

【序論】最近、一次元高分子鎖を分子間力で集積させる手法により、単結晶X線構造解析によりゲスト包接構造を厳密に決定できる分子性結晶ホスト $[\text{Rh}_2(\text{bza})_4(\text{pyz})]_n$  (**1**)を見出した。**1**は二核構造の安息香酸ロジウムにピラジンが軸配位し、一次元高分子鎖を形成し、鎖間でのベンゼン環同士のπ-πスタック、およびベンゼン環とピラジン環のスタックにより集積し、分子性固体を構築している。**1**は乾燥後も単結晶状態を保ち、結晶中に独立した空隙を有する。この空隙への $\text{CO}_2$ ガスの物理吸着によって結晶相転移が誘起され、空隙が連なって生じる一次元チャンネル中に $\text{CO}_2$ 分子が鎖状に配列したガス包接結晶の生成が明らかとなっている。<sup>1)</sup> (図1)

本研究では、より軽いゲストへの拡張を目的に $\text{O}_2$ 包接結晶の構築と構造決定を行った。 $\text{O}_2$ は安定かつ単純な磁性分子であり、分子配列制御による低次元磁性研究への展開が期待できる。

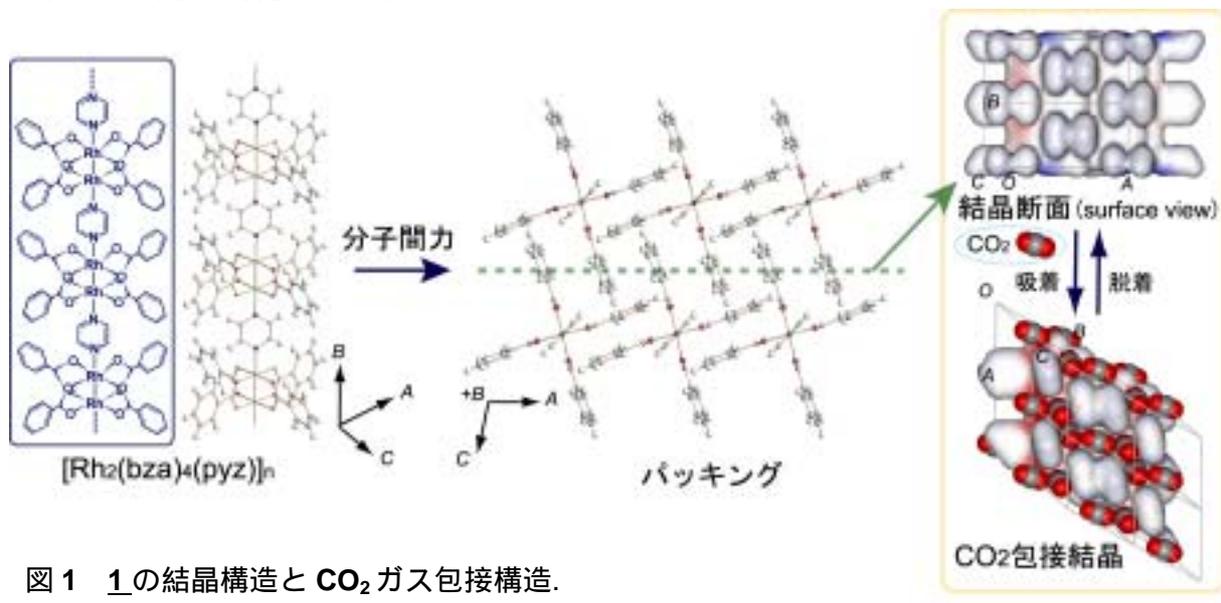


図1 **1**の結晶構造と $\text{CO}_2$ ガス包接構造。

【実験】**1**と $\text{O}_2$ ガス(約9.0MPa)をガラスキャピラリー中に封入し、298K, 90K, および10Kで単結晶X線構造解析を行った。10Kの測定はヘリウムガス吹き付けにより冷却して行った。(図2)



図2 測定中の**1**の写真(90Kでは液体 $\text{O}_2$ 、10Kでは固体 $\text{O}_2$ が見える)。

【結果・考察】単結晶 X 線構造解析から、加圧条件下ではガス吸着に誘起されたとと思われる  $C2/m$  から  $P-1$  への結晶構造変化が  $298K$  において観測された。しかし、吸着  $O_2$  分子は単結晶 X 線構造解析上は観測されなかった。 $90K$  の低温では  $O_2$  包接構造の決定に成功し、1 の狭い一次元チャンネルに配列した  $O_2$  単分子鎖の生成が明らかとなった。(図 3)

