい誘電体の開発の試み

分子性結晶において、新しい誘電物質の開発を考えるとすると、ゼオライトのような穴の開いた構造を有し、その空間の中に有極性ゲスト分子が取り込まれているホスト-ゲスト化合物をまず思い浮かべる。この際、ホスト格子とゲスト分子間の相互作用が弱いために、ホスト格子の構造を変えることなく、ゲスト分子を引き抜いて別の分子に交換することが可能であり、高温では外部電場により有極性分子の配向を反転させることも可能である。したがって、ポーラス結晶を用いてその中に有極性分子を取り込むことにより、分子が稠密に充填して結晶を形成している通常の分子性結晶では不可能と考えられる、強誘電(あるいは反強誘電)履歴曲線を観測することができる可能性がある。筆者等はこのような考えのもとに、10 年程前にギ酸のような架橋配位子と遷移金属元素を組み合わせるポーラス空間を持つ、Metal-Organic Framework (MOF) 結晶 $[\text{Mn}_3(\text{HCOO})_6](\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$ を作成した。この系では一次元トンネル空間中にエタノールを取り込んだ結晶が 165 K でゲスト分子に由来する一次の強誘電転移を行い、10 K 近傍では Mn^{2+} に由来するフェリ磁性転移を示す多機能性(マルチフェロイック)物質となる事を報告し

た[3]。また、一次元トンネル構造中に多数の H_2O 分子が入った iminodiacetate (IDA = $[\text{NH}(\text{CH}_2\text{COO})_2]^-$) を架橋配位子とする結晶 $[\text{Cu}_2\text{La}_3(\text{IDA})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n \approx 9.0$) (Figure 1 (inset)) では 180 K と 350 K 近傍に大きな誘電異常や構造変化を見出し、350 K 近傍で反強誘電履歴曲線を観測できたことなどを報告してきた[4]。一次元トンネル内の水分子は 360 K 以上では激しく動きいけば液体状態にあり、350 K 近傍で一次元液体状態から反強誘電固体状態に転移する事を推定することができた。このような振る舞いはバルクな水とは異なるナノ集合体特有なものと考えられる。La を Nd、Sm、Gd、Ho、Er に交換した一連の $[\text{Ln}_2\text{Cu}_3(\text{IDA})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n \approx 9.0$) の結晶を作成し、それらの誘電特性および格子定数の温度変化を調べたが $[\text{Ln}_2\text{Cu}_3(\text{IDA})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の水分子集団は、チャンネル方向に平行な電場に対して、高温領域では温度とともに激しく増大し、特に、 $[\text{Sm}_2\text{Cu}_3(\text{IDA})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の誘電率は 400 K で 1300 という大きな値になることを見出した (Figure 1)。すなわち、一次元チャンネル空間に閉じ込められた水分子集団の誘電率はチャンネル方向の電場に対してバルクな水の最大の誘電率よりも一桁以上増大する事が判明し

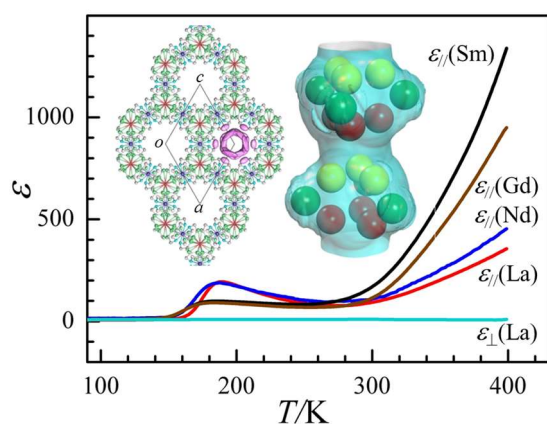


Figure 1. Temperature dependences of dielectric constants (ϵ) for $[\text{Ln}_2\text{Cu}_3(\text{IDA})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}; n \approx 9.0$). The inset shows the crystal structure of $[\text{Cu}_2\text{La}_3(\text{IDA})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ viewed along the channel direction ($//c$) and the arrangement of water molecules determined by the molecular dynamics simulation.

