

整理番号	H27-J-094	報告者氏名	大谷 亮
------	-----------	-------	------

研究課題名  
異方的熱膨張を示す二次元配位高分子の開発と機構解明

<代表研究者> 機関名：熊本大学 職名：助教 氏名：大谷 亮

<共同研究者> 機関名： 職名： 氏名：  
 機関名： 職名： 氏名：  
 機関名： 職名： 氏名：  
 機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

昇温（あるいは降温）に対して起こる物質の熱膨張は、材料の劣化やクラッキングと大きく関わっている。そのため、熱膨張はあらゆる素子の安定性および作動温度領域を決定する重要な物性であり、材料開発における究極の目標は膨張率ゼロの達成である。これまでに単一材料で膨張率が限りなくゼロに近い材料も開発されつつあるが、有効な設計と考えられているのが、正の膨張率を示す材料と負の膨張率を示す材料を組み合わせた複合材料の開発である。それぞれが相補的に働くことで、熱に対して巨視的には構造の全く変わらない材料が得られる。その観点から、温度上昇により収縮する負の膨張率を持つ材料や結晶軸によって正・負異なる膨張率を持つ異方的熱膨張を示す材料の開発およびその機構解明は、膨張率ゼロを達成するために極めて重要な役割を果たす。申請者は特に、異方的熱膨張を示す材料として、二次元シート構造に着目した。二次元シート構造は、シート内の平面方向とシート間の垂直方向で異なる膨張挙動を設計できる有用な化合物群である。本研究では、異方性を強めるために非対称な分子  $[\text{Mn}(\text{N})(\text{CN})_4]^{2-}$  を用いてジグザグ構造を有する二次元配位高分子を合成し、その異方的な熱膨張挙動の制御および機構解明を行った。

合成溶媒としてメタノールあるいはアセトニトリルを用いることで、それぞれの溶媒分子に修飾された二次元配位高分子  $[\text{Mn}(\text{salen})_2[\text{Mn}(\text{N})(\text{CN})_4(\text{MeOH})]$  (1)、 $[\text{Mn}(\text{salen})_2[\text{Mn}(\text{N})(\text{CN})_4(\text{MeCN})]$  (2) を合成した。1 および 2 は、シアノ基架橋型のジグザグシート構造を構築していた。温度可変の単結晶 X 線結晶構造解析から 1 はジグザグシートが収縮し、2 は膨張する逆の傾向をもった異方的熱膨張挙動を示すことが分かった。詳細な構造解析から、得られた二次元配位高分子の熱膨張挙動は骨格内の  $[\text{Mn}(\text{salen})]^{+}$  ユニットの金属イオン周りの配位構造の歪みの緩和により生じていることが明らかとなった。一方で、歪みの方向の違いを反映して、ジグザグシートの収縮と膨張という真逆の異方的熱膨張挙動が発現していることが分かった。これらを利用し、メタノールとアセトニトリルの混合溶媒による固溶体を合成することで、二次元配位高分子の熱膨張挙動の制御に成功した。特に、0.25:0.75 の割合において収縮と膨張が相補的に働くことにより面内方向の膨張率ゼロを達成し、すなわち、二次元シートの面積が変わらない二次元配位高分子の開発に成功した。

## &lt;研究発表（口頭、ポスター、誌上別）&gt;

## ・口頭発表

1. “Guest Dependent Structural Dynamics of 2D Cyano-Bridged Frameworks”  
**R. Ohtani**  
Post-International Conference on Molecule-based Magnets2016, 2016年9月10日, 福岡大学, 英語講演
2. “Structural Dynamics of Guest-Modified 2D Cyano-Bridged Frameworks”  
**R. Ohtani**, Y. Kitamura, R. Yamamoto, S. Hayami  
The 8th International Symposium on Nano and Supramolecular Chemistry, 2016年7月15日, Mercure Hotel (オーストラリア・ブリスベン), 英語講演
3. “二次元ダイナミクスに基づく機能創発”  
**大谷亮**  
九州地区高分子若手研究会, 2016年7月1日, アルモニーサンク (福岡県), 日本語講演
4. “Guest dependent anisotropic thermal expansions in 2D cyano-network coordination polymers”  
**R. Ohtani**, Y. Kitamura, S. Hayami  
日本化学会第96回春季年会, 2016年3月25日, 同志社大学 (京都府), 英語口頭
5. “ゲスト分子による二次元配位高分子の熱応答性制御”  
**大谷亮**  
九州錯体化学懇談会第250回例会, 2016年2月27日, 熊本大学, 日本語講演
6. “Guest dependent spin transition behavior of Fe(II) and Co(II) coordination polymers”  
**R. Ohtani**, M. Ohba, S. Kitagawa, S. Hayami  
2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem2015), 2015年12月18日, Hilton Hawaiian Village (アメリカ・ハワイ), 英語講演