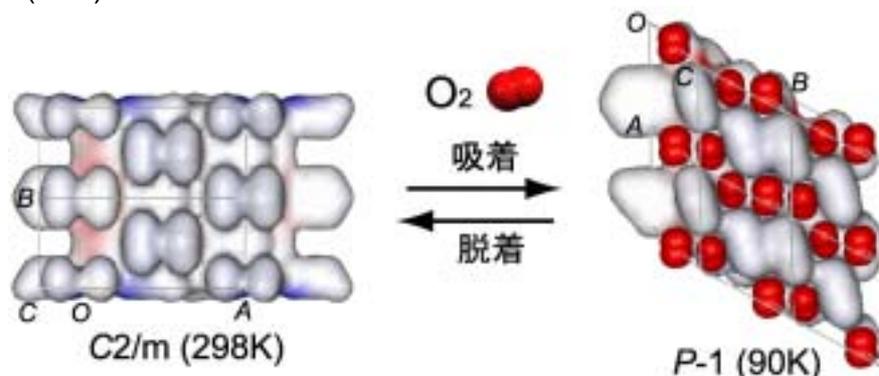


図 3 1 の固体構造変化とチャンネル中における  $O_2$  単分子鎖の生成.

この包接  $O_2$  分子は全てチャンネル方向にほぼ垂直に配向し、互いに平行あるいはねじれの位置関係にある。 $10K$  の構造は  $90K$  の構造と本質的には同じであり、大きな結晶構造変化は見られなかったが、 $O_2$  分子の熱振動の抑制によってより精密な包接  $O_2$  分子構造の決定に成功した。(図 4)  $O_2$  分子とチャンネルを構成する有機配位子のベンゼン部分との間に特異的なコンタクトが見られ、二つの平行なベンゼン環面による挟み込み、およびベンゼン環面によるキレートが見られ、チャンネル中の  $O_2$  分子を安定化させていた。(図 5)

この様に本物質は、凝縮しにくい  $O_2$  の様な軽いガス状ゲストを狭いチャンネル中に包接し、ゲスト分子の熱運動を効果的に抑えて、結晶格子周期に強制配列させる顕著な特性が明らかとなった。本物質を用いれば、通常の単結晶 X 線構造解析によって、様々なゲスト会合構造を精密に観測し、低次元物性観測場への展開が可能と思われる。<sup>2)</sup>

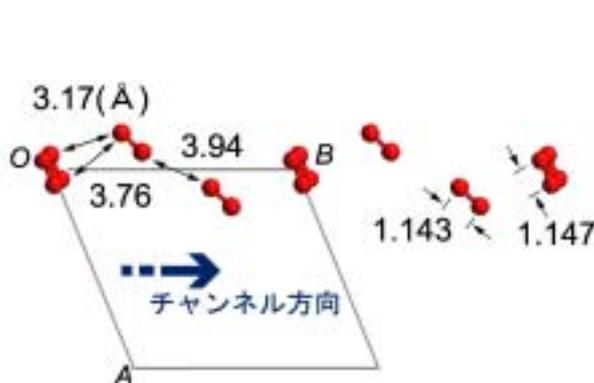


図 4  $O_2$  単分子鎖配列状態.

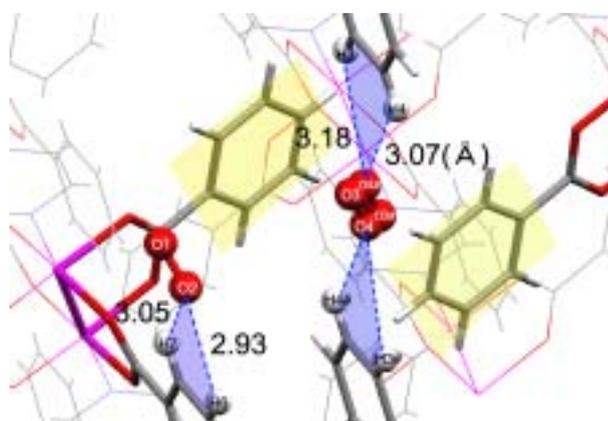


図 5 ゲスト-チャンネル間相互作用様式( $10K$ ).

1) S.Takamizawa, et al., *Angew. Chem., Int. Ed.*, **36**, 4331(2003).

2) S.Takamizawa, et al., *ibid.*, **43**, 1368(2004).