た。水分子の熱運動を分子動力学(MD)シミュレーションによって調べると、ゲスト水分子の多くは 170 K 以上で一次元ブラウン運動のような動きを示すこと、また、170 K 以下で(凍結した)水分子の位置は単結晶 X 線構造解析で決定された位置とよく一致する事が判った。これらの結果をみるに、水は例外的に大きな誘電率をもつ物質であるが、それでも 100 を超えることはない。恐らく、これ等の現象はナノ一次元水分子集団特有の物理化学的振る舞いであると考えられ興味深い。

3. $[\text{La}_2\text{Cu}_3(\text{IDA})_6] \cdot m\text{CH}_3\text{OH}$ ($m \approx 4$) 結晶中のゲストメタノール分子に由来する誘電特性

筆者等はポーラス空間中での有極性分子の運動や誘電性に関するより深い理解を得るために、一次元チャンネル構造を持つ MOF 結晶 $[\text{La}_2\text{Cu}_3(\text{IDA})_6]$ のゲスト分子として水以外にメタノール、エタノール、アセトン等を用いて結晶作成を試みた。このうち本稿では空气中安定で良好な結晶が得られたメタノールをゲスト分子とする $[\text{La}_2\text{Cu}_3(\text{IDA})_6] \cdot m\text{CH}_3\text{OH}$ の誘電特性について報告する。

3.1 $[\text{La}_2\text{Cu}_3(\text{IDA})_6] \cdot m\text{CH}_3\text{OH}$ の合成: 硝酸銅三水和物 360 mg (1.5 mmol) とイミノ二酢酸 399 mg (3 mmol) を、それぞれ 10 mL と 15 mL の純水に溶かした溶液を混合し、深青色の溶液とした。次いで硝酸ランタン六水和物 433 mg (1 mmol) を 7.5 mL の純水に溶かして先ほどの深青色の溶液に加えた。28% アンモニア水を滴下していき pH を 5~6 に調整した後、室温で一週間程静置し六角柱状の深青色の結晶 $[\text{La}_2\text{Cu}_3(\text{IDA})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ を得た。得られた単結晶を真空下で 70 °C まで加熱乾燥し、脱水後に精製を行ったメタノールを真空にしたシュレンク管中の結晶にゆっくり加え一週間放置し測定試料とした。メタノールの取り込まれた量は $[\text{La}_2\text{Cu}_3(\text{IDA})_6] \cdot m\text{CH}_3\text{OH}$ として $m = 3.9$ となりほぼ四個のメタノールが $[\text{La}_2\text{Cu}_3(\text{IDA})_6]$ に対して取り込まれていることが判明した。

3.2 [La₂Cu₃(IDA)₆]·*m*CH₃OH の構造: 一次元ポーラス空間内のメタノール分子の配列を求めるために X 線構造解析と分子動力学計算を行った。結晶構造はゲストが水分子の時と同形で三方晶系に属し、空間群 *P*-3*c*1、123 K での格子定数は *a* = 13.389(2) Å、*c* = 14.930(2) Å、*V* = 2317.7(6) Å³、*Z* = 2 であった。最初にホストの [La₂Cu₃(IDA)₆] 骨格構造を簡単に説明する。非対称単位には三価のランタンイオンと二価の銅イオンと、イミノ二酢酸のジアニオン [NH(CH₂COO)₂]²⁻、それぞれ一個が含まれる。Figure 2(a) に示すように、銅にはイミノ二酢酸の酸素原子四個と二個の窒素原子が配位し、六配位の歪んだ八面体構造を形成している。また、銅に配位していない二個の酸素原子はランタンに配位している (Figure 2(b))。結晶学的に等価な一個のイミノ二酢酸から、それぞれ三個の酸素原子がランタンに配位し、ランタンを通る *c* 軸に平行な三重回反軸により、酸素の九配位構造を形成している。Figure 2(a) に示すように、[Cu(IDA)₂]²⁻ を一つのユニットとして、四つのランタンに架橋し三次元的に広がった、配位ポリマーを形成し、その配位ポリマーが Figure 3(a) のような *c* 軸方向に沿った一次元的なポーラスチャンネルを形成している。チャンネル内には多数

