

(様式第5号)

ゲスト応答的物性変化を示す多孔性金属錯体の粉末 X 線回折測定 および構造決定

Powder X-ray Diffraction Measurement and Determination the Structure of Guest-responsive Porous Coordination Polymers

芳野 遼・大谷 亮

Haruka Yoshino, 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)

本申請課題では、粉末 X 線回折測定および Rietveld 解析を通して、磁気双安定性を有する新規配位高分子 {[Fe(pyrazine)][Au(CN)₄]₂} (**1**; Fig.1) のゲスト (MeOH, EtOH) 吸着時の詳細な構造情報を明らかにすることを目的とした。**1**_MeOH および **1**_EtOH の粉末 X 線回折パターンの温度依存測定から、磁気測定で観測されたスピン状態変化に対応する構造変化が観測された。また、ゲスト吸着状態の回折パターンを Rietveld 解析することで、各状態における格子定数を算出することに成功した。これらの結果より、ゲスト吸着状態の骨格は二次元中空シート型構造を有し、さらに骨格の相転移温度は内包するゲスト分子に大きく依存することを明らかにした。

(English)

In this work, we aimed to determine the detailed structural information of a novel magnetically-bistable coordination polymer {[Fe(pyrazine)][Au(CN)₄]₂} (**1**; Fig.1) with guests (MeOH, EtOH) adsorption using powder X-ray diffraction measurements and Rietveld analysis. PXRD patterns of **1**_MeOH and **1**_EtOH revealed that the structural conversion of these clathrates was in good agreement with the result of spin state changes. Additionally, we achieved to calculate the cell parameters of **1**_MeOH and **1**_EtOH via Rietveld analysis from the result of patterns obtained in this measurement. These results suggest that the structure of **1**_MeOH and **1**_EtOH have 2-D hollow-sheet-type framework, and the spin transition temperature strongly depends on the guest molecule confined in the pore.

2. 背景と目的

金属イオンと有機配位子から構築される多孔性金属錯体 (PCP) 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設計可能な高規則性細孔空間を有する。申請者はこれまでに、磁気双安定性を有する新規配位高分子 {[Fe(pyrazine)][Au(CN)₄]₂} (**1**; Fig.1) を合成し、ゲスト吸脱着に対応する可逆的な構造および磁気特性変換を誘起することに成功している。しかし、この化合物は脱溶媒によって単結晶の結晶性が著しく低下し、ゲスト再吸着時の構造が決定できていなかったため、詳細な機構解明に至っていなかった。そこで本申請課題では、粉末のサンプルを脱溶媒後にゲスト吸着状態とし、粉末 X 線回折測定および Rietveld 解析を駆使することで、これまでに得られていない詳細な構造情報の獲得を目的とした。これまでの実験結果から、ゲスト吸脱着に対応して骨格の膨張や収縮、歪み等が誘起され、その結果、高感度なゲスト応答性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)

1_MeOH および **1**_EtOH 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: 0.1mm) 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 200-400K 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、 $\lambda = 1.30513 \text{ \AA}$ 、 $E = 9.49976 \text{ keV}$ とした。本申請課題で使用した **1** は温度変化によって Fe^{2+} イオンの電子状態が高スピン状態 (High-spin state; HS) と低スピン状態 (Low-spin state; LS) を可逆的に変化するスピנקロスオーバー現象 (Spin-crossover; SCO) を示すため、1) スピン状態変化が観測された温度領域で構造変化が観測されるか、2) 得られた PXR D パターンから格子定数が算出可能か、という 2 点に着目しながら実験を行った。

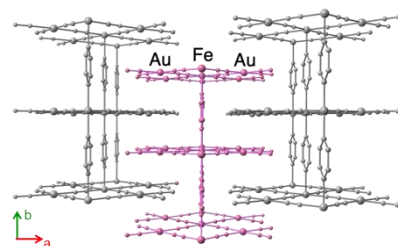


Fig. 1. **1** の構造

4. 実験結果と考察

298K での PXR D パターンより、**1**_MeOH はこの温度において LS であることを確認した。粉末 X 線回折の温度依存測定を行うと、冷却過程ではスピン転移を示唆する大きな構造変化は観測されず、温度冷却に伴う構造収縮のみが観測された。一方、昇温過程では 330-334K において LS (赤色) から HS (黄色) への色調変化が観測され、回折パターンも大きく変化した。この構造変化は 350K で完全に終了し、磁気測定で観測されたスピン転移と一致する結果であった (Fig.2, 3)。

