

平成 30 年 5 月 21 日現在

機関番号：17401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K17833

研究課題名(和文)ホフマン型配位高分子のナノシート材料への新展開

研究課題名(英文)Development of coordination nanosheets of hofmann-type coordination polymers

研究代表者

大谷 亮 (ohtani, ryo)

熊本大学・大学院先端科学研究部(理)・助教

研究者番号：30733729

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文): 金属イオンを有機配位子によって架橋された無限構造を有する二次元配位高分子は、柔軟な配位結合に基づく構造変化やゲスト応答性を示すため、ナノシート化などによる機能性デバイス作成の有用な候補である。本研究では、5種類の異なる錯体配位子を用いてジグザグ構造の二次元配位高分子を合成し、温度依存単結晶X線構造解析により熱膨張挙動について検討を行った。錯体配位子の構造を反映して、温度上昇に伴ったシートの収縮、膨張、あるいはシートの構造変化を伴わない異方的な面内ゼロ熱膨張挙動を示した。詳細な検討から、シートを構築する配位構造ひずみにより熱膨張挙動が支配されていることが明らかになった。

研究成果の概要(英文): Two-dimensional coordination polymers incorporating infinite structures in which metal ions are linked by organic ligands show unique structural properties based on the flexible coordination bond and guest responsiveness, and they are good candidates for nanosheet materials producing next generation functional devices. In this study, we have synthesized five two-dimensional coordination polymers with zigzag layer structures consisting of five kinds of different metal complex ligands, and investigated their thermal expansion behavior by temperature dependent single crystal X-ray structural analysis. They showed anisotropic thermal expansion behavior including in-plane positive and negative behavior associated with expansion and shrinkage of layers, respectively, and zero behavior without structural changes. From the detailed analyses, we revealed that their behavior are predominated by structural distortion of nodes in the coordination networks.

研究分野：錯体化学、配位高分子

キーワード：配位高分子 熱膨張 二次元 シアノ架橋

### 1. 研究開始当初の背景

近年、グラフェンや遷移金属カルコゲナイドのような原子サイズの厚みをもつ単層二次元物質が注目を集めている。量子サイズ効果など、層が積層しているバルク化合物とは異なる電子状態および物性が発現するため、次世代の光学材料、電子材料として期待されている。一方で、金属イオンと有機配位子が配位結合を介して組み上がる配位高分子においても、レイヤー構造を持つ様々な二次元配位高分子が合成されてきた。二次元レイヤー内に規則的に配列した金属イオンの示す協同的な磁氣的挙動、あるいは有機配位子でレイヤー間を修飾し三次元骨格へと拡張することで生み出される空間機能などが多数報告されている。従来は、多数のレイヤーが積層したバルク結晶の吸着、磁気、光物性開拓が主であり、これまでに多彩な積層構造を持つ配位高分子の機能が見出されてきた。このような二次元配位高分子は、共有結合より弱く柔軟な配位結合により構築されているため、その積層数により異なる構造、物性が発現することが期待される。特に、単層の配位高分子ナノシートを合成することで二次元レイヤー内の構造柔軟性に基づく特有の構造、物性が発現し、積層状態では示し得ないレイヤー本来の機能を引き出すことができる。これまで、トップダウンおよびボトムアップ的に配位高分子ナノシートを合成した報告例は数例にとどまり、二次元配位高分子を用いたナノシートの剥離手法開発、その物性に関する研究例は極めて少なかった。

本研究では、二次元配位高分子としてホフマン型配位高分子に着目した。ホフマン型配位高分子は、遷移金属イオン間をシアノ基で架橋した構造を有する二次元配位高分子であり、磁性、誘電特性を示す機能性材料である。その基本組成は、 $[M-N\equiv C-M']$  ( $M =$  各種遷移金属イオン、 $M' = Ni, Pd, Pt, MnN$ ) で表され、 $M'$  が不飽和部位として機能する。これまでに、六配位八面体構造を持つ  $Fe^{II}$  イオンのスピントロニクスオーバー現象やピラジンなどの架橋配位子を用いた三次元細孔型配位高分子が主に研究され、磁性と吸着の協同的な複合機能を示す材料として活発に研究されてきた。その中で、ホフマン型構造は、シアノ基という極めて単純な配位子と金属イオンからなる構造を有するため、全く新しい単層物質群となり得るのではないかと着想し、研究をスタートした。

### 2. 研究の目的

当初はシアノ架橋二次元配位高分子のナノシート化を目的とし研究をスタートしたが、研究を進めていくうちに、そもそも二次元配位高分子結晶の熱膨張などの機械的特性の知見がほとんど報告されていないことが分かった。これは、これまでの配位高分子研究の軸が細孔機能有する三次元化合物であり、二次元物質としての配位高分子が着