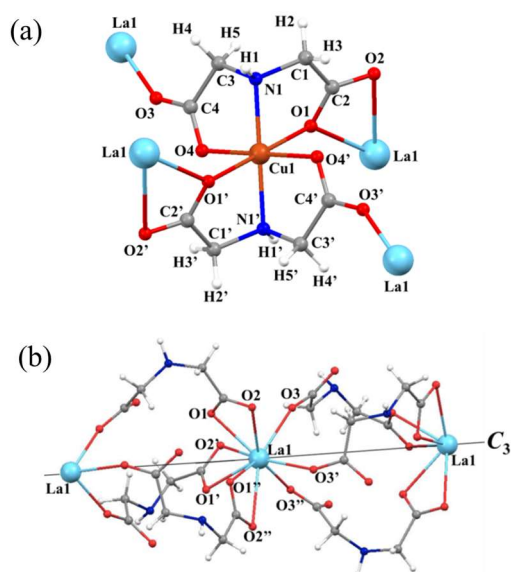


Figure 2. Coordination structures around Cu (a) and La (b) atoms.

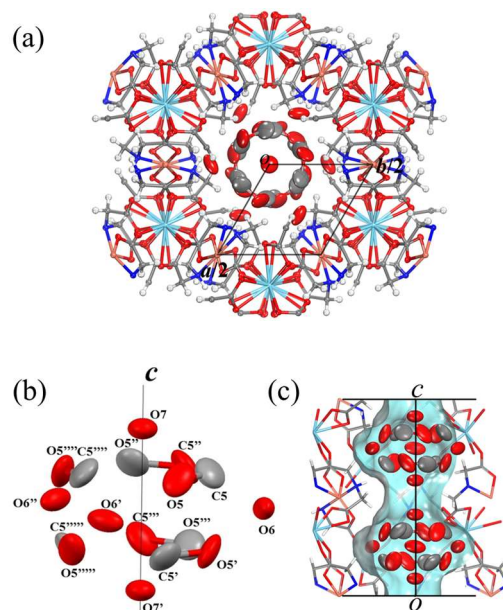


Figure 3. (a) Crystal structure of [Cu₂Ln₃(IDA)₆]·4CH₃OH at 123 K viewed along the channel direction (*//c*). (b) Electron density distribution map of oxygen and carbon atoms in the porous space predicted by X-ray crystal structure determination at 123 K. (c) The possible arrangement of the C and O atoms of guest methanol molecules viewed along the *b* axis. The inner surface of the channel was also presented.

の電子密度ピークが観測され、メタノールが多数取り込まれていることがわかる。低温 123 K での X 線構造解析によって求められたメタノールの C および O 原子の位置を Figure 3(b)、Figure 3(c) に示した。ポーラス空間の膨らんだ部分の壁に沿うように C5、O5 が存在する。O5–C5 の距離は 1.586 Å で C–O の平均的な結合距離である 1.421 Å [5] よりも幾分長い。C5、O5 の占有率は 0.5 で、結晶構造の対称性を考慮すると独立なメタノール四個のうちの三個の disorder したメタノールの位置を示している。この他対称性の高い位置に存在している O6、O7 がメタノールの酸素原子の候補となった。O6 は *a* と *b* の対格軸に沿った二重回反軸上に、O7 は *c* 軸上に乗っている。しかし O6 と O7 については酸素原子に結合している C 原子の位置を決定することは出来なかった。O6 が偽の電子密度の山であること、O7