1_EtOH についても同様の実験を行った。298K で HS であることを確認し、粉末 X 線回折の温度依存測定を行った。この化合物は 200K では LS になることを冷却過程における測定より確認し、続いて昇温過程の温度依存測定を行った。その結果、280K 付近から LS から HS への変化が色調から確認され、回折パターンも急激に変化した。これらの測定結果より、**1**_EtOH の場合においても磁気測定で観測されたスピン転移に対応する構造変化が観測された (Fig.4, 5)。以上より、上述した 1) スピン状態変化が観測された温度領域で構造変化が観測されるか、という 1 点目の課題は厳密な温度制御下での温度依存測定によって議論可能となった。

1_MeOH および **1**_EtOH の粉末 X 線回折測定から得られた PXR D パターンは本質的なものであることが磁気測定の結果から示されたため、これらの Rietveld 解析を行った。その結果、これまでに **1**_MeOH および **1**_EtOH の 298K における格子定数を算出することに成功した (Table.1)。これより、脱溶媒状態のサンプル (**1**_dehyd) に比べ、ゲスト吸着状態の格子は膨張していることが明らかとなった。さらに、骨格膨張の度合は内包するゲスト分子のサイズに依存していることも示唆された。これらの結果から、**1** のゲスト吸着に伴う構造および磁気特性変換のメカニズムについて考察した。**1**_MeOH の磁気双安定領域の減少 (18K \rightarrow 7K) および **1**_EtOH のスピン転移温度が **1**_dehyd よりも低いことは、ゲスト吸着に伴い骨格構造が膨張し、配位子場分裂幅が小さくなることで HS を安定化させたことに起因すると考えられる。さらに、骨格膨張の度合、つまり HS の安定化はゲストのサイズに依存するため、より膨張変化した **1**_EtOH のスピン転移温度が低下したこともこの考察によって解釈できる。以上より、2) 得られた PXR D パターンから格子定数が算出可能か、という課題も達成され、これまで未解明になっていた構造と磁気特性変換の相関について議論することが可能となった。

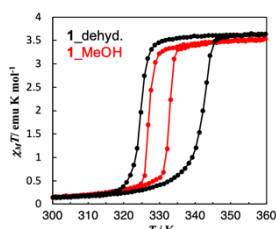


Fig. 2. **1**_MeOH の磁気特性

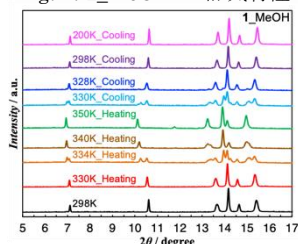


Fig. 3. **1**_MeOH の PXR D パターン

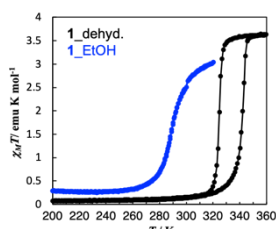


Fig. 4. **1**_EtOH の磁気特性

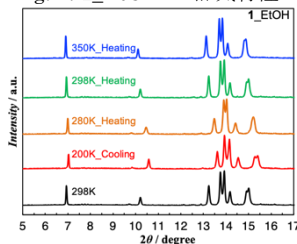
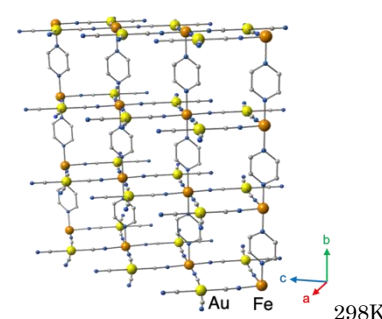


Fig. 5. **1**_EtOH の PXR D パターン



	$a / \text{\AA}$	$b / \text{\AA}$	$c / \text{\AA}$
1 _dehyd.	17.603	6.787	7.253
1 _MeOH	20.413	6.775	7.290
1 _EtOH	20.986	7.058	7.449

Table 1. **1**_MeOH および **1**_EtOH の格子定数

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**_MeOH および **1**_EtOH の格子定数を算出することには成功したが、**Rietveld** 解析では指数によって半値幅が大きく異なっており、強度比を厳密にフィッティングできていないため、詳細な構造解析までは至っていないという課題がある。また、格子定数の算出についても現状は **298K** 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、および解析における束縛等の条件を詳細に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)

多孔性金属錯体、スピン転移、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。

① 論文(査読付)発表の報告 (報告時期： 2021 年 12 月)