

3P048

メタノール分子で架橋されたネットワーク構造における熱構造変化とクロミズム

¹山口大院創成科学

○志賀美咲¹, 綱島亮¹

Chromism and thermal structural change in an orthogonal network assembled by methanol-coordination and hydrogen bond formation

○Shiga Misaki¹, Ryo Tsunashima

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

【Abstract】 Structure and chromismic process of [Co(dabco)(NCS)₂(MeOH)₂]·dabco (**1-Co**) and its isomorphous crystal with Ni(II) (**1-Ni**) are investigated. Both complexes exhibited a two-dimensional orthogonal network structure with the coordination chain of –dabco–M– bridged by hydrogen bonds between coordinative methanol and a second dabco molecule, where the methanol molecule was trapped by coordinative and hydrogen bonds. Chromism was demonstrated to stem from the quantitative desorption of methanol. A Ni complex was confirmed isomorphous crystal with **1-Co** by single-crystal and powder XRD. From thermal analysis and spectroscopic characterization, it was suggested desorption process different from **1-Co**.

【序】 単結晶内の溶媒分子などの脱離が単結晶相間で起こる現象は SC-SC 変形・転位と呼ばれ、固体スイッチング・センシング材料や、通常の合成・結晶化スキームでは実現しにくい結晶構造が得られる点が興味深い^[1]。しかしながら、ゲスト分子の出入りが低抵抗に行われ、且つ、単結晶相間での構造変形を示すような単結晶は得られにくい

この点で我々は、固体中で、回転・伸縮など多彩な分子運動を示す 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane (dabco) の柔軟性に着目してきた。これまでに、dabco を架橋子としたフレームワーク構造 [Co(dabco)(NCS)₂(MeOH)₂]·dabco (**1-Co**) は、配位性のメタノール分子が脱離しても格子を保持し、これは dabco 分子の高さのために急激な構造変形が抑制されたためと示唆された^[2]。今回、配位結合の安定性を、金属種を変えながら調整する狙いで Ni^{II} を用いた類縁体 (**1-Ni**) を新たに調整し、その構造とクロミズム過程の詳細と **1-Co** との相違を明らかにしたので報告する。

【実験】 M(SCN)₂ (M= Co^{II}, Ni^{II}) のメタノール溶液をサンプルチューブの下層に、

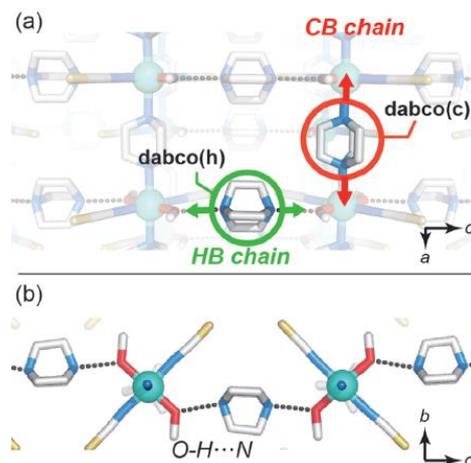


Fig.1 Crystal structure of **1-Co**; (a) *ac* and (b) *bc* plane

dabco のメタノール溶液を上層に加え、液液拡散法により界面に単結晶を得た。脱離・クロミズム過程について単結晶・粉末 XRD、UV-vis-NIR スペクトル(拡散反射)、EGA-MS(発生ガス分析)を用いて明らかにした。

【結果・考察】 Table 1 に SC-XRD から決定した **1-Co** と **1-Ni** の結晶学データ、原子間距離を示した。両者は同形結晶であり **1-Co** の構造を Fig. 1 に示した。金属イオンを中心金属に dabco、NCS、メタノールが配位した八面体 6 配位構造であり、*a* 軸方向に

dabco(c)を介した配位結合鎖を形成し、それらがもう一つの dabco(h)とメタノール分子との水素結合で架橋された二次元網目構造であった。構造は、イオン半径の差に由来して配位結合長が若干異なる以外は大きな変化はなかった。**1-Co** は加熱により 90°Cからメタノールの脱離がはじまりピンク色から青色へと変化し、185°Cで水素結合性 dabco(h)が脱離する温度変化を示す(配位結合性 dabco(c)は 260 K 付近から脱離)。しかし、**1-Ni** は 140°Cにおいて MeOH 分子と dabco(h)分子が同時に脱離し、両者で異なった (Fig. 2)。Ni²⁺と Co²⁺の配位圏における速度論を水和水-溶媒水間の交換速度から相違を考察すると、それぞれ、 $3.8 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ と $2.2 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ (298 K、6 配位)と Ni²⁺が 2 桁ほど遅い。ルイス酸性の相違に伴う違いが考えられ、詳細の理解に向けて速度論的解釈が必要になった。

1-Co の加熱過程は粉末 XRD による評価から (h00)や(00l)の反射以外が広角シフトする変化が示され、メタノールの脱離に伴い *b* 軸方向に収縮する変化を示す。一方 **1-Ni** では、加熱に伴い新たな回折ピークが出現する変化であった。メタノールと dabco 分子らが同時に脱離するのに伴い、新たな分子配列へと構造変形を示したためと示唆される。当日は、加熱後の **1-Ni** について、単結晶 X 線構造解析の試みとゲスト分子の相互作用について併せて報告する予定である。

【参考文献】

- [1] S. M. Mobin, et al., *Cryst. Growth Des.* **2017**, 17, 2893.
 [2] M. Shiga et al., *Dalton Trans.*, **2018**, 47,

Table 1. Crystallographic date and bond length

Compound	1-Co	1-Ni
Crystal system	orthorhombic	
Space group	<i>Cmcm</i>	
<i>a</i> /Å	7.2068(7)	7.1941(7)
<i>b</i> /Å	14.2130(10)	14.6414(16)
<i>c</i> /Å	21.8914(16)	218781(19)
<i>V</i> /Å	2242.34	2304.46
<i>Z</i>	16	16
Temperature /K	120	150
M-dabco(c) /Å	2.296	2.254
M-N(NCS) /Å	2.078	2.023
M-O(MeOH) /Å	2.089	2.081
MeOH...dabco(h) /Å	2.692	2.695

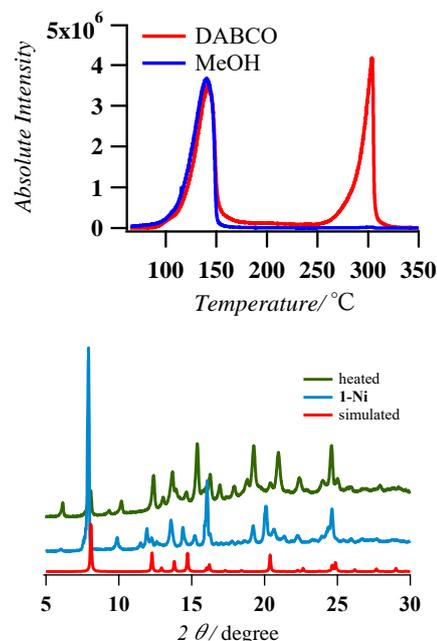


Fig.2 EGA-MS (up) and P-XRD pattern (down) of **1-Ni** (with that after heating and simulated patterns).

7656.