が残る一個のメタノールの酸素であることは後に説明するモンテカルロ(MC)計算によるメタノール分子位置の計算により明らかとなった。さらにホスト骨格 $[\text{La}_2\text{Cu}_3(\text{IDA})_6]$ との短い原子間距離を調べると、メタノールのO5とイミノ二酢酸のO2の原子間距離が、 2.89 \AA であり、 $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ の水素結合が形成されていることが予想される。

3.3 MC 計算によるメタノール分子位置の計算

市販ソフト Materials Studio 内の Sorption を用い、universal 力場を用いて、モンテカルロ法(MC 法)により、メタノールを単位格子中に八個入れ、メタノール分子の最も安定な配列を計算により推定した。結果を Figure 4(a) に示す。Figure 4(b) にポーラス空間の大きさを示した。六個のメタノール(C1-O1) が三個ずつ、ポーラス空間の膨らんだ領域に存在している。これらのメタノール分子の配列にはほぼ 3 回反軸の対称(3-)が存在し、結晶構造の対称性と一致している。また c 軸上のくびれた部分にもメタノール(C2-O2)が存在するが、このメタノールの酸素の位置は X 線構造解析で求められた占有率 1.0 の O7 (Figure 3(b)) とほぼ一致している。MC 法によって求められたゲストメタノール分子の配列と低温 X 線構造解析の結果を比較して、構造解析の O6 は偽原子であると判断した。Disorder の多い結晶の構造解析では MC 計

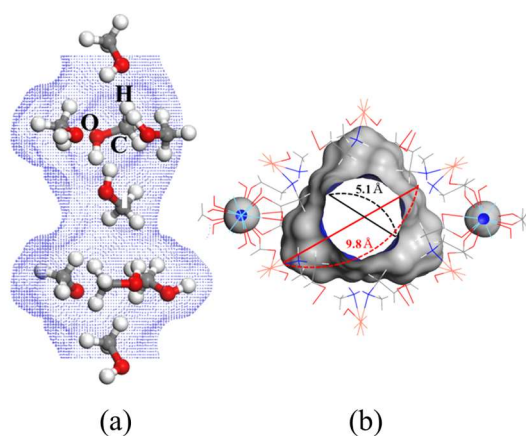


Figure 4. (a) The calculated arrangement of methanol molecules. (b) The porous space for guest CH_3OH molecules viewed along the c direction.

算と組み合わせることにより、このように非常に信頼のおける結果が得られることがわかった。

3.4 格子定数の温度変化: 格子定数 a , c

および V の温度変化を Figure 5 にまとめた。 a_0 , c_0 および V_0 はゲストの入らない結晶の格子定数である。123 K から 280 K 近傍までは c は変わらず、 a , V が単調に伸びていくのみで、特に異常は見られなかった。しかし、室温以上では a が急激に縮み、それに伴い V も減少する。さらに 340 K 以上では c が縮み始め、逆に a , V が増大する。この格子定数の温度変化の異常な振る舞いは水分子をゲスト分子とする $[\text{La}_2\text{Cu}_3(\text{IDA})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n \approx 9.0$) と非常に良く似ている。既に報告されているように、ゲストフリーの結晶 $[\text{La}_2\text{Cu}_3(\text{IDA})_6]$ の格子定数の温度変化は 120–400 K の温度範囲において、 a_0 と V_0 は温度上昇とともに単調に増加し、 c_0 は単調に減少することがわかっている[4]。このことは Figure 5 にみられた 300 K 以上に現れた格子定数の異常な温度依存性はゲストのメタノール分子の配列の温度変化によって引き起こされた格子定数の異常であることを示している。

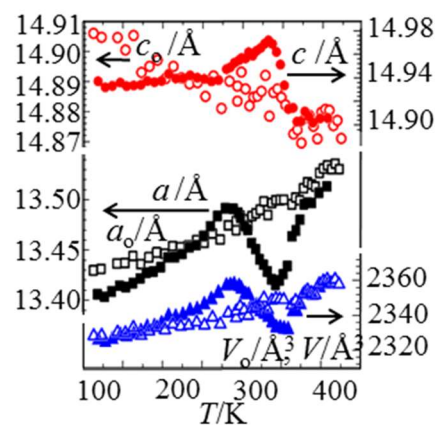


Figure 5. The temperature dependences of the lattice constants. (a_0 , c_0 , V_0) and (a , c , V) represent the lattice constants of $[\text{La}_2\text{Cu}_3(\text{IDA})_6]$ and $[\text{La}_2\text{Cu}_3(\text{IDA})_6] \cdot m\text{CH}_3\text{OH}$, respectively.

