

DABCOを架橋配位子とした水素結合と配位結合からなる 二次元格子構造の結晶相ケモクロミズム

山口大院創成科学
○志賀 美咲, 綱島 亮

Transformation of two-dimensional lattice structure constructed by coordination and hydrogen bonding

○Misaki Shiga and Ryo Tsunashima

Graduate School of Sciences and Technology for Innovation, Yamaguchi University, Japan

【Abstract】 We newly report synthesis, structure and chemo-chromic behavior of supramolecular metal complex of $[\text{Co}(\text{DABCO})(\text{NCS})_2(\text{MeOH})] \cdot \text{DABCO}$ (**1**) (DABCO=1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane). Compound **1** has framework structure that is composed of one-dimensional coordination chain and hydrogen bonding chain. Metal center employs octahedral coordination system with two of DABCO, *N*-coordinated isothiocyanate and methanol molecules where DABCO bridges metal centers. Methanol molecules are hydrogen bonded with crystallographically another DABCO molecule, linking coordination chain to form a framework structure. Crystal color **1** is pinkish at room temperature, while it turned to deep blue by heating to 90 degree. By structural XRD analysis, thermal analysis and spectroscopic characterization, this chromic behavior was concluded to be originated from desorption of binding methanol molecules where coordination environment was transited from 6-fold octahedral to 4-fold square planer geometry.

【序】 超分子錯体は、配位構造と水素結合などの非共有結合により組織化した構造体で、タンパク質に見られるような、単独の有機分子や錯体では困難な構造・機能が実現している。中でもゲスト分子の特徴に合わせて、水素結合や配位結合を三次元空間的に tailor-made したフレームワーク構造には、高い分子認識性や包接様が可能である。ゲスト分子を鑄型としたテンプレート反応による構造構築が効果的だが、分子が密に配向・凝集する分子結晶中では、ゲスト化合物の可逆的な包接-脱離機構が困難になってしまう。このような背景に対して、今回、1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane (DABCO) を架橋配位子とした配位結合と水素結合からなる協奏構造が、有用な構造設計の指針になりうることを見出したので報告する。

【実験】 既報^[1]に従い合成した $\text{Co}(\text{SCN})_2$ のメタノール溶液をサンプルチューブの下層に、DABCO のメタノール溶液を上層にし、液液拡散法により界面にピンク色の単結晶を得た。単結晶/粉末 XRD、元素分析、熱重量分析から組成を $[\text{Co}(\text{DABCO})(\text{NCS})_2(\text{MeOH})] \cdot \text{DABCO}$ (**1**) と同定した。化合物 **1** の結晶は、90℃

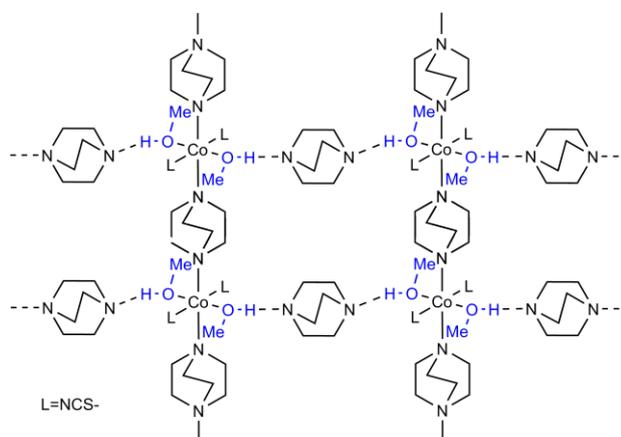


Fig. 1. Schematic view of structure of **1**

で加熱し続けると結晶の外形をある程度保ったまま青色への変化が観測され、加熱後の化合物を **1'** とする。**1'** についての構造と組成、および **1** から **1'** への過程について UV-vis-NIR スペクトル(拡散反射)、粉末 XRD 測定、EGA-MS(発生ガス分析)で評価を行った。

