

DABCOを配位子とした異種金属錯体からなる水素結合鎖の合成と構造

¹山口大院創成科学
○原田裕美¹, 綱島亮¹

**Synthesis and structure of hydrogen-bonded chain composed of
DABCO-based hetero metal complexes**

○Yumi Harada¹, Ryo Tsunashima¹

¹ Graduate school of Sciences and Technology for Innovation, Yamaguchi University,
Yamaguchi, Japan

【 Abstract 】 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane (DABCO) forms one-dimensional supramolecular polymer of $M^{II}Cl_3(DABCO)(H^+DABCO)$ ($\equiv 1-M$). Each of nitrogen atoms of DABCO molecule are interacted with transition metal M^{II} and proton, giving alternative bridging by metal coordination and hydrogen bond. We have developed this material from a view of multi-functionality functionalized by proton fluctuation, magnetic spin and chirality of DABCO. In addition, since a series of $1-M$ is iso-structural for $M = Mn, Fe, Co, Ni$ and Cu , hetero metal complex $1-MM'$ are also interesting due to an expectation of random potential to the proton and spin system. In this paper, we report synthesis and structure of a mixed crystal with Co and Cu ($1-CoCu$) and details on this compound.

【序】

1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane (DABCO)からなる水素結合性鎖状金属錯体 $M^{II}Cl_3(DABCO)(H^+DABCO)$ ($\equiv 1-M$)は遷移金属とプロトンが交互にDABCOに相互作用したキラルな一次

元構造で、 M を Mn, Co, Ni, Cu として同形の結晶が得られることが知られている (Fig. 1)。[1-3] プロトン運動、磁性スピン、DABCOの歪による光学活性が固体中で共存している。我々のこれまでの研究で、新たに調整した Fe を含めた5種類の $1-M$ においてプロトンは遷移金属間に依存せず孤立し、二つの N 間で熱揺動していることを明らかにした。配位子場が水素結合にほとんど摂動を与えておらず、今回、異種金属を混合させたランダムポテンシャルの導入によるポテンシャル制御を試みた。 Co と Cu イオンを混合させた系から単結晶を作製し、混晶であることを明らかにしたので $1-M$ の構造の詳細と併せて報告する。

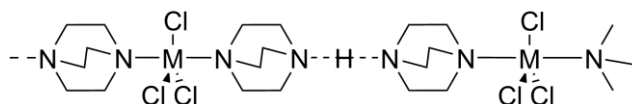


Fig. 1. DABCO based transition metal complex 1-M.

【方法 (実験・理論)】

$1-M$ は既報に従い合成し[1-3]、X線構造解析により同定した。2種類の金属を混合させた系は、金属塩化物のDMF溶液にDABCOのDMF溶液を様々な混合比で調整し、数日間ジエチルエーテル蒸気中で拡散させることで結晶成長を行った。混合比によらず、多くの場合で $1-Co$ と $1-Cu$ とも異なる単結晶が得られ、結晶癖と結晶色は混合比に応じて異なった。今回、混合比1:1で調整した系 ($1-CoCu$)について単結晶/粉末結晶 X線構造解析、XPS、UV-VIS-NIR 拡散反射スペクトルを測定し、混合状態や構造を評価した。

【結果・考察】

1-Co、**1-Cu** 及び **1-CoCu** の単結晶について XPS 測定を行い、金属イオンの同定を行った。**1-CoCu** は、Co と Cu の両方に由来するピークを示し、両イオンが混合していることを示唆した。