3.5 分子動力学計算によるメタノールの熱運動

分子動力学計算の市販ソフト Dynamics を用いて、メタノールの熱運動をいくつかの温

度で調べた。単位格子中に存在する 8 個のメタノール分子全ての重心の位置の時間変化を求め、その最小二乗変位(MSD)の平均値($\Delta^2(\text{\AA}^2)$)を Figure 6(a)に示した。なお、120 K と 410 K におけるデータは、X 線構造解析実験によって決定された格子定数と原子座標を初期条件として用い、200 K と 300 K においては実測の格子定数 (Figure 5) と 120 K と 410 K の原子の座標とから内挿によって得られた

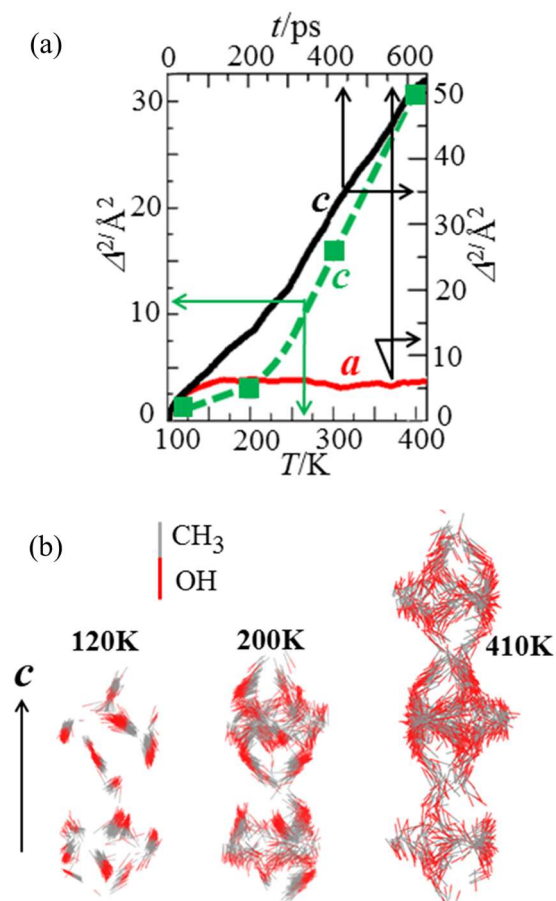


Figure 6. (a) Averaged temperature dependence of MSD (Δ^2) for guest methanol molecules of $[\text{La}_2\text{Cu}_3(\text{IDA})_6] \cdot m\text{CH}_3\text{OH}$ ($m = 4$). Large green squares and green broken line represent the temperature dependence of MSD along the channel direction ($\parallel c$) at 400 ps. Red and black lines represent the time-dependences of MSD up to 600 ps along the a and c directions at 410 K. (b) MD simulation results for the thermal motion of methanol molecules. Red and gray lines represent the OH and CH₃ groups. The positions of methanol molecules at 120, 200 and 410 K are plotted every 5 ps between 0 and 1 ns.