【結果・考察】 単結晶 XRD から Co を中心に DABCO、SCN⁻、MeOH がそれぞれ 2 つ対称的に配位し、Co を DABCO が架橋した配位結合鎖を形成していた。一方で MeOH は結晶学的に異なるもう一つの DABCO と水素結合し、配位結合鎖を架橋した構造であった(Fig. 1)。**1** から **1'** への変化について室温から 300℃ の温度範囲で測定した EGA-MS により 90℃ 以上で MeOH の脱離を定性的に確認し、ピンクから青色への変化は MeOH の脱離に由来することを明らかにした。また、**1** と **1'** について TG 測定を行ったところ、**1** において MeOH の定量的な脱離が観察され、この結果から **1'** の組成は [Co(DABCO)(NCS)₂]·DABCO と決定した(Fig. 2)。**1** と **1'** の粉末 XRD パターンは対応しており、分子配列を維持したままの脱離であると示唆され、MeOH 分子が 2 つ脱離した平面 4 配位構造と考えられる。

拡散反射法による UV-Vis-NIR スペクトルでは、**1'** に 620nm 近傍での吸収ピークの増加がみられた。このピークは低スピン Co(II) の平面 4 配位に特徴的な吸収と報告されている^[2]。また、この試料に MeOH を塗布したところ、平面 4 配位由来のピークが減少し、再び 6 配位構造へと定性的に変化しうることが示唆された(Fig. 3)。

1 は水素結合と配位結合の一次元鎖が絡み合った二次元楯構造であり、MeOH 分子は鎖の架橋していた。その MeOH は加熱により脱離し、結晶相を保持したまま **1'** へと変化するケモクロミズムを示すことを明らかにした。当日は **1'** をホストとし、MeOH や他の有機溶媒を用いた応答性とあわせ詳細を報告する。

【参考文献】

- [1] A. Rosenheim, et al., *Z. Anorg. Chem.*, **27**, 289 (1901).
 [2] M. Cibian, et al., *Chem. Eur. J.*, **21**, 9479-9481 (2015)

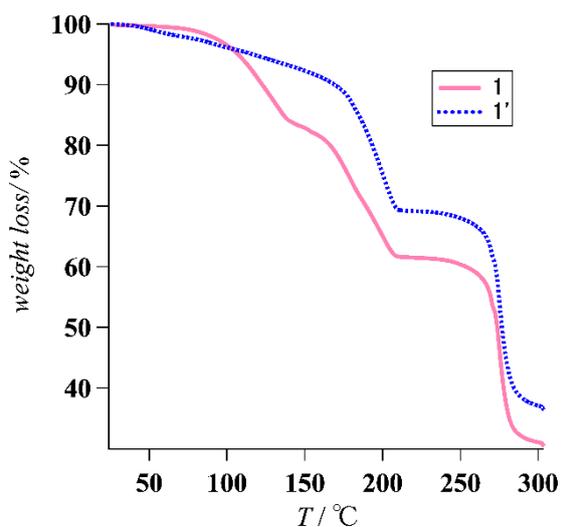


Fig. 2. Plot of TG diagram

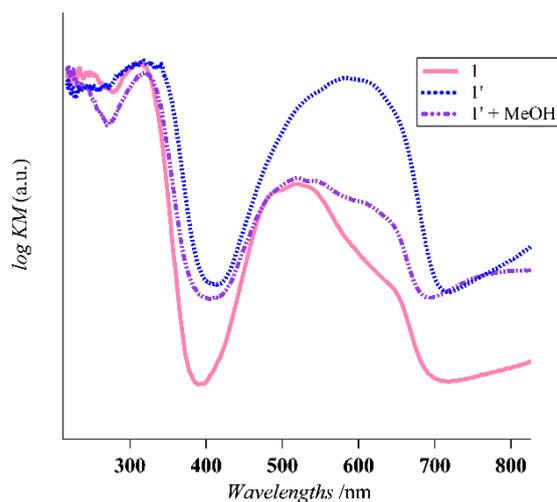


Fig. 3. UV-vis-NIR spectra of **1**, **1'** and **1'+MeOH**