

(様式第 5 号)

異方的な熱膨張で発光色が変化する二次元配位高分子の粉末 X 線回折測定および構造決定

Powder X-ray Diffraction Measurements and Structure Determination of Two-Dimensional Coordination Polymers with Emission Color Change by Anisotropic Thermal Expansion

北野 仁悟・芳野 遼・今村祐輝・Le Ouay Benjamin  
Jingo Kitano, Haruka Yoshino, Imamura Yuki, Le Ouay Benjamin

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)

本申請課題では、温度依存の粉末 X 線回折測定および Rietveld 解析を通して、温度に依存して発光色が変わる  $[\text{Al}(\text{salen})][\text{ReN}(\text{CN})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (**AlRe\_H<sub>2</sub>O**) 及び  $[\text{Al}(\text{salen})][\text{ReN}(\text{CN})_4]$  (**AlRe**) の構造決定と温度による構造変化について調査することを目的とした。300K の測定データの Le Bail 解析より、類縁体である  $[\text{Mn}(\text{salen})][\text{ReN}(\text{CN})_4]$  (**MnRe**) と同様の構造で精度よくフィッティングできた。また異方的な熱膨張を示している傾向が観測された。

(English)

In this work, We aimed to determine the structure of  $[\text{Al}(\text{salen})][\text{ReN}(\text{CN})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  and  $[\text{Al}(\text{salen})][\text{ReN}(\text{CN})_4]$ , whose luminescence color changes along with temperature change, and to investigate the temperature-induced structural changes through temperature-dependent powder X-ray diffraction measurements and Rietveld analysis. Le Bail analysis showed that those structure was similar to that of the analogues  $[\text{Mn}(\text{salen})][\text{ReN}(\text{CN})_4]$ , and was fitted with good accuracy. A tendency of anisotropic thermal expansion was also observed.

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、柔軟な配位結合ネットワークに基づいた構造ダイナミクスを示し、ゲスト分子、熱、圧力などの外部刺激に対して、特異的な構造変化など応答性を示す多孔性化合物群である。また構築素子の適切な選択により、骨格に磁気特性や、発光特性など、様々な物性を付与することも可能であるため、近年盛んに研究が行われている。申請者のグループでは、柔軟なシアン架橋を有する機能性 CP に着目し、CP の骨格物性と構造物性の連動のメカニズムに関する研究を展開している。具体的には、異方的熱膨張挙動を示す CP 骨格に、発光特性を示す  $[\text{ReN}(\text{CN})_4]^{2-}$  を導入することで、柔軟な構造変化を示す発光性の新規二次元シート型 CP  $[\text{Al}(\text{salen})][\text{ReN}(\text{CN})_4]$  の合成に成功した。これまで、類縁体である  $[\text{Mn}(\text{salen})][\text{Mn}(\text{CN})_4]$  ( $\text{M} = \text{Mn, Re}$ ) は異方的な熱膨張挙動を示すことが温度可変単結晶 X 線構造解析から明らかになっているが、熱膨張挙動に付随したその他骨格物性は観測されなかった。<sup>14</sup> 今回合成した  $[\text{Al}(\text{salen})][\text{ReN}(\text{CN})_4]$  は  $[\text{Mn}(\text{salen})][\text{Mn}(\text{CN})_4]$  と同様の構造を有することが粉末 X 線より確認され、また温度により発光色変化が観測されることを見出しているが、単結晶は非常に安定性が低い上、粉末の回折強度もラボレベルの X 線では十分ではないため、すべてのサンプルにおける正確な構造情報を取得できていないのが現状であ

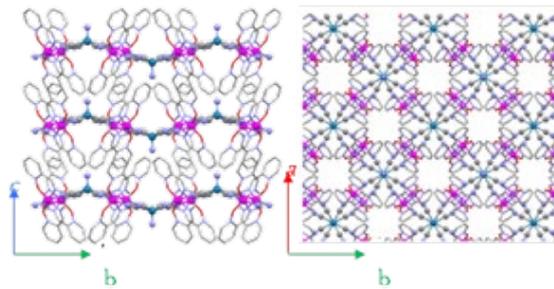


Fig. 1  $[\text{Mn}(\text{salen})][\text{Mn}(\text{CN})_4]$  の構造

ったため、構造決定することが本課題の目的である。

### 3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

[Al(salen)][ReN(CN)<sub>4</sub>] (ReAl) および [Al(salen)][ReN(CN)<sub>4</sub>]·4H<sub>2</sub>O (ReAl\_H<sub>2</sub>O) 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: ポロシリケートガラス、長さ: 80mm、内径: 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 2°~58° の測定条件で行った。温度制御は Cryo (Rigaku) を用いて 100-400K の範囲で行い、構造解析を必要とする場合は露光 5 min、回折パターンのみ取得するサンプルは 1 min で行った。X 線波長は SRM 640e を用いて較正し、λ = 1.30513 Å、E = 9.49976 keV とした。本申請課題で使用した [Al(salen)][ReN(CN)<sub>4</sub>] と [Al(salen)][ReN(CN)<sub>4</sub>]·4H<sub>2</sub>O は温度変化によって 1) 得られた PXRD パターンから格子定数が算出可能か、2) 得られた PXRD パターンからどのような構造変化の傾向があるのか、という 2 点に着目しながら実験を行った。

