

(様式第 5 号)

異方的な熱膨張を示す柔軟な配位高分子の粉末 X 線回折測定および構造決定

Powder X-ray Diffraction Measurement and Determination the Structure of Flexible Coordination Polymers showing Anisotropic Thermal Expansion

芳野 遼・Le Ouay Benjamin
Haruka Yoshino, Benjamin Le Ouay

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 LeBail 解析を通して、磁気双安定性を有する二次元型配位高分子 $[\text{Fe}(\text{3-ROpy})_2]_2[\text{Pd}(\text{CN})_4]$ (**1**; Fig.1) のスピン転移を駆動力とする異方的な熱膨張の起源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、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、**1** のスピン状態が高スピン (300 K) から低スピン (100 K) に変化した際、シート間 (001) が拡張することを確認した。これはスピン転移を駆動力とする異方的な熱膨張が起きていることを示唆しており、非常に珍しい現象である。

(English)

In this work, we aimed to determine the detailed structural information of a novel magnetically-bistable coordination polymer $[\text{Fe}(\text{3-ROpy})_2]_2[\text{Pd}(\text{CN})_4]$ (**1**; Fig.1) with spin transition. PXRD patterns of **1** revealed that the structural conversion with temperature was in good agreement with the result of spin state changes. Additionally, we achieved to evaluate the negative thermal expansion (NTE) of **1** via Le Bail analysis from the resultant patterns obtained in this measurement. These results suggest that the NTE strongly depends on the spin crossover of the Fe ions in **1**.

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、磁気特性を示す Fe^{2+} を CP の骨格内に導入することで、柔軟な骨格を有する新規の二次元シート型 CP $[\text{Fe}(\text{3-ROpy})_2]_2[\text{Pd}(\text{CN})_4]$ (**1**; Fig.1) を合成に成功している。この化合物はスピン状態が高スピン (300 K) から低スピン (100 K) に変化した際、シート間 (001) が拡張することが示唆されたが、100 K の単結晶は結晶性が低く、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詳細な構造情報が取得できていなかった。そこで本申請課題では、放射光を用いた粉末 X 線回折測定および Le Bail, 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、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。

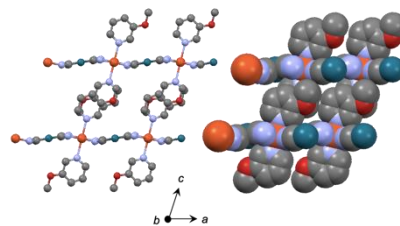


Fig. 1. **1** の結晶構造

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 100-400K の範囲で行い、露光 100 second で行った。X 線波長は SRM 640e を用いて較正し、 $\lambda = 1.08\text{\AA}$ 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ncrossオーバー現象 (Spin-crossover; SCO) を示すため、スピン状態変化が観測された温度領域で異方的な構造変化が観測されるかという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 PXRD パターンより、**1** はこの温度において HS 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、シート間に対応する (001) が冷却過程では低角度、昇温過程では高角度にシフトした (**1**; Fig.2)。通常、SCO では LS で骨格の収縮 HS で膨張が起きるため、**1** は特異な構造変化を示すことが明らかになった。また、面内に対応する (1-10) は冷却過程で収縮するため、スピン転移が起きる領域ではゼロ熱膨張を示す可能性も示唆された。

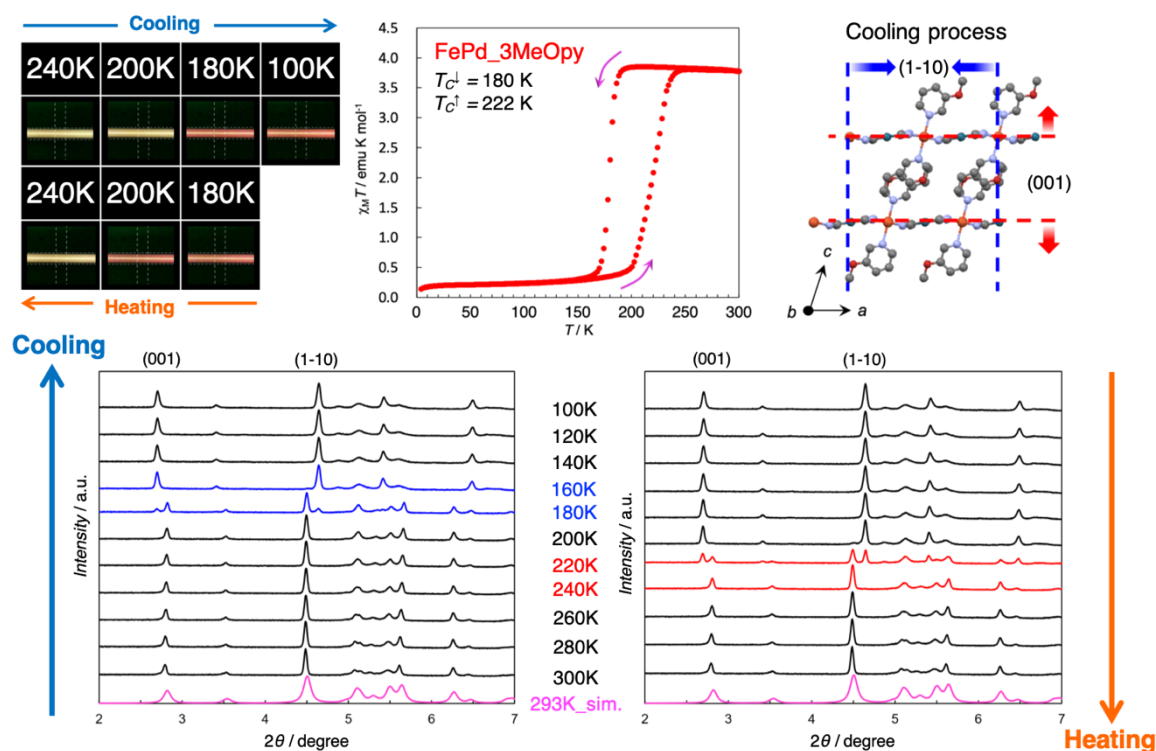


Fig. 2. **1** の磁性と構造変化の相関

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** のスピン転移を駆動力とする異方的な熱膨張を観測することには成功したが、現状では構造解析までは至っていない。今後は Rietveld 解析を行い、磁性と熱膨張に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: 2022年 3月)