## ・ポスター発表

1. “Guest Dependent Dynamic Behavior of Cyano-Bridged Frameworks”  
**R. Ohtani**, Y. Kitamura, R. Yamamoto, S. Hayami  
The 15th International Conference on Molecule-based Magnets, 2016年9月7日, 仙台国際会議場

## ・論文発表

1. “Guest-dependent spin-transition behavior of porous coordination polymers”  
**R. Ohtani**, S. Hayami  
*Chem. Eur. J.* **2016**, *in press*.
2. “Water-dependent charge-transfer-induced spin transition of a prussian blue analog”  
H. Ohmagari, **R. Ohtani**, M. Nakaya, M. Ohba, M. Nakamura, L. F. Lindoy, S. Hayami  
*Dalton Trans.* **2016**, 45, 16784-16788
3. “Metal dilution effects on the reverse spin transition in mixed-crystals of type  $[\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x(\text{C16-terpy})_2](\text{BF}_4)_2$  ( $x = 0.1-0.7$ )”  
**R. Ohtani**, S. Egawa, M. Nakaya, H. Ohmagari, M. Nakamura, L. F. Lindoy, S. Hayami  
*Inorg. Chem.* **2016**, 55, 3332-3337

<研究の目的、経過、結果、考察（5000 字程度、中間報告は 2000 字程度）>

昇温（あるいは降温）に対して起こる物質の熱膨張は、材料の劣化やクラッキングと大きく関わっている。そのため、熱膨張はあらゆる素子の安定性および作動温度領域を決定する重要な物性であり、材料開発における究極の目標は膨張率ゼロの達成である。これまでに単一材料で膨張率が限りなくゼロに近い材料も開発されつつあるが、有効な設計と考えられているのが、正の膨張率を示す材料と負の膨張率を示す材料を組み合わせた複合材料の開発である。それぞれが相補的に働くことで、熱に対して巨視的には構造の全く変わらない材料が得られる。その観点から、温度上昇により収縮する負の膨張率を持つ材料や結晶軸によって正・負異なる膨張率を持つ異方的熱膨張を示す材料の開発およびその機構解明は、膨張率ゼロを達成するために極めて重要な役割を果たす。申請者は特に、異方的熱膨張を示す材料として、二次元シート構造有する配位高分子に着目した。

金属錯体群の中で、金属イオンを有機配位子で架橋した無限骨格を持つ配位高分子は、高い協同性、特異な外場応答性といった特徴を持つことから新しい機能性物質群として近年大きな注目を浴びている。柔軟な配位結合に基づく構造変化を示すために、これまでも熱膨張挙動に関する報告例はあるが、そのほとんどは三次元構造を持つ骨格に関するものである。申請者は、異方的な熱膨張挙動の発現を狙い、二次元シート構造でかつシート間に空間のある二次元配位高分子に着目した。多孔性材料は、空間が存在することで構造自由度が大きいために特殊な膨張率を示す熱応答性材料としての応用が期待できる。特に異方的な構造をもつ二次元配位高分子は、シート内とシート間で異なる膨張率を設計できるため異方的な熱膨張率をもつ材料設計としては最適である。そのために着目したのが、 $[\text{M}(\text{N})(\text{CN})_4]^{2-}$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Cr}, \text{Re}$ ) である。これらは、非対称な構造であり配位結合由来の柔軟性を有するため、 $\text{NC-Mn-CN}$  の結合角度が変化することができる。これらを用いて二次元配位高分子を合成することで、非対称分子が表と裏交互に並んだジグザグの二次元シート構造が得られる。

