

(様式第 5 号)

シアノ架橋を有する配位高分子の粉末 X 線回折測定による構造決定
Determining the Structures of Cyanide-bridged Coordination Polymers
by Powder X-ray Diffraction Measurement

今村 祐輝・北野 仁悟・大谷 亮
Yuki Imamura, Jingo Kitano, Ryo Ohtani

九州大学院理学府化学専攻
Department of Chemistry, Graduate School of Science, Kyushu University

1. 概要 (注：結論を含めて下さい)

配位高分子 (CP) は構築素子である金属イオン、有機配位子の設計により多種多様な構造、物性を発現することが可能なため近年盛んに研究が行われている。本申請課題では、粉末 X 線回折測定を通して、ハニカムシート型平面二次元 CP $\{\text{CdCu}(\text{CN})_3\}$ 、ゲスト応答型磁性 CP $\{\text{Mn}(5\text{-apm})(\text{H}_2\text{O})[\text{CrN}(\text{CN})_4(5\text{-apm})](\text{H}_2\text{O})\}$ (**MnCr_assyn**)、またその構造比較対象として、類縁体 CP $\{\text{Mn}(5\text{-apm})(\text{H}_2\text{O})[\text{MnN}(\text{CN})_4(5\text{-apm})](\text{H}_2\text{O})\}$ (**MnMn_assyn**) の溶媒吸着体や脱溶媒体の構造評価を行った。 $\{\text{CdCu}(\text{CN})_3\}$ (**CdCu**) については、現時点での解析結果と、前駆体の構造から $\text{CdCu}(\text{CN})_3$ は 2 次元シートが積層した構造であるとわかった。さらに、温度変化に伴うピークシフトから、このシートが異方的な熱膨張挙動を示すことが想定される。また、 $\{\text{Mn}(5\text{-apm})(\text{H}_2\text{O})[\text{Mn}(\text{CN})_4(5\text{-apm})](\text{H}_2\text{O})\}$ ($M = \text{Mn}, \text{Cr}$) についてはそれぞれの脱溶媒体が同構造をしていることが分かった。これにより、 $\{\text{Mn}(5\text{-apm})(\text{H}_2\text{O})[\text{CrN}(\text{CN})_4(5\text{-apm})](\text{H}_2\text{O})\}$ の脱溶媒体 (**MnCr_dehyd**) においてシアノ架橋を介さない磁氣的相互作用が働いていることが明らかになった。

(English)

Coordination polymers (CP) have been energetically researched because of their various structures and physical properties by designing their constituents, metal ions and organic ligands. In this work, honeycomb sheet-type flat 2-D CP, $\{\text{CdCu}(\text{CN})_3\}$ (**CdCu**) and guest-responsive magnet, $\{\text{Mn}(5\text{-apm})(\text{H}_2\text{O})[\text{CrN}(\text{CN})_4(5\text{-apm})](\text{H}_2\text{O})\}$ (**MnCr_assyn**), and its derivative, $\{\text{Mn}(5\text{-apm})(\text{H}_2\text{O})[\text{MnN}(\text{CN})_4(5\text{-apm})](\text{H}_2\text{O})\}$ (**MnMn_assyn**) were structurally evaluated. Additionally, their guest absorbed samples or degassed samples were also evaluated in detail. $\{\text{CdCu}(\text{CN})_3\}$ (**CdCu**) seemed to have two-dimensional structure like its guest-absorbed samples. From the result of PXRD patterns at variable temperature, the anisotropic thermal-expansion behavior is expected. The degassed samples of $\{\text{Mn}(5\text{-apm})(\text{H}_2\text{O})[\text{Mn}(\text{CN})_4(5\text{-apm})](\text{H}_2\text{O})\}$ ($M = \text{Mn}, \text{Cr}$) turned to have similar structures. As a result, it was realized that the magnetic interaction between the pass other than cyanide bridge in the degassed sample, $\{\text{Mn}(5\text{-apm})[\text{CrN}(\text{CN})_4(5\text{-apm})]\}$ (**MnCr_dehyd**).

