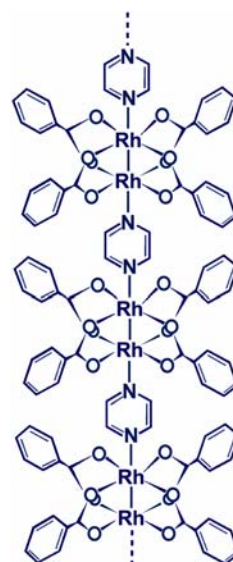


多孔質単結晶([Rh(II)₂(bza)₄(pyz)]_n)中の NO_x および SO_x 包接状態の観察

(横浜市大院国際) ○加知 千裕, 赤塚 隆将, 神原 正彰, 高見澤 聡

[序] これまでに我々が見出した分子性多孔質固体 [Rh(II)₂(bza)₄(pyz)]_n (**1**)¹ は、一次元の金属鎖状錯体 (図 1) の分子間力による集積体である。そのため柔軟な結晶構造を有し、様々なゲスト分子の包接状態を安定化して共結晶を生成できるため、単結晶 X 線構造解析による包接ゲスト配列の厳密観測が可能である。本研究では、この多孔質単結晶ホスト **1** の新たなガス吸着能を調べるため、N₂, NO, NO₂, SO₂ を用いて、ガス吸着結晶の構築と包接状態の観察を行った。また、常磁性分子である NO の包接結晶について磁化率測定を行い、細孔内での磁氣的挙動を明らかにした。

**[結果と考察]**

ガス包接構造 単結晶 **1** を、N₂, NO(加圧)、NO₂, SO₂ (常圧) の条件でガラスキャピラリー内に封入し、ガス包接結晶を得た。単結晶 X 線構造解析により、それぞれ 1·1.5N₂ (298 K)、1·2.5N₂, 1·1.95NO, 1·2NO₂, 1·3SO₂ (90 K) の包接構造を決定した。NO₂ 包接結晶を除くすべての結晶で、ガス吸着によって誘起されると思われる C2/c から P-1 への構造相転移が観測された。どの包接結晶においてもゲスト分子は、ホストの安息香酸のベンゼン環によって、それぞれの分子に特有で均一の様式で安定化され共結晶化している。

90 K における N₂, NO 包接結晶では、**1** のチャンネルに沿ったゲストの一次元配列が観測されるが (図 2)、これは O₂ 包接結晶² とよく似た配列様式である。しかし、

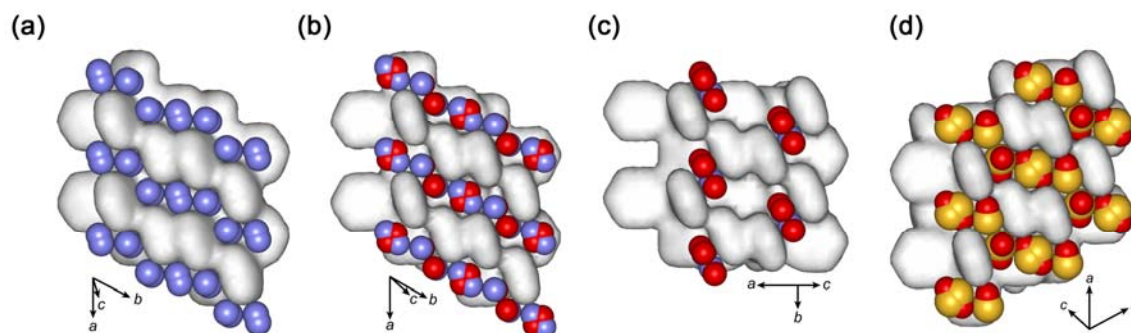


図 2. **1** のガス包接構造(90 K) (a) 1·2.5N₂, (b) 1·1.95NO, (c) 1·2NO₂, (d) 1·3SO₂.

その Rh₂ ユニットあたりの包接数は、O₂ の 3 分子と比較すると N₂ : 2.5 分子、NO : 1.95 分子と、どちらも少ない。これは、ゲスト分子のサイズだけでなく双極子モーメントが包接状態の安定性と相関している可能性を示している。また、チャンネル内でゲスト分子間の van der Waals 接触が見出されるが、NO 分子でも新たな化学種や化学結合の生成は観測されず、反応性の高い小分子を **1** の細孔は安定化できることを示している。

一方、NO₂ 分子について、気体の 2(NO₂) ⇌ N₂O₄ の平衡状態が知られているが、**1** の細孔内では、ダイマー構造 O₂N-NO₂ のみが存在することを見出した。

また、SO₂ 包接結晶ではその分子サイズにも関わらず、Rh₂ あたり SO₂ が 3 分子取り込まれた飽和状態が形成された。その包接構造は CO₂, N₂O 包接結晶^{3,4} と類似するが、分子の形状（屈曲）を反映したディスオーダーが新たに現れた。

以上の結果の通り、単結晶ホスト **1** は NO_x, SO_x と反応することなく、物理吸着状態の安定化能を示している。

包接 NO の磁気特性

NO 包接結晶の磁化率測定を行ったところ、温度の低下に伴い有効磁気モーメントの急激な減少が観測された。(図 3) これは、吸着 NO 分子間に働く反強磁性的相互作用を示している。この磁気挙動は 90K での結晶構造が示すように、ゲスト分子間に存在する van der Waals 半径以内での短い接触によるものと考えられる。

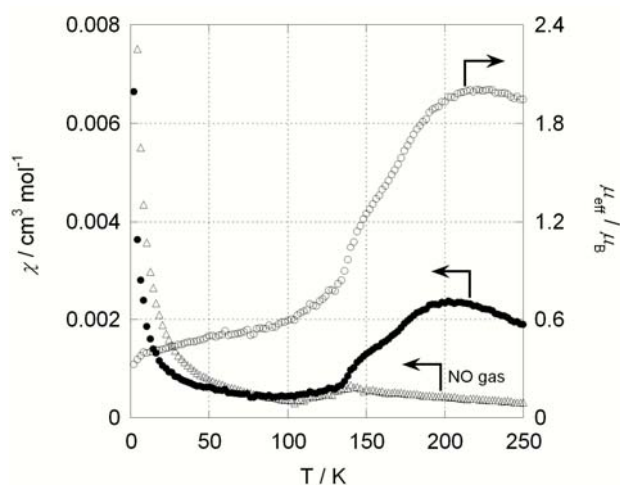


図 3. NO 包接結晶の直流磁化率
(●: χ , ○: μ_{eff} , △: . (NO gas, SQUID))

Ref.)

- 1) Takamizawa, S.; Hiroki, T.; Nakata, E.; Mochizuki, K.; Mori, W. *Chem. Lett.* **2002**, 1208.
- 2) Takamizawa, S.; Nakata, E.; Saito, T. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2004**, *43*, 1368.
- 3) Takamizawa, S.; Nakata, E.; Yokoyama, H.; Mochizuki, K.; Mori, W. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2003**, *42*, 4331.
- 4) Takamizawa, S.; Nakata, E.; Saito, T. *Inorg. Chem. Comm.* **2003**, *6*, 1415.