まず、構成要素である  $[\text{Mn}(\text{salen})]\text{Cl}$  と  $(\text{PPh}_4)_2[\text{Mn}(\text{N})(\text{CN})_4]$  を既報の方法に従って合成した。それらを、水、メタノールおよびアセトニトリル溶媒を用いて 2:1 の割合で混合することで二次元配位高分子  $[\text{Mn}(\text{salen})]_2[\text{Mn}(\text{N})(\text{CN})_4(\text{MeOH})]$  (1)、 $[\text{Mn}(\text{salen})]_2[\text{Mn}(\text{N})(\text{CN})_4(\text{MeCN})]$  (2) を合成した。単結晶 X 線構造解析から、

$[\text{Mn}(\text{salen})]^+$  のアキシヤル位に  $[\text{Mn}(\text{N})(\text{CN})_4]^{2-}$  のシアノ基が配位したシアノネットワーク構造を有し、それぞれの溶媒分子が  $[\text{Mn}(\text{N})(\text{CN})_4]^{2-}$  ユニットのオープンメタルサイトに配位していることが分かった。1 と比較して 2 の方が、より角度の大きな収縮したジグザグシートを形成していることが分かり、これは配位メタノールとアセトニトリルの分子サイズの違いを反映してアセトニトリルの方が立体反発が生じているためであると考えられる。それぞれの粉末試

