

(様式第 5 号)

シアノ架橋を有する機能性金属錯体および配位高分子の粉末 X 線
回折測定および構造決定

Powder X-ray Diffraction Measurement and Determination the Structure of
Functional Cyanide-bridged Metal Complexes and Coordination Polymers

芳野 遼・大谷 亮
Haruka Yoshino, Ryo Ohtani

九州大学院理学研究院
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、粉末 X 線回折測定および LeBail 解析を通して、二次元型配位高分子 $[\text{Fe}(\text{4-Ropy})_2]_2[\text{Pd}(\text{CN})_4]$ (**1**; Fig.1) の熱膨張挙動を明らかにすることを目的とした。**1** の粉末 X 線回折パターンの温度依存測定から、**1** は a, b 軸に関して positive-thermal expansion (PTE), c 軸は negative-thermal expansion (NTE) を示し、体積は温度に対して正の相関関係にあることを見出した。

(English)

In this work, we aimed to determine the detailed structural information of a 2-D type coordination polymer $[\text{Fe}(\text{4-Ropy})_2]_2[\text{Pd}(\text{CN})_4]$ (**1**; Fig.1). PXRD patterns of **1** revealed that **1** displayed positive-thermal expansion (PTE) along the a and b axes, whereas negative-thermal expansion (NTE) was observed along the c axis. Moreover, we found that the variations of the volume for **1** is positively correlated with temperature.

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、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設計可能な高規則性細孔空間を有するため、新規の吸着材料として注目されている。申請者はこれまでに、柔軟な二次元シート構造と常磁性を有する CP $[\text{Fe}(\text{4-Ropy})_2]_2[\text{Pd}(\text{CN})_4]$ (**1**; Fig.1) を合成に成功している。本申請課題では、放射光を用いた粉末 X 線回折測定および Le Bail 解析を駆使することで、**1** の熱膨張挙動に関する情報の獲得を目的とした。これまでの実験結果から、温度変化に対応して骨格の異方的な膨張や収縮、歪み等が誘起され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異方的な熱膨張のメカニズムについて検討した。

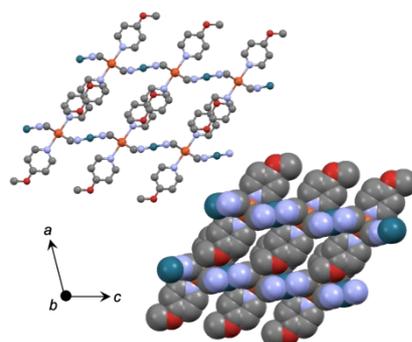


Fig. 1.1 の結晶構造

3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

1 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：0.2mm) 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 $2^\circ \sim 57^\circ$ の測定条件で行った。温度制御は Cryo (Rigaku) を用いて 120-300K の範囲で行い、露光 100 second で行った。X 線波長は SRM 640e を用いて校正し、 $\lambda = 1.08\text{\AA}$ とした。

4. 実験結果と考察

300K での PXRD パターンを用いて Le Bail 解析を行った結果、Monoclinic $C2/m$, $a / \text{\AA} : 17.6014(2)$, $b / \text{\AA} : 7.52817(6)$, $c / \text{\AA} : 7.02761(9)$, $\beta / ^\circ : 89.836(5)$, $V / \text{\AA}^3 : 897.92(2)$, $R_{wp} = 1.890$ で計算が収束し、293K における結晶構造と同様の構造であることを確認した。次に各温度においても同様の解析を行い格子定数の温度依存性をまとめると、**1** は a, b 軸に関して positive-thermal expansion (PTE), c 軸は negative-thermal expansion (NTE) を示し、体積は温度に対して正の相関関係にあることが分かった (Fig. 2)。

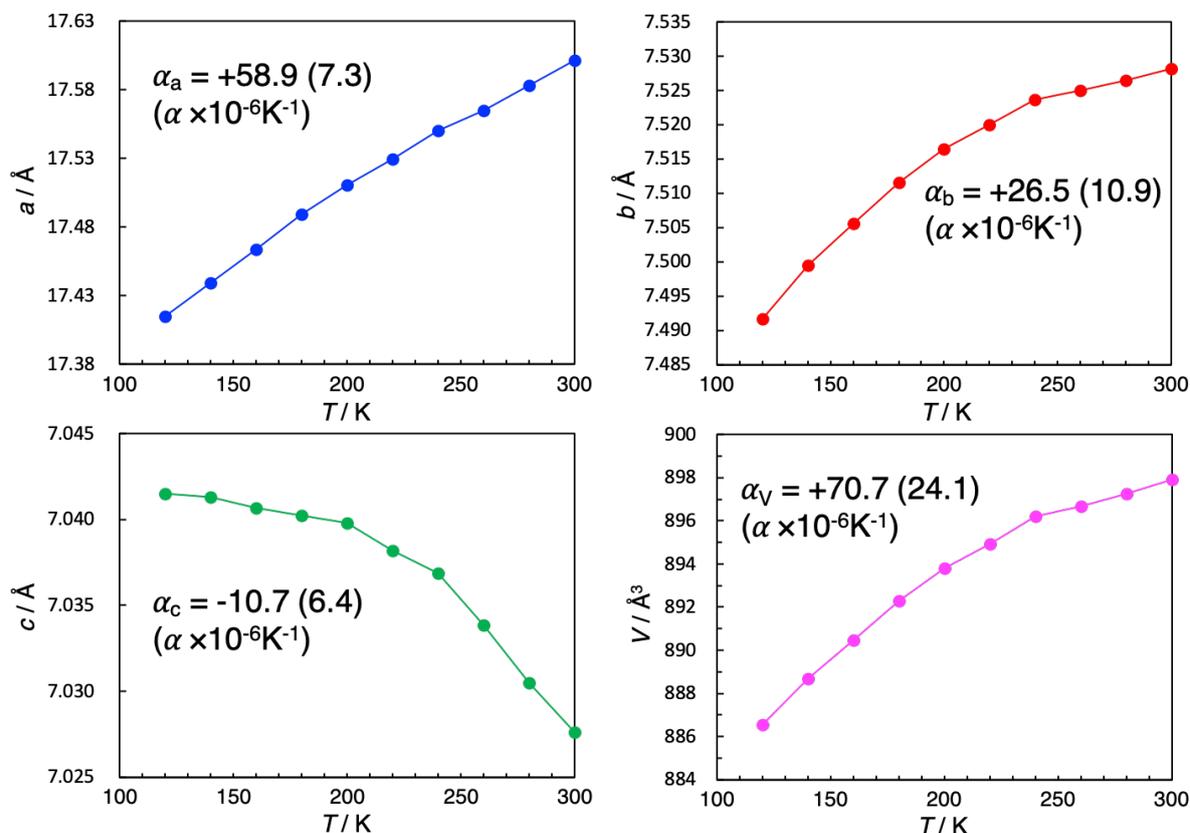


Fig. 2. 1 における格子定数の温度依存性

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 **1** の熱膨張挙動を明らかにした。今後は **1** の類縁体であり、協同的なスピン転移を示す $[\text{Fe}(\text{3-ROpy})_2]_2[\text{Pd}(\text{CN})_4]$ との比較を行うことで、磁性と熱膨張の詳細な相関を検討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、スピン転移、熱膨張、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。

- ① 論文(査読付)発表の報告 (報告時期: 2023年 3月)
② 研究成果公報の原稿提出 (提出時期: _____年 月)