粉末結晶 X 線構造解析の結果を Fig. 2 に示した。**1-Co**、**1-Cu** について、分子配列は対応した同形結晶である。金属 M が 2 つの DABCO と 3 つの Cl と配位した 5 配位の三方両錘型構造をとり、一次元鎖は *c* 軸に平行である。今回作製した **1-CoCu** は両者と対応した回折ピークを示し、類似の一次元鎖構造であるといえる。一方で、例えば 21.2-22.4° に現れる(003)に由来する回折ピークは**1-Co**と**1-Cu**で0.6°ほど異なり、**1-CoCu**はその領域にピークを示した。これは、一次元鎖中での M-N 配位結合長と NHN 水素結合長の差に由来すると考えられる。実際、**1-Co**と**1-Cu**の単結晶について、室温において単結晶 X 線構造解析を行い見積もった *c* 軸長/M-N 配位結合長/NHN 水素結合長はそれぞれ、12.417(7) Å / 2.305 Å / 2.659 Å と 12.0544(10) Å / 2.121 Å / 2.687 Å といずれも **1-Co** が短い。**1-CoCu** は比較的 **1-Co** に近い構造と考えられる。また、回折ピークが単一であったことから、**1-CoCu** が **1-Co** と **1-Cu** の不均一混合物ではなく、均一混合系であることを示している。

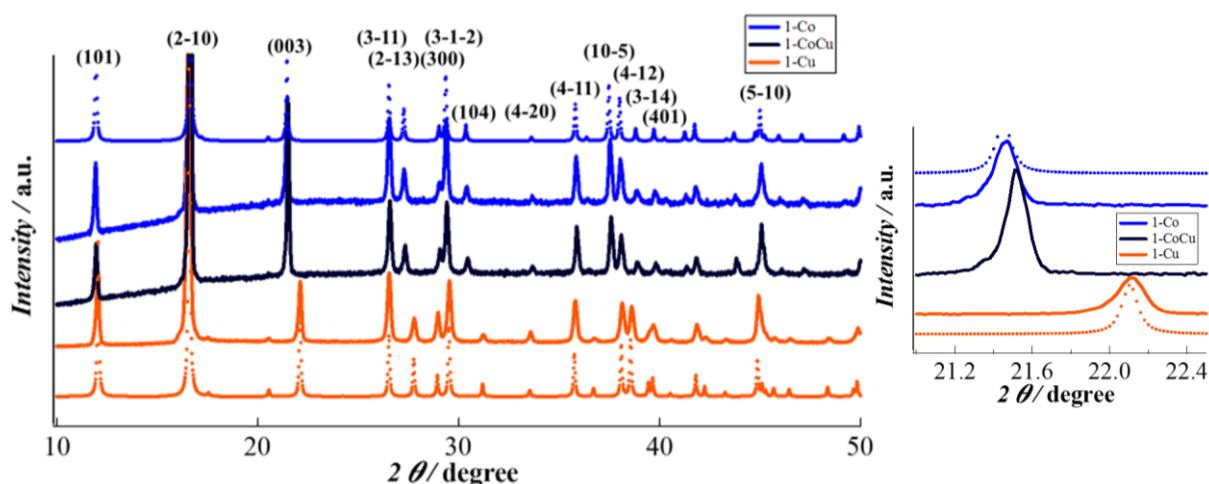


Fig. 2. Powder XRD patterns of **1-Co**, **1-CoCu** (Co : Cu = 1 : 1), **1-Cu** (dotted line for simulation).

以上、**1-CoCu** の単結晶について行った XPS 測定から Co と Cu に由来するピークを単結晶中で確認し、粉末結晶 X 線構造解析実験の結果と合わせ、調整した **1-CoCu** は混晶であると結論付けられた。当日はこれらの詳細な結果や他の測定結果を加えて議論する。

【参考文献】

- [1] Robin G. Pritchard *et al.* *Acta Cryst.* **C62**, 507-509 (2006).
- [2] N. K. Karan *et al.* *Z. Kristallogr. NCS.* **214**, 203-204 (1999).
- [3] S. R. Petrusenko *et al.* *Z. Naturforsch.* **52b**, 331-336 (1997).
- [4] Andrzej Katrusiak *et al.* *Journal of Molecular Structure.* **474**, 135-141 (1999).