推定座標を初期条件として用いた。熱運動の様子を Figure 6(b)に示す。120 K での計算結果から、このような低温ではメタノールの位置はほとんど動かず、C-O 結合の向きもほとんど変化しないことが判った。しかしながら完全凍結をしているわけではなく、1 ナノ秒(1000 ps)のオーダーという長い時間をかけると分子一個程度の変位が見られる。200 K ではメタノール分子はすべての位置が交換される程度に動くが、 $\Delta^2(\text{\AA}^2)$ の大きさは 120 K の時とさほど変わらない。200 K 以上になると、チャンネル方向($\parallel z$)の平均二乗変位は温度とともに増大する($\Delta^2 \propto (T-T_c)$, $T_c \approx 200$ K)さらに温度を上げた410 Kでは $t = 600$ psのとき、メタノール分子は平均でほぼ、 $(c/2)^2 \approx 49 \text{\AA}^2$ に相当する距離を動いており、チャンネル中をかなり自由に動くことが判明した。勿論チャンネルに垂直方向には、 Δ^2 は温度に関係せずほぼ一定である。このようなメタノール分子の熱運動の様子は既に報告されている $[\text{La}_2\text{Cu}_3(\text{IDA})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n \approx 9$)の水分子の熱運動によく似ており、後述する誘電率の温度依存性とも良く対応している。

3. 6 特異な誘電挙動: $[\text{La}_2\text{Cu}_3(\text{IDA})_6] \cdot m\text{CH}_3\text{OH}$ の誘電率 ϵ を 85–380 K の温度範囲で測定した。Figure 7 にみられるように、外部電場が一次元チャンネル方向($\parallel c$ 軸)に垂直なときには、 ϵ の最大値は小さく殆ど温度変化を示さない。また、電場が c 軸に平行なときは、特徴的な温度変化が見られた。電場の周波数が、10 kHz のとき、室温から温度を下げると誘電率は増大していき、205 K で極大値 107 を示した。205 K 以下では急激に誘電率は減少した後、小さな一定値を示した。この振る舞いはメタノールの熱運動が温度降下に伴って静まり、205 K 以下で熱運動がほぼ凍結したことを示唆している。また、この極大のピーク温度は、温度降下時のピーク温度の方が温度上昇時のピーク温度より高く、通常温度ヒステリシスと逆である。この様子が以前報告された水分子をゲスト分子とする $[\text{La}_2\text{Cu}_3(\text{IDA})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 結晶の誘電率の 200 K 近傍の温度変化とよく似ており、チャンネル内には温

度が 200 K 以下になると位置の乱れを残したまま「凍結」するメタノール分子が存在することを示唆している。200 K–275 K で温度上昇とともに誘電率が減少することも、乱れたメタノール分子の存在を示唆している。一方、 ϵ は室温以上では温度上昇と共にかなり急速に上昇する。この様子も $[\text{La}_2\text{Cu}_3(\text{IDA})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の振舞いとよく似ている。一般に、誘電率の温度変化とエントロピーの電場による変化の間には、 $\Delta S \propto (d\epsilon/dT)E^2$ という関係があることが良く知られている[6]。この式は温度上昇と共に誘電率が減少するような系 ($d\epsilon/dT < 0$) では電場の増大によって系のエントロピーが減少することを意味している。例えば、双極子モーメントがランダム配向しているような溶液では電場とともに双極子モーメントの配向が秩序化しエントロピーが減少する。これは配向分極の分極率が $\mu^2/(3kT)$ のように温度上昇とともに減少することに対応している。また上述したように、 $[\text{La}_2\text{Cu}_3(\text{IDA})_6] \cdot m\text{CH}_3\text{OH}$ の誘電率が 200–275 K の温度領域で温度上昇とともに減少することから、チャンネル内に乱れたメタノール分子が存在すると推定されるのもこの理由による。

一方、 $[\text{La}_2\text{Cu}_3(\text{IDA})_6] \cdot m\text{CH}_3\text{OH}$ の誘電率が室温以上で温度上昇とともに増加していくことは外部電場が印可されるとエントロピ

