

シアノ架橋型二次元配位高分子のシート構造修飾による熱膨張挙動制御

(執筆者名) 大谷亮

(所属名) 九州大学大学院理学研究院

1. はじめに

無機-有機ナノ構造体(配位高分子)は種々の遷移金属イオンを有機配位子が架橋したネットワーク構造を有する物質であり、次世代の機能性錯体材料として構造、電子的、磁気的特性について活発に研究されている。遷移金属イオンの配位形態と有機配位子を適切に選択することによる骨格の構造・機能設計を得意とし、これまで一次元鎖、二次元シート、三次元骨格など様々な化合物が報告されてきた。特に、配位高分子の中でもシアノ基(-C≡N-)を介した規則構造を有する化合物群は、ベンゼン環を有する一般的な架橋配位子と比較して金属イオン間の距離も近く無機物に近い興味深い特性を示すことで着目されてきた。例えば、シアノ基架橋三次元構造を有する代表的なプルシアブルー化合物は、シアノ基の回転運動に由来する負の熱膨張挙動を示し、これは、 ZrW_2O_8 などの負の熱膨張を示す無機化合物と類似した特性である。一方で、有機配位子を構築要素として含む配位高分子は単結晶試料を容易に得られるにも関わらず、熱膨張や圧縮といった力学特性に関する研究は、極めて限られるのが現状である。これは、配位高分子の機能として金属イオン由来の磁気・電気化学的性質、多孔体としての研究が主流であること、また、複雑な構造をとるために力学特性に寄与する因子を見出すのが非常に難しいからである。

我々は、有機配位子を含むシアノ架橋二次元シート型配位高分子の示す熱応答性に着目し、異方的な熱膨張挙動に関する研究を進めている。二次元ネットワーク構造は、面内と面間方向の異方性を有しているためそれぞれを設計可能であり、配位高分子として主流の三次元構造体では示し得ない特徴的な構造特性を発現する利点がある。我々は、温度変化に伴った構造変化の描像や二次元シートの化学修飾による構造変化について、単結晶構造解析あるいは粉末X線回折測定

によるリートベルト解析により詳細に検討してきた。今回、これまでに見出された二次元ネットワーク構造特有の構造特性について紹介する。

2. 実験

2-1 試料

(1) 試料調製

$[Mn(salen)]Cl$ 錯体と $[PPh_4]_2[MnN(CN)_4]$ 、 $K_2Pt(CN)_4$ 、 $K_2PtI_2(CN)_4$ 錯体配位子を 2:1 の割合で H_2O 中あるいは、 $H_2O+MeOH$ 、 $H_2O+MeCN$ 溶媒中で混合、攪拌することで、5種類の二次元配位高分子 $[Mn(salen)]_2[M(CN)_4]$ ($M = MnN$ (1), $MnN(MeOH)$ (2), $MnN(MeCN)$ (3), Pt (4), PtI_2 (5)) の単結晶および粉末試料を合成した。また、5の合成時に加えるヨウ素の割合を調節することで、ヨウ素含有率の異なる二次元配位高分子粉末試料 6, 7, 8 を合成した。

2-2 実験方法

1-5の単結晶に対し温度可変単結晶X線回折測定を行い、それぞれの熱膨張挙動とそれに伴う構造変化について検討した。4の脱水試料についてはSAGA-LS (BL15)での温度可変粉末X線回折測定を行った。また、6-8に対し、100 Kでの粉末X線回折測定を行った。得られた回折パターンを用いてリートベルト解析を行った。

3. 結果及び考察

単結晶構造解析により、得られた二次元配位高分子は、 $[Mn(salen)]^+$ ユニットのアキシアル位に $[M(CN)_4]^{2-}$ のシアノ基が配位、架橋することで構築されるジグザグシートが積層した構造を有していた(図1)。100 K から 400 K までの構造解析によりそれぞれの熱膨張挙動について調べたところ、 $[M(CN)_4]^{2-}$ ユニットの構造に依存して、異なる異方

的熱膨張挙動を示した。それぞれの熱膨張係数について表 1 に示す。1 と 2 は面内方向の a (b) 軸の係数が負 (NTE) であり、3 と 5 は正の熱膨張率 (PTE) を示した。一方で、4 は熱膨張率が非常に小さいゼロ熱膨張挙動 (ZTE) を示した。面外方向の c 軸に関しては、3 のみ負の値を示し、他の化合物は正の熱膨張挙動であった。