2. 背景と目的

金属イオンと有機配位子から構築される配位高分子 (CP) は、新規の吸着材料として注目されている物質であり、活性炭、ゼオライトなどの多孔性材料には見られない柔軟かつ多様な設計性を持ち、高規則性細孔空間を有する。申請者はこれまでに、ゲスト分子の吸脱着に連動した構造変化に起因する物性変換を起こす化合物の合成に成功した。特に **MnCr_assyn** についてはその格子内の水分子の脱離に応じて、磁気特性を変換させることができることが示唆された。しかしながら、その脱溶媒体の構造は明らかになっていないため、類縁体の **MnMn_assyn** を用いて、その構造や物性について評価を行うことを目的とした。これまでの実験結果から、ゲスト吸脱着に連動して骨格の膨張や収縮、歪み等が誘起され、その結果、ゲスト分子の有無に応答した物性変換を達成していると考察していたため、

BL-15 の粉末 X 線回折装置を用いた実験を行い、得られたデータに基づいて物性変換のメカニズムについて検討した。

3. 実験内容（試料、実験方法、解析方法の説明）

本課題で申請した化合物の構造評価は、Hilgenberg 社製の X 線結晶解析用キャピラリー（材質：ボロシリケートガラス、長さ：80mm、内径：0.1, 0.2mm）に粉末サンプルを封入し、BL-15 の粉末 X 線回折装置を用いて実施した。二次元半導体検出器を 2θ 走査し、 2θ 角度範囲は $5^\circ \sim 61^\circ$ の測定条件で行った。温度制御は Cryo (Rigaku) を用いて 100-500K の範囲で行い、構造解析を必要とする場合は露光 6 min、回折パターンのみ取得するサンプルは 30 s もしくは 1 min で行った。X 線波長は SRM 640e を用いて校正し、 $\lambda = 1.1381 \text{ \AA}$ 、 $E = 10.8949 \text{ keV}$ とした。本申請課題で扱った化合物は、脱溶媒処理を施したものであるため、大気に触れさせず正確な測定が行えるよう注意して実験を行った。

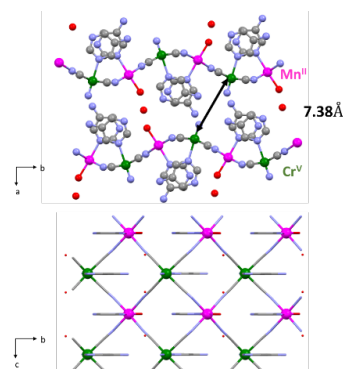


図 1: MnCr_assyn の結晶構造

4. 実験結果と考察

MnMn_assyn、MnCr_assyn をそれぞれガラスキャピラリー内で加熱真空引き処理した脱溶媒体、MnMn_dehyd、MnCr_dehyd はその結晶性が乏しかったため、露光時間 1min、温度 300K で X 線回折測定を行った。その結果、図 2 に示すようにそれぞれの脱溶媒体の粉末 X 線回折パターンが類似していることが確認できた。よって、類縁体 MnMn_assyn と MnMn_dehyd は、ゲスト応答性二次元磁性体である MnCr_assyn、MnCr_dehyd の構成要素である $[\text{CrN}(\text{CN})_4]^{2-}$ の中心金属が Mn^V に変わっただけの構造をとっていることが示唆された。

したがって MnCr_assyn、MnCr_dehyd における、ゲスト分子の有無による磁気特性変換が実現された要因を追求するため、MnMn_dehyd の磁気特性を評価した。50-2K における温度依存の磁化率測定を行った結果、磁化率の逆数の一次近似、 $\chi_M T$ vs. T プロットの挙動から MnMn_dehyd において反強磁性的な相互作用が働いていることが分かった(図 3)。この MnMn_dehyd においては $[\text{MnN}(\text{CN})_4]^{2-}$ が反磁性な金属錯体であるため、Mn^{II} とのシアノ架橋を介した磁気的な相互作用は働かないと考えられる。しかしながら、反強磁性的相互作用の存在が確認できたため、磁気的な相互作用が働くことを可能にする、シアノ架橋以外の磁気相互作用パスが存在していることが明らかになった。これについて、図 1 の MnCr_assyn の結晶構造から、5apm 配位子の配位結合に使われていない窒素原子が脱溶媒によって空いた Mn^{II} の結合サイトに配位したことによるものと推察できた。

以上のことから、本申請課題で行った粉末 X 線回折測定によって、MnCr_assyn、MnCr_dehyd の間で見られた磁気特性変換(図 4)が、どのような要因で引き起こされたかというメカニズムの解明に近づいたと言える。

また CdCu については、脱溶媒体の構造評価を現在、Le-bail 解析、Rietveld 解析によって行っている。現時点での解析結果と、前駆体の構造から CdCu は二次元シートが積層した構造であると示唆された。さらに、温度変化に伴うピークシフト(図 5)から、このシートが異方的な熱膨張挙動を示すことが想定される。今後はゲスト分子の吸着とそれに伴う構造変化について、さらなる調査を進める。