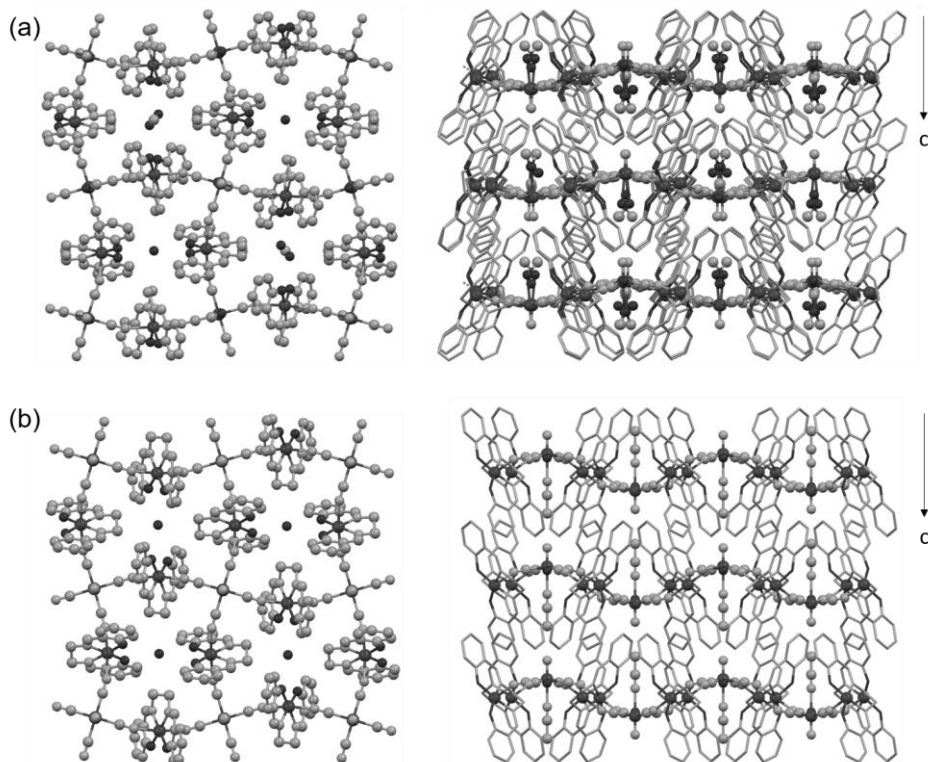


図 1. (a) 1 の集積構造、(b) 2 の集積構造

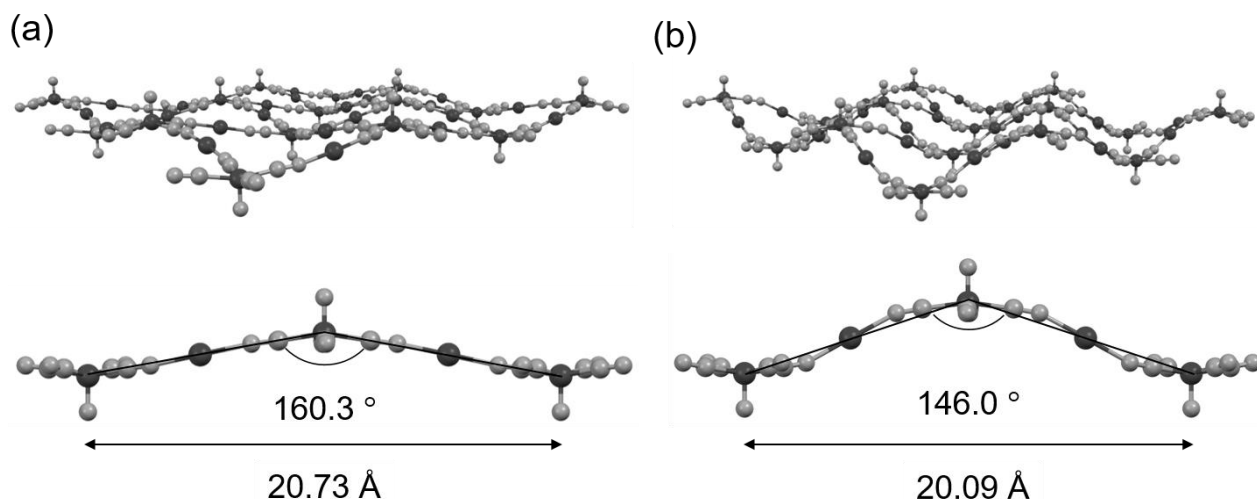


図2. (a) 1 および (b) 2 のジグザグ構造と角度

料の熱重量測定から配位メタノールは 440 K、配位アセトニトリルは 480 K まで安定であることが明らかとなった。また、ジグザグシートのグリッド内には結晶水が含まれていたため、加熱により結晶水を取り除いたのち、次の熱膨張挙動の検討を行った。

それぞれの単結晶を用いて 100 K から 450 K までの温度可変構造解析により熱膨張挙動について検討した。1 においては、昇温により面内の a, b 軸の減少および面間の c 軸の増加する異方的な熱膨張挙動が観測された。その熱膨張係数は、 $\alpha_{ab}$  が  $-7.75 \text{ MK}^{-1}$ 、 $\alpha_c$  が  $+94.0 \text{ MK}^{-1}$  である。一方で、2 は 1 と逆の傾向を示し、a, b 軸の増加および c 軸の減少する異方的な熱膨張挙動を示した。その熱膨張係数は、 $\alpha_{ab}$  が  $+52.2 \text{ MK}^{-1}$ 、 $\alpha_c$  が  $-28.0 \text{ MK}^{-1}$  である。詳細な構造解析から 1 は昇温に伴いジグザグシートの角度が小さくなり、すなわち二次元シートの収縮が生じることで上記熱膨張が起こっていた一方で、2 は逆にジグザグシートの角度が大きくなることでシートが広がっていることが明らかとなった。観測されたジグザグシートの異方的構造変化のメカニズムについて明らかにするために、シートを構築している  $[\text{Mn}(\text{salen})]^+$  ユニットのマンガンイオン周りの配位構造に着目した。両化合物においてマンガンイオン周りは歪んでおり、100 K におけるシアノ基-マンガン-サレン配位子間の角度は、1 が 77.05 度と 102.57 度、2 が 97.19 度と 82.27 度であった。温度に対する歪み角を