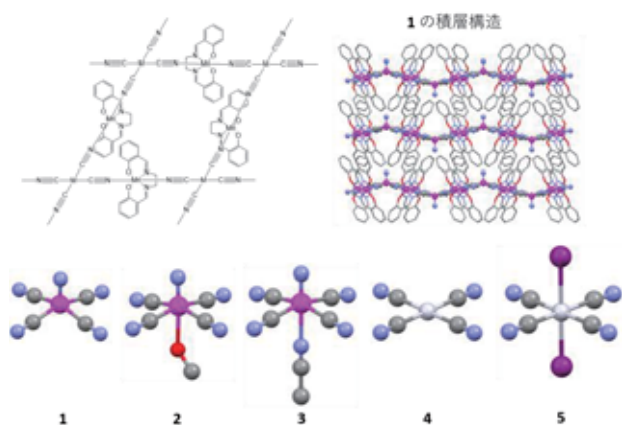


図 1. 1-5 の結晶構造。

表 1. 1-5 の熱膨張係数 ($M = 1 \times 10^{-6}$)

	$\alpha_{a,b} \text{ MK}^{-1}$	$\alpha_c \text{ MK}^{-1}$
1 (150 K-400 K)	-15.9	+103
2 (360 K-460 K)	-7.75	+94.0
3 (340 K-400 K)	+52.2	-28.0
4 (200 K-380 K)	-1.49	+55.7
5 (150 K-370 K)	+46.4	+38.9

ジグザグシートとの角度の温度依存性の検討により、得られた異方的熱膨張挙動は、ジグザグシートが膨張あるいは収縮するという構造変化に起因していることが分かった。ここで、全ての化合物の構造変化について詳細に検討することで、熱膨張現象の起源が、骨格の節にある $[\text{Mn}(\text{salen})]^+$ ユニットの“配位構造ひずみ”であることを見出した (図 2)。 $[\text{Mn}(\text{salen})]^+$ ユニット中には金属中心の配位原子からなる 8 面体 (図 2 赤) と salen 配位子の頂点を含む 8 面体 (図 2 黒) が存在し、それらがひずんでいることが分かる。熱により、この分子内配位構造ひずみを減少させるように二種類の 8 面体が回転することでジグザグシートの構造変化が生じていた。また、“ひずみの方向”の違い

を反映して正と負の真逆の異方的熱膨張挙動が発現していることが明らかとなった (図 2 右)。すなわち、二次元シート内に存在する“配位構造ひずみの緩和”が熱応答性の起源であり、“ひずみの大きさ”が熱膨張挙動の大きさに寄与し、“ひずみの方向”が膨張と収縮の違いを生み出していることが明らかとなった。これは、配位高分子の錯体ネットワークの熱応答性を分子構造レベルで明らかにした初めての例であり、物質の熱膨張挙動の理解と制御のための重要な知見であると考えている。[1,2]

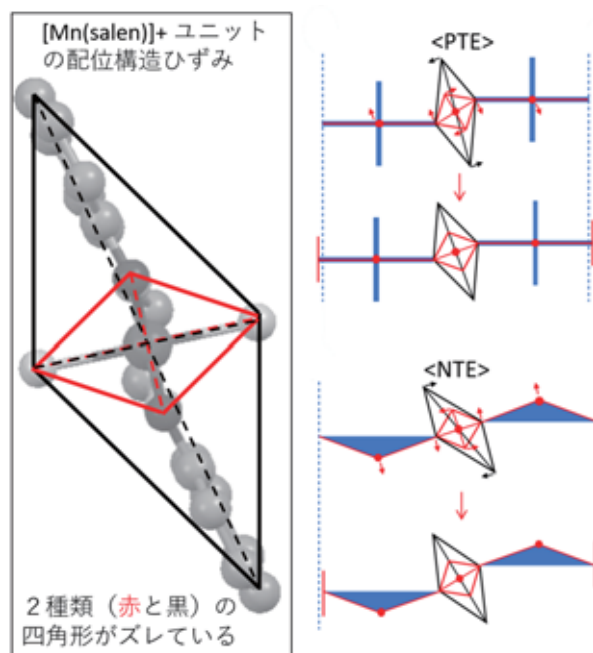


図 2. $[\text{Mn}(\text{salen})]^+$ ユニットの“配位構造ひずみ”と熱膨張による構造変化。

ゼロ熱膨張率であった 4 は、同様の分子内配位構造ひずみがあるにも関わらず、その緩和現象が起こらない方向にひずんでおり、すなわち熱応答性が制限されていることが分かった。4 で観測された小さな負の熱膨張挙動は、プルシアンブルーなどでも観測されているシアノ基の transverse vibration mode によると考えられる。4 は結晶水を含んでいたことから、結晶水の熱膨張挙動に対する影響を検討するために、脱水処理により得られた 4_dehydrated の粉末試料について、温度可変粉末 X 線回折測定から熱膨張挙動の比較を行った。すると、4_dehydrated は、4 よりも面内の負の熱膨張率が大きいことが分かった (図 3)。すなわち、4 においては二次元シートの収縮が結晶水