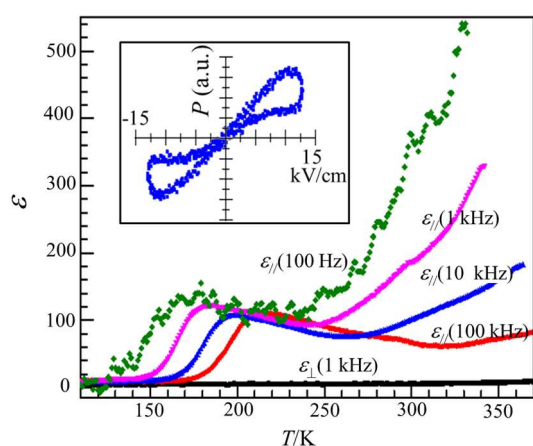


Figure 7. The temperature and frequency (100 Hz – 100 kHz) dependences of the dielectric constants parallel ($\epsilon_{||}$) and perpendicular (ϵ_{\perp}) to the channel direction ($//c$). The inset shows the hysteresis loop observed at 325 K.

ーが増加することを意味している。このようなことはチャンネル内のメタノールの双極子モーメントの配向が秩序状態にあり、外部電場が双極子モーメントの秩序配向を強制的に壊してエントロピーを増加させていることを示唆している。因みに誘電体が強誘電あるいは反強誘電状態にある温度領域では必ず温度上昇とともに誘電率が増加することは言うまでもない。従って、Figure 7 の誘電率の室温以上の温度変化はチャンネル内のメタノール分子が誘電的に秩序状態にあることを示唆している。事実 Figure 7 と同様な誘電率の温度変化を示した $[\text{La}_2\text{Cu}_3(\text{IDA})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 結晶では反強誘電ヒステリシス曲線が観測され、チャンネル内の水分子集団は反強誘電状態にあることが報告されている[4]。そこで、本研究においても、325 K で履歴曲線の測定を試みた。結果は Figure 7(inset)に示す。外部電場は 600 V (12 kV/cm)である。シグナルが小さくノイズが大きな測定であるが、誘電率の温度変化の曲線より予想されたように、 $[\text{La}_2\text{Cu}_3(\text{IDA})_6] \cdot m\text{CH}_3\text{OH}$ においてもゲストメタノール分子の集団は反強誘電的なヒステリシスループを示すことが判明した。反強誘電体の代表物質であるジルコン酸鉛 PbZrO_3 [7]と比較すると、分極の電場変化が非常にブロードであった。これは $[\text{La}_2\text{Cu}_3(\text{IDA})_6] \cdot m\text{CH}_3\text{OH}$ のチャンネルの一次元性のためにチャンネル間の相関が小さく、シャープな分極反転が起こりにくいためであろうと予想している。前述のように、200–275 K で誘電率が温度降下とともに増大することから、チャンネル内には乱れたメタノール分子が存在することが予測された。一方、室温以上での誘電率の増加とヒステリシス測定の結果はチャンネル内のメタノール分子の集団が反強誘電的に秩序化していることを示唆している。これ等の結果から、 $[\text{La}_2\text{Cu}_3(\text{IDA})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ のチャンネル内の水分子の場合と同様に、 $[\text{La}_2\text{Cu}_3(\text{IDA})_6] \cdot m\text{CH}_3\text{OH}$ のチャンネル内には反強誘電的に秩序化しているとみなされるメタノール

分子の集団の他に、乱雑な配列をしているメタノール分子が少量存在していると考えられる。また、 $[\text{La}_2\text{Cu}_3(\text{IDA})_6] \cdot m\text{CH}_3\text{OH}$ の誘電率の周波数依存性を調べた。その結果、周波数が低い程、低温の極大の位置はより低温にシフトすることが判った。これは温度降下とともにメタノール分子の分子運動が徐々に鈍くなっていくが、周波数が低い程、電場に対するメタノールの配向分極がより低温まで追従することが可能であるからであると考えられる。

