



# 立体 $\pi$ 共役分子を構成要素とした 金属有機構造体の単結晶構造解析

水津理恵, 珠玖良昭  
名古屋大学大学院理学研究科

キーワード：ハニカム格子, 金属有機構造体, X線回折

## 1. 背景と研究目的

伝導性や磁性といった固体物性の発現において、原子や分子など構成要素の性質に加えて、それらの固体中での配列が重要である。対称性の高い構造体は、しばしば特徴的な電子構造を持つ。近年、我々は  $C_3$  対称性を持つ立体  $\pi$  共役分子を構成要素とした分子性ハニカム格子を構築し、そのバンド計算から、分子の対称性を反映したグラフェンでは実現できない特異なバンド構造をもつことを明らかにしている<sup>[1]</sup>。このような分子性結晶や金属有機構造体 (MOF) は、分子の対称性を反映したバンド構造由来のエキゾチックな電子物性を示すことが期待される。本申請課題では、Fig. 1 挿入図に示したキノン骨格を持つトリプチセン誘導体 *o*-TT を架橋配位子としたコバルト錯体  $\text{Co}\cdot\text{o-TT}$  に着目した。この化合物は低温にて段階的な磁気異常が観測されている。その起源を明らかにするためには構造解析が不可欠である。予備実験として行った単結晶構造解析より、*o*-TT および Co イオンを頂点としたハニカム構造を形成していることがわかったが、結晶不良のため、それ以上の解析を進めることができなかった。その後、試料作製条件を検討することで良好な結晶が得られたため、本申請課題では入射 X 線の波長を変えて測定を行うことで、精密構造解析を目的として測定を行った。

## 2. 実験内容

溶液拡散法にて得られた  $\text{Co}\cdot\text{o-TT}$  結晶を 100-250 K の温度範囲において、波長 0.75 および 1.12 Å の X 線を用いて回折データを収集した。

## 3. 結果および考察

結晶を 95 K の窒素ガスにて急速凍結し、入射 X 線の波長を 0.75 Å として得られた回折像を Fig. 1(a) に示す。回折スポットは 0.81 Å 程度まで観測されたが、残念ながら絶対構造の決定には至らなかった。次に入射 X 線の波長を 1.12 Å に変えたところ、回折スポットの半値幅が広がり、散漫散乱が顕著となった (Fig. 1(b))。これは、時間経過とともにハニカム格子内の空孔に存在する結晶溶媒が抜けたことで風解したものと考えられる。今後は入射 X 線の波長を 1.12 Å として、再度実験を行う予定である。

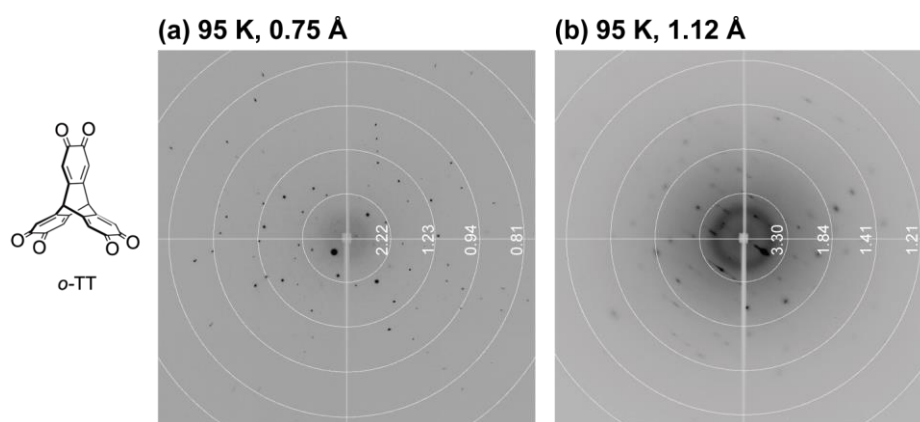


Fig.1  $\text{Co}\cdot\text{o-TT}$  結晶の回折像 (a) 波長 0.75 Å、(b) 波長 1.12 Å。

## 4. 参考文献

1. Y. Shuku *et al.*, Chem. Commun., **2018**, 54, 3815.