### 4. 実験結果と考察

300K での今回測定した PXRD パターンを用いて、類縁体である [Mn(salen)][MnN(CN)<sub>4</sub>] (MnRe) をモデル構造として Le Bail 解析を行ったところ [Al(salen)][ReN(CN)<sub>4</sub>] (AlRe) と [Al(salen)][ReN(CN)<sub>4</sub>]·4H<sub>2</sub>O (AlRe\_H<sub>2</sub>O) はともに精度よくフィッティングできたため、予想通り同様の二次元シート構造が形成されていることがわかった。(Fig.3)。類縁体である MnRe は Table 1 に示すように異方的な熱膨張を示すことがわかっており、同様の構造をもつ AlRe も異方的な熱膨張挙動を示すと予想される。今回得られた VT-XRD の結果からは Fig. 1 の場合の (100) 面に値する面内のピークに値する低角のピークからは若干の負の熱膨張の傾向が見られ、面間 (001) 面に値するピークは正の熱膨張をする傾向が観測された。現時点では、300K 以外での格子定数の算出はまだ行えていない。今後はこの異方的な熱膨張に関する構造パラメータ及びこの構造変化が発光色変化の相関がみられるかどうか調査していく予定である。

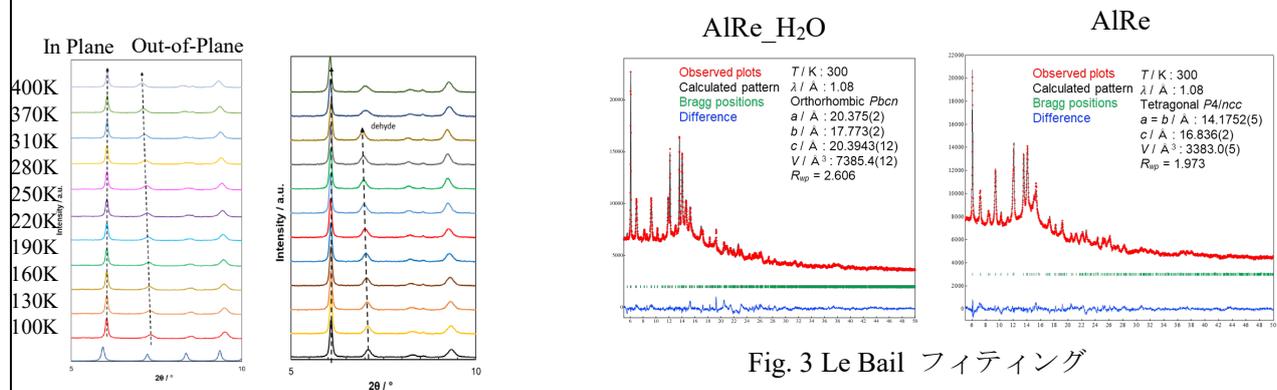


Fig. 3 Le Bail フィッティング

Fig. 2 (左) AlRe (右) AlRe\_H<sub>2</sub>O の VT-XRD

Table 1 MnRe の熱膨張係数

	$\alpha_a$ (MK <sup>-1</sup> )	$\alpha_b$ (MK <sup>-1</sup> )	$\alpha_c$ (MK <sup>-1</sup> )	$\alpha_{\text{volume}}$ (MK <sup>-1</sup> )
[Mn(salen)] [ReN(CN) <sub>4</sub> ] (140K-500 K)	-17.6(3)	-17.6(3)	+93.4(18)	+57.9(19)

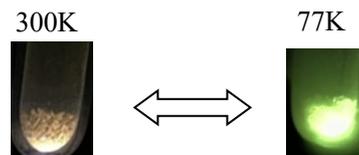


Fig. 4 AlRe\_H<sub>2</sub>O の発光写真

### 5. 今後の課題

本申請課題の実施により、これまでに得られていなかった [Al(salen)][ReN(CN)<sub>4</sub>] および [Al(salen)][ReN(CN)<sub>4</sub>]·4H<sub>2</sub>O の格子定数を算出することには成功した。また、格子定数の算出についても現状は 300K の解析までしか行えていないため、今後は各温度における格子定数の算出、および、Rietveld 解析等の詳細な構造解析を検討していく必要がある。

### 6. 参考文献

1. R. Ohtani, A. Grosjean, R. Ishikawa, R. Yamamoto, M. Nakamura, J. K. Clegg, S. Hayami *Inorg. Chem.*, 56(11), 6225-6233 (2017).
2. R. Ohtani, Yamamoto, A. Grosjean, M. Nakamura, J. K. Clegg, S. Hayami *Inorg. Chem.*, 57, 18, 11588-11598 (2018).
3. R. Ohtani, J. Yanagisawa, H. Matsunari, M. Ohba, Leonard F. Lindoy, Shinya Hayami, *Inorg. Chem.*, 58, 12739-12747 (2019).
4. R. Ohtani, J. Yanagisawa, B. L. Ouay, M. Ohba, Node distortion modulation for anisotropic thermal expansions of two-dimensional coordination polymers *Chem. Nano Mat.*, 7, 534-538 (2021)

**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）

多孔性金属錯体、サーモルミネッセンス、ゲスト吸着、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（2019年度実施課題は2021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。

② 研究成果公報の原稿提出

（提出時期：2023年 3月）