4. おわりに

本稿において筆者等は、架橋配位子と遷移金属原子の組み合わせにより設計されたポーラス結晶のナノポーラス空間を用いて、ナノ分子集合体を閉じ込めて、その構造的、誘電的特性を解明するとともにバルクな状態では実現することが出来ない誘電特性が観測されたことを簡単に紹介した。更に、最近、筆者等はゲスト分子として分子の骨格変形が期待できる四員環骨格をもつアゼチジンカチオンを含む有機ペロフスカイト型金属錯体の結晶、 $[(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2][\text{M}(\text{HCOO})_3]$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Mn}, \text{Zn}$)を作成した。これ等の結晶の単結晶 X 線回折により、アゼチジンカチオンのリングパッカリング運動の自由度の凍結、融解に伴った構造相転移を見いだした。更に非常にゆっくりとした誘電率の温度変化の測定を繰り返し行うことにより、広い温度範囲での誘電異常を観測、例えば金属が Cu の場合 280K 付近では前例の無い程、巨大な誘電率 ($\epsilon \sim 10^5$, 1 kHz) を観測した [8]。このような巨大な誘電異常はこれまでペロフスカイト構造を持つ金属酸化物（リラクサー）でのみ知られていたが、おそらく四員環分子のリングパッカリング運動の凍結に伴い、初めて金属酸化物のリラクサーを上回るような大きな誘電異常が観測されたのではないかと考えている。このような分子の構造自由度を積極的に利用したポーラス結晶と有機分子集団を用いた新しい機能性分子物質の開発研究が、今後益々発

展することを期待している。

5. 謝辞

本研究を行うにあたり、小林速男教授（日本大学文理学部、分子科学研究所）、La-Sheng Long 教授（アモイ大学、中国）には多大なる協力と有益な議論と助言をいただいた。ここに感謝の意を表す。本研究は科学研究費補助金、若手（B）（21750153、25810054）、新学術領域研究「分子軌道設計による新規電子相の開拓（20110003）、私学戦略的研究基盤形成支援事業「構造制御および電子状態制御に基づく新物質開発」（S0901022）の援助を受けて行われた。ここに深く感謝する。

参考文献

- 1) (a) N. L. Rosi, J. Eckert, M. Eddaoudi, D. T. Vodak, J. Kim, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2003**, *300*, 1127-1129. (b) R. Matsuda, R. Kitaura, S. Kitagawa, Y. Kubota, R. V. Belosludov; T. C. Kobayashi, H. Sakamoto, T. Chiba, M. Takata, Y. Kawazoe, Y. Mita, *Nature* **2005**, *436*, 238-241.
- 2) (a) H. Kim, Y. Kim, M. Yoon, S. Lim, S. M. Park, G. Seo, K. Kim, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 12200-12202. (b) S. T. Zheng; J. T. Bu, Y. F. Li, T. Wu, F. Zuo, P. Y. Feng; X. H. Bu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 17062-17064.
- 3) (a) H. B. Cui, Z. M. Wang, K. Takahashi, Y. Okano, H. Kobayashi, A. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 15074-15075 (2006). (b) H. B. Cui, K. Takahashi, Y. Okano, H. Kobayashi, Z. M. Wang, A. Kobayashi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *47*, 6508-6512.
- 4) (a) H. Cui, B. Zhou, L. Long, Y. Okano, H. Kobayashi, A. Kobayashi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *47*, 3376-3380. (b) B. Zhou, A. Kobayashi, H. B. Cui, L-S. Long, H.

- Fujimori, H. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 5736-5739.
- 5) 化学便覧 改訂5版 基礎編Ⅱ P. 809、日本化学会編、丸善株式会社 **2004**.
- 6) H. Fröhlich, *Theory of Dielectrics*; Oxford University Press: London, **1958**.
- 7) E. Sawaguchi, T. Kittaka, *J. Phys Soc. Jpn.* **1952**, *7*, 336-337.
- 8) (a) B. Zhou, Y. Imai, A. Kobayashi, Z-M. Wang, H. Kobayashi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 11441-11445. (b) Y. Imai, B. Zhou, Y. Ito, H. Fujimori, A. Kobayashi, Z-M. Wang, H. Kobayashi, *Chem. Asian J.* **2012**, *7*, 2786-2790.