プロットすると、昇温に伴い歪み角が 90 度に近づくように変化することが分かった。これは、昇温により歪みを減少させるようにサレン配位子が回転し、更に  $[\text{Mn}(\text{N}(\text{CN})_4)]^{2-}$  ユニットの位置が変わることで構造変化が起こっていることを示している。また、その歪みの方向について検討すると、1 においては理想的な配位構造から下方向に歪んでいるのに対し、2 は逆の上方向に歪んでいることが分か

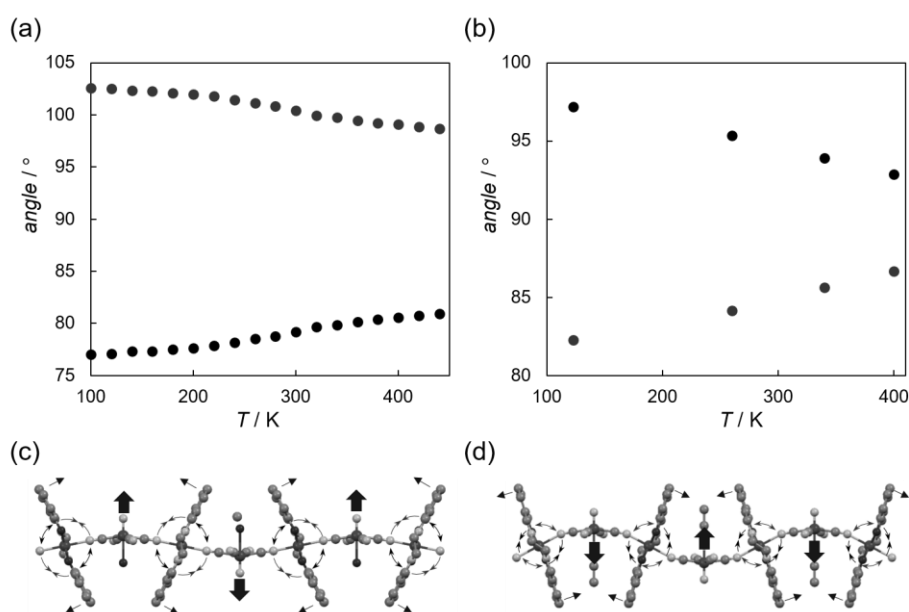


図3. (a) 1 と (b) 2 の  $\text{Mn}(\text{salen})$  ユニットの角度変化。(c) 1 と (d) 2 の構造変化の様子。