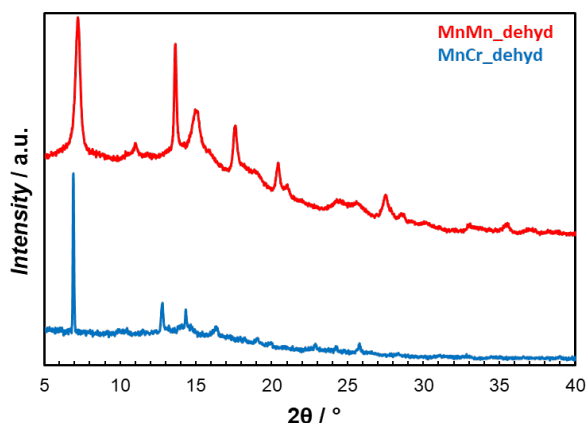


図 2: MnMn_dehyd と MnCr_dehyd の X 線回折パターン

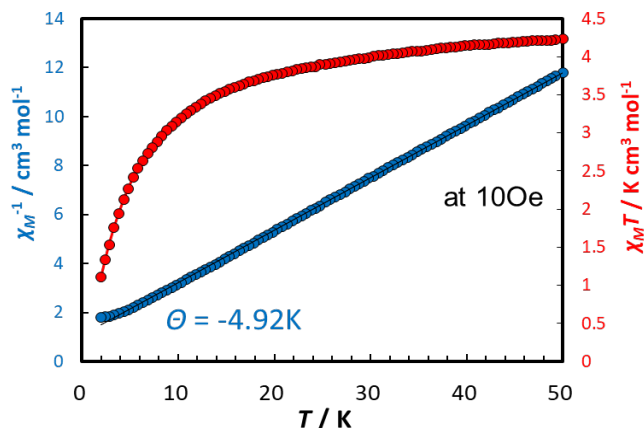


図 3: MnMn_dehyd の磁気特性

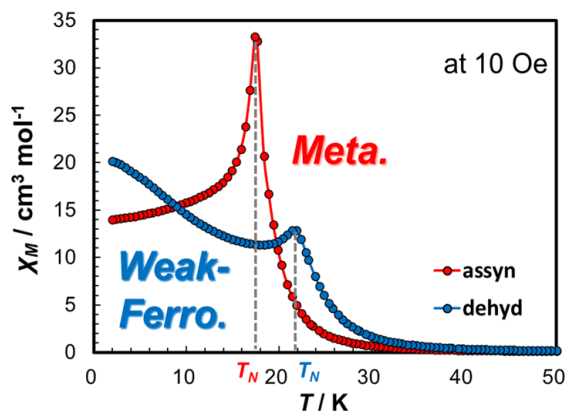


図 4: MnCr_assyn と MnCr_dehyd の磁気特性

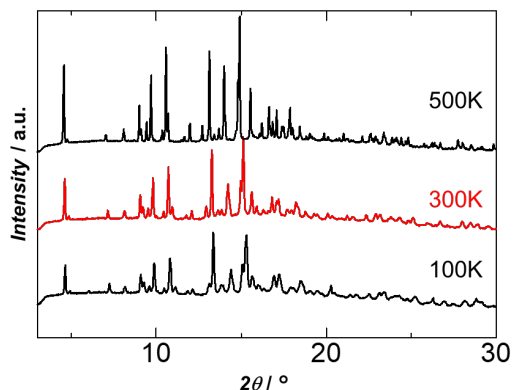


図 5: CdCu の X 線回折パターン

5. 今後の課題

本申請課題の実施により、これまで考察が行えていなかった MnCr_assyn、MnCr_dehyd の磁気特性変化の要因について、類縁体の MnMn_assyn、MnMn_dehyd と構造比較を行うことで検討することができた。しかしながら、詳細な結晶構造を明らかにできたわけではなく、Le Bail 解析や Rietveld 解析を用いた構造解析も完了していない。そのため、単結晶 X 線構造解析を用いた MnCr_dehyd の構造解析に加えて、粉末試料でもより結晶性の高いサンプルを合成し、Le Bail 解析や Rietveld 解析を行うことができるよう、合成条件・試料の作成方法を模索していく必要がある。

6. 参考文献

なし

7. 論文発表・特許 (注：本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

今後執筆予定

8. キーワード (注：試料及び実験方法を特定する用語を 2～3)

配位高分子 (CP)、シアノ架橋ネットワーク、磁気特性、粉末 X 線回折

9. 研究成果公開について (注：※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文(査読付)発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください (2018 年度実施課題は 2020 年度末が期限となります)。

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

- | | | | |
|----------------|---------|---|----|
| ① 論文(査読付)発表の報告 | (報告時期：) | 年 | 月) |
| ② 研究成果公報の原稿提出 | (提出時期：) | 年 | 月) |