

## 二核銅錯体の分子カラム間距離制御に対する溶媒包接の構造物性

### Solvent-Intercalation to Control the Migration of the Molecular Column of Binuclear Copper Complexes

長谷川美貴、及川和博、小森崇矢、前田一真、

磯 健一郎、石井あゆみ、長岡 亮、岸 忍、

加藤健一、高田昌樹

Miki HASEGAWA, Kazuhiro OIKAWA, Takaya KOMORI, Kazuma MAEDA,

Ken' ichiro ISO, Ayumi ISHII, Ryo NAGAOKA, Shinobu KISHI,

Ken'ichi KATO, and Masaki TAKATA

青山学院大学理工学部, (財)高輝度光科学研究センター

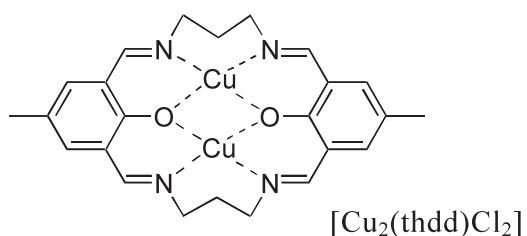
Aoyama-Gakuin University, JASRI

Schiff 塩基複核銅錯体の水分子包接および溶媒置換を行い、SPring-8 BL02B2 ビームラインを用いた高性能 XRD 測定からその構造解析を試みた。その結果、水分子の脱吸着による構造変化は可逆的であることが明らかになった。さらに、脱水状態の粉末に DMF などの溶媒を吸着させると、その分子配列は水分子吸着の場合と異なることが示唆された。

To know the structural analyses of the water-molecules- or solvents- intercalation into the binuclear copper complex with Schiff base, the highest-quality XRD measurements using the BL02B2 in SPring-8 were performed. It is found that the structural changes with/without water molecules are reversible. Additionally, it indicates that the molecular orientations with the other solvents such as DMF differ from that with water.

有機配位子を持つ金属錯体は、多様な三次元構造の制御や機能性を持たせることができるので、超分子に代表されるように重要な物質のひとつである。これまでに、私たちは種々のシップ塩基銅錯体の溶液および固体状態における電子および分子構造について、電子吸収スペクトルや単結晶 X 線構造解析の立場から研究を行ってきた。マクロサイクル型シップ塩基を配位子とする二核銅錯体

$[\text{Cu}_2(\text{thdd})\text{Cl}_2]$ は、固体中で平面構造を有し面が向かい合った形で積層しカラムを形成している。また、このカラム間にはゲスト分子として水分子が含まれていることがわかっている。このとき、水の高い配位能力にもかかわ



らず、錯体分子と直接配位していないことは大変興味深い。熱分析などにより、この水分子は錯体 1 分子に対し、6 個含まれている。この水の存在により  $[Cu_2(thdd)Cl_2]$  は結晶を形成しやすい環境にあるものと考えられる。結晶水に関する報告はいくつかあるが、このように水分子が独立してカラム状に配列する機構はまったくわかっていない。このような水分子の性質を錯体化学と結びつけて考察することは、ナノスケールでの新たな機能性材料を構築する上で大変重要であると考えられている。水分子を熱的に除去すると、この結晶は崩壊し、単結晶構造解析が不可能である。また、電子吸収スペクトルにおいても含水/無水の違いを考察するには大気中の水などが誤差の原因となり解釈ができない。そこで、本実験では、SPring-8 の BL02B2 ビームラインを用い、高輝度粉末 X 線回折によるこの分子構造変化を捉えることを目的に測定を行った。

ホストゲスト化合物の構造変化を知るためにには初期課程における構造解析が必要である。以前水分子を含む  $[Cu_2(thdd)Cl_2]$  の単結晶化に成功し、その構造解析を行った。この結晶は、錯体分子に対して 6 個の水分子が含まれていることがわかった。TG および DSC を用いた熱分析測定により、この化合物は 420K で脱水し、黒緑色から明るい緑色に変化することがわかった。図 1 に温度変化による、この錯体の XRD パターンを示す。室温(300K)での格子定数は  $a=7.589, b=17.039$  および  $c=11.084(\beta=91.88)$  で、先の単結晶構造解析の結果とよく一致している。すなわち、水分子 6 個が含まれており、錯体分子と水分子はそれぞれ柱構造を形成しているはずである。温

度の低下と共に、 $a$  軸方向に由来する回折線は  $2\theta$  が大きい方向へ移行する。単結晶構造解析によると、 $a$  軸方向に水分子あるいは錯体分子が直線的に並び、カラムが形成されている。すなわち、この低温での変化は、水分子の配列している方向に結晶が収縮したことを意味している。一般に、温度の低下により隣接する分子間は距離が短くなるが、水分子の場合は体積が膨張する。このことを考慮すると、この錯体とカラム構造を形成した水分子は、 $a$  軸方向に水素結合を有していることが伺われる。ただし、単結晶による構造解析では、錯体に由来する水素原子は帰属できたが、水分子由来の水素原子はその存在する位置を特定できない。 $[Cu_2(thdd)Cl_2]$  は本実験と相性のよい結晶性を示すデータが得られたため、現在、Rietveld-MEM 法を用いた構造解析を始め水分子の水素原子位置の特定を行っている段階である。結晶を高温にして水分子を除去した後、水を吸着させると、XRD パターンは可逆性を示した。これは、水分子が直ちにカラムを形成したことを見ている。それに対し、DMF やアセトニトリルなど他の溶媒分子を吸着させた場合には異なる XRD パターン

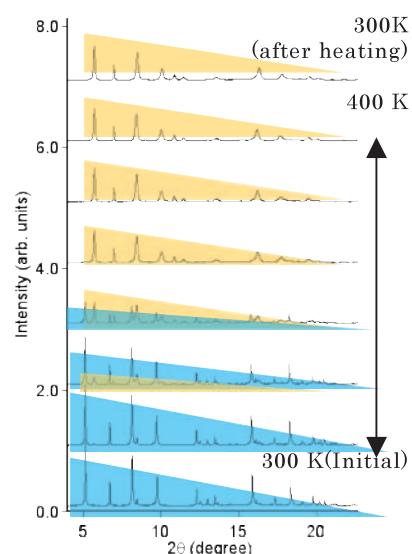


Fig. 1 XRD patterns of  $[Cu_2(thdd)Cl_2]$ .

を示す。現在、これらの溶媒との相互作用についても構造解析を行っている。今後は、各化合物の電導度測定などと関係させ、分子配列をナノスケールで制御できる分子設計に応用させる。

### キーワード

- (1) シップ塩基：アゾメチン基を有する芳香族系配位子であり、銅やニッケルなどの遷移金属イオンと容易に錯形成する。
- (2) 複核金属錯体：1分子の中に複数金属イオンを有する錯体の総称。配位子・金属間だけでなく、金属・金属間の電子構造が種々の物性を示すことがある。