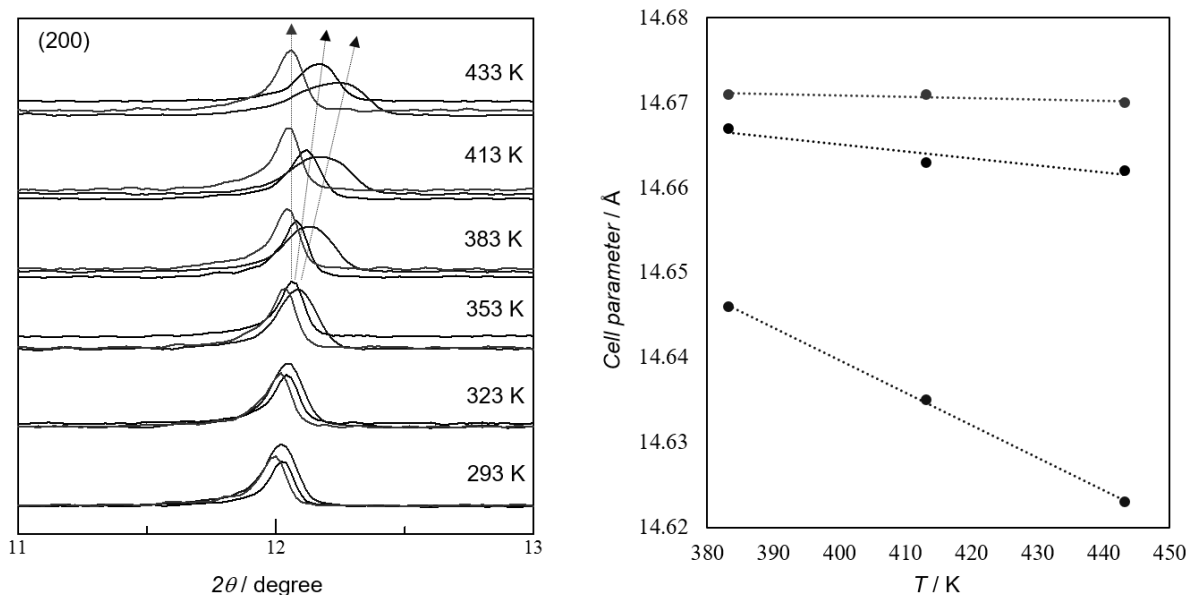


図4. 1, 3, 4 の温度可変粉末 X 線回折測定による (200) 面のピークシフトと a 軸のセルパラメータ変化

った。すなわち、この歪みの方向の違いを反映して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。1, 2 は、 $[\text{Mn}(\text{salen})]^+$  ユニットのマンガンイオン周りの配位構造の変化によりサーモクロミズムを示した。1 は室温において黄土色であり加熱により濃い茶色へと変化した。2 においては、室温での濃い茶色から更に暗い色への変化が観測された。元配位高分子の熱膨張挙動の制御に成功した。まず溶媒の混合比を変えることで、 $[\text{Mn}(\text{salen})]_2[\text{Mn}(\text{N})(\text{CN})_4(\text{MeOH})_{0.8}(\text{MeCN})_{0.2}]$  (3) と  $[\text{Mn}(\text{salen})]_2[\text{Mn}(\text{N})(\text{CN})_4(\text{MeOH})_{0.25}(\text{MeCN})_{0.75}]$  (4) を合成した。組成については、熱重量分析と元素分析により決定した。それぞれの粉末試料について温度可変の粉末 X 線回折測定を行ったところ、アセトニトリルの割合が大きくなるにつれて (200) 面由来の回折ピークのシフトが小さくなっていくことが分かった。特に、4 は温度変化によりほとんど a, b 軸の構造変化を示さずジグザグシートの面積が変わらないことが分かった。以上により、溶媒の固溶化によって、ジグザグシートの収縮と膨張が相補的に働いた結果、面内方向の膨張率ゼロを達成し、二次元シートの面積が変わらない二次元配位高分子の開発に成功した。

さらに、合成溶媒としてクロロホルムを用いるとナノ粒子が得られることが分かった。SEM 測定から、水・メタノール混合溶媒中で得られた粉末試料は約  $50 \mu\text{m}$  の微結晶だったのに対し、クロロホルム中で得られ遠心分離により単離したナノ粒子サイズは約  $100 \text{nm}$  であった。

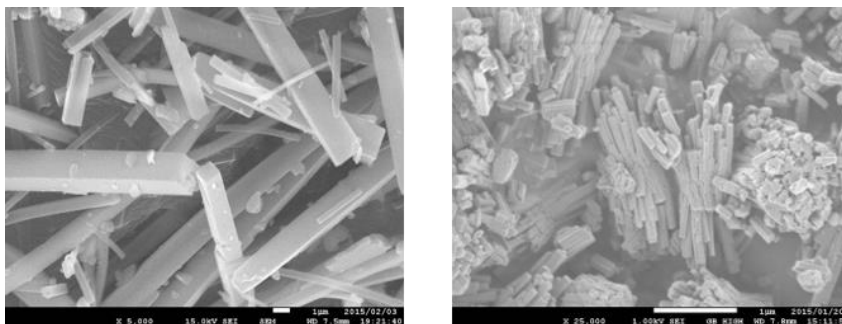


図5. バルクサンプル (左) とナノ粒子 (右) の SEM 像

これは、クロロホルムを使うことで溶液拡散が迅速に起こり、核生成が早く結晶成長が抑えられたためであると考えられる。得られたナノ粒子は粉末 X 線回折測定から全く同じ骨格をもつことが分かった。近年、配位高分子のナノ粒子化により通常の粉末試料では示しえない動的挙動を示す例が報告されている。今回得られたナノ粒子においても異なる異方的熱膨張挙動を示すことが期待され、現在、シンクロトロンにおける粉末 X 線回折測定を行うことでその構造変化について検討しているところである。