

# 電子不足および電子豊富な $M_6L_4$ かご状配位錯体の単結晶 X 線結晶構造解析 Single Crystal X-ray Structural Studies on Electron-Deficient and Electron-Rich $M_6L_4$ Coordination Cages

佐藤宗太<sup>1,2,\*</sup>

<sup>1</sup>JST, ERATO, 磯部縮退  $\pi$  集積プロジェクト, 〒980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1

<sup>2</sup>東北大学原子分子材料科学高等研究機構・東北大学理学研究科化学専攻  
〒980-8578 仙台市青葉区荒巻字青葉

Sota Sato<sup>1,2,\*</sup>

<sup>1</sup>JST, ERATO Isobe Degenerate  $\pi$ -Integration Project, 2-1-1 Katahira, Aoba-ku, 980-8577, Japan

<sup>2</sup>Advanced Institute for Materials Research (AIMR) and Department of Chemistry, Tohoku University, Aramaki-aza Aoba, Aoba-ku, Sendai, 980-8578, Japan

## 1 はじめに

自己組織化の原理を用いれば、有機配位子分子と遷移金属イオンが自然と集合して秩序化し、他の手法では構築しにくい中空構造の巨大分子を効率よく合成できる。三方に結合を作る型の配位子が 6 分子と、平面四配位性の遷移金属イオン 4 個からは、立方八面体型の  $M_6L_4$  錯体を得られ、内部での特異反応や独特な物性発現が精力的に探索されてきている。しかし、応用的な利用例に比べると、錯体骨格そのものの構造的な多様性はあまり探索されていない。

今回、錯体骨格に直接的に電子求引性または電子供与性の官能基を化学修飾することで、電子状態が異なる  $M_6L_4$  錯体を構築した。三角形の配位子にアセチレンをスペーサーとして導入する分子設計によって化学修飾できる空間を生み出し、中央部分のベンゼン環に官能基を導入することができた。NMR や質量分析をはじめとする解析によって、予測した通りの  $M_6L_4$  錯体を得られたことがわかった。単結晶を調製することができたが、錯体内外の広い空間に揮発性の有機溶媒が充填され、また、温度変化による結晶性の損傷も著しく、非常にもろい結晶であった。そのため、実験室に設置された X 線回折計では回折データを得ることができず、放射光 X 線を用いた回折実験を検討した。

## 2 実験

一般に、X 線損傷が抑えられ、また高分解能なデータが得られるクライオ条件での測定を検討したが、溶媒の除去や温度変化による損傷が激しく、データを取得できなかった。そこで、結晶をキャピラリーに溶媒と共に封入し、室温で測定した。集光ビームと大面積 PAD 検出器を使い、測定条件を精査することで、解析に支障が無い程度に照射ダメージを抑えた状態で測定でき、構造解析に耐える分解能・コンプリートネスを持つデータを得た。解析の結果、図 1 に示す **1a** および **2a** の構造を明らかにできた。

## 3 結果および考察

約 2000 Å<sup>3</sup> の容積を持つかご状錯体の構造が決定できた。錯体 **1a** と **2a** では、電子状態は違うが、錯体骨格の形状は類似しており、充填構造や導入した置換基に由来する歪みは観察されなかった。内部空間の入り口となる約 11 Å の三角形の窓の大きさは、かさ高いメトキシ基によって錯体 **2a** の方がやや小さかった。骨格となる分子構造を保ちながら、電子状態だけを変化させられたことがわかった。なお、本研究は原著論文として発表した[1]。

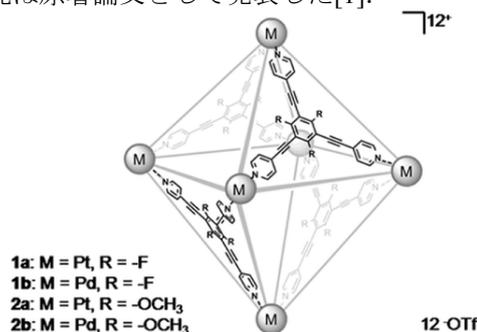


図 1 : 官能基として電子求引性のフッ素を有する錯体および電子供与性のメトキシ基を有する錯体。BL-1A において、**1a** および **2a** の構造決定に成功。

## 4 まとめ

キャピラリーに封入した損傷しやすい単結晶試料に対して、集光された高輝度放射光 X 線および大面積 PAD 検出器を使った構造解析を行った。特異なかご状の立体構造を有する  $M_6L_4$  錯体の誘導体の構造決定に成功した。

## 参考文献

- [1] P. Bonakdarzadeh, F. Topic, E. Kalenius, S. Bhowmik, S. Sato, M. Groessl, R. Knochenmuss and K. Rissanen, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 6055-6061.

\* satosota@m.tohoku.ac.jp