によって妨げられていることが分かった。^[2]

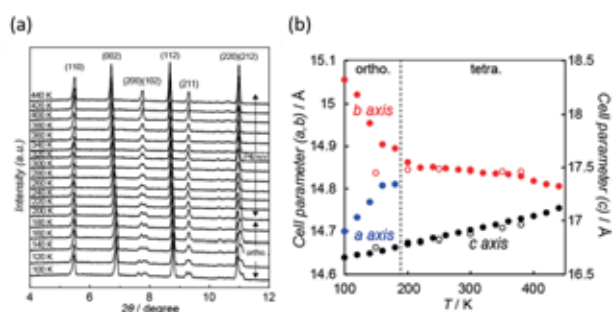


図3. (a) 4_dehydrated の温度可変粉末X線回折パターン。(b) 4 (open circle) と 4_dehydrated (close circle) における格子定数の温度変化。

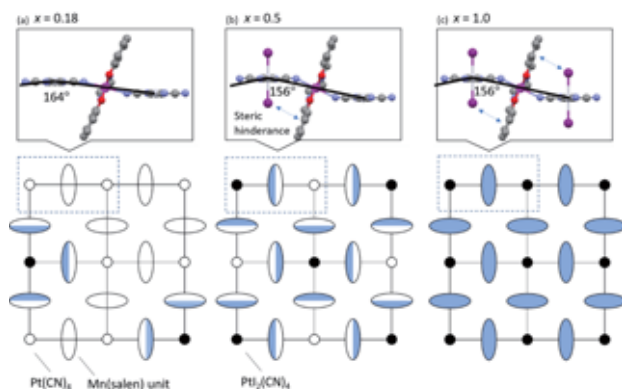


図4. ヨウ素の割合によるヨウ素-salen 配位子間の相互作用の数に関する模式図。

5 は二次元シート内の全ての白金サイトにヨウ素が酸化的付加した構造を有していた。これまでに、同様の白金ユニットを有する三次元配位高分子に段階的にヨウ素を付加することで物性制御に成功した報告例がある。^[3] そこで、合成時に用いるヨウ素の量を調節することで、二次元シート内に $\text{Pt}(\text{CN})_4$ ユニットと $\text{PtI}_2(\text{CN})_4$ ユニートを異なる割合で持つ配位高分子 6、7、8 を合成し構造解析することで、ヨウ素含有率が二次元シート構造にもたらす影響について検討した。6-8 に対し 100 K で得られた粉末X線回折パターンからリートベルト解析を行ったところ、ヨウ素含有率が 0.5 を閾値としてジグザグシートの構造変化の様子が変化することが分かった。すなわち、0.5 以下では段階的にジグザグシートの角度が小さくなった一方で、0.5 以上では 5 とほとんど変わらないシート構造を有することが分かった。これは、

ジグザグシートの角度に影響するヨウ素と salen 配位子間の立体反発の“数”が 0.5 で最大となり、それ以上では変わらないことを意味している (図4)。^[4]

4. まとめ

我々はこれまで、ジグザグシート構造を有する二次元配位高分子を用いて、二次元化合物特有の面内と面外の異方性に基づいた構造特性について明らかにしてきた。二次元シートの積層体は、その構造特性がシートサイズにも影響を受けると考えられる。現在は、ナノ粒子化によりシートサイズを小さくすることで熱膨張率がどのように変化するかについて検討している。

参考文献

- [1] R. Ohtani, A. Grosjean, R. Ishikawa, R. Yamamoto, M. Nakamura, J. K. Clegg, S. Hayami “Zero in-plane thermal expansion in guest-tunable 2D coordination polymers” *Inorg. Chem.* **2017**, 56, 6225-6233
- [2] R. Ohtani, R. Yamamoto, T. Aoyama, A. Grosjean, M. Nakamura, J. K. Clegg, S. Hayami “Positive and negative two-dimensional thermal expansions via relaxation of node distortions” *Inorg. Chem.* **2018**, 57, 11588-11596
- [3] R. Ohtani, K. Yoneda, S. Furukawa, N. Horike, S. Kitagawa, A. B. Gaspar, M. C. Muñoz, J. A. Real, M. Ohba “Precise Control and Consecutive Modulation of Spin Transition Temperature Using Chemical Migration in Porous Coordination Polymers” *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 8600-8605
- [4] R. Ohtani, R. Yamamoto, H. Ohtsu, M. Kawano, J. Pirillo, Y. Hijikata, M. Sadakiyo, L. F. Lindoy, S. Hayami “Consecutive oxidative additions of iodine on undulating 2D coordination polymers: Formation of I-Pt-I chains and inhomogeneous layers” *Dalton Trans.* **2019**, 48, 7198-7202