目されてこなかったため、その基礎特性の検討が行われてこなかったためであると考えられる。一方で、ナノシートなどのナノ材料においては、バルク粒子では問題にならない熱膨張によるわずかな構造変化がデバイスの安定性に大きく関わると考えられ、その知見を得ることは重要であると考えた。そこで、ナノシート化後の機械的特性検討も踏まえて、まず得られたシアノ架橋ネットワーク構造をもつ二次元配位高分子単結晶の機械的特性、特に熱膨張挙動の解明と構造ダイナミクスを支配する構造因子の特定を目的とすることにした。

### 3. 研究の方法

[1]  $[Mn(salen)]Cl$  錯体と  $[PPh_4]_2[MnN(CN)_4]$ 、 $K_2Pt(CN)_4$ 、 $K_2Pt_2(CN)_4$  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),  $Pt_2$  (5)) の単結晶および粉末試料を合成した。それぞれの温度可変単結晶 X 線回折測定により熱膨張挙動の検討を行った。

[2] また、4 と 5 の粉末試料に対し、紫外-可視反射スペクトル測定を行った。

### 4. 研究成果

[1] 単結晶構造解析により、得られた二次元配位高分子は、 $[Mn(salen)]^+$  ユニットのアクシアル位に  $[M(CN)_4]^{2-}$  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 Table 1 に載せる。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。

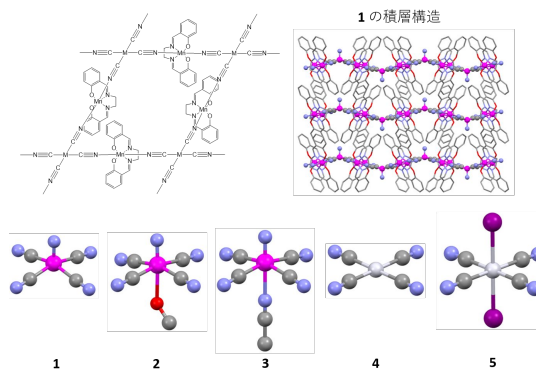


図 1. 1-5 の結晶構造

Table 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現れていることが明らかとなった。

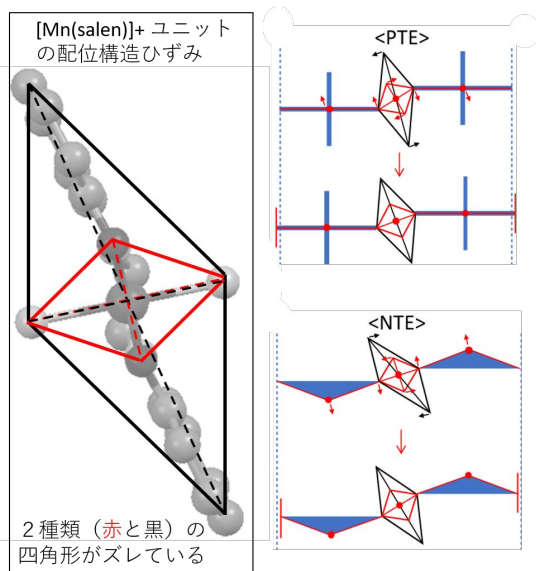


図2.  $[\text{Mn}(\text{salen})]^+$  ユニットの“配位構造ひずみ”と熱応答性

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。また、2と3が正・負が逆転した熱膨張を示すことに着目し、負の熱膨張を示す  $\text{MnN}(\text{MeOH})$  ユニットと

正の熱膨張を示す  $\text{MnN}(\text{MeCN})$  ユニットを一つのシートで固溶化した粉末試料を合成し温度可変粉末X線回折測定を行ったところ、面内の構造変化が打ち消しあった巨視的なゼロ熱膨張を示す固溶体の合成に成功した。以上の結果から、

構造ひずみの熱応答性そのものを制限する。

方向の異なる構造ひずみの数を調節することで膨張と収縮を組み合わせる。

という二次元配位高分子のゼロ熱膨張率のための二種類の設計指針を得ることに成功した(図3)。

以上の結果は、酸化物のようなシンプルな無機化合物よりも複雑な構造を有する配位高分子の構造ダイナミクスを制御するために、骨格内の“構造ひずみ”に着目することで、機能設計が可能となることを示している。

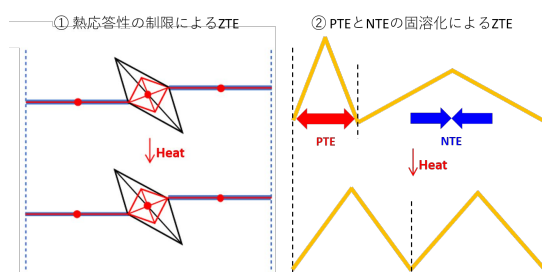


図3. 二次元ゼロ熱膨張のための設計指針

[2] また、試料の色に着目すると、4が茶色だったのに対し、5が緑色であったことから構造と電子状態の相関について検討したところ、5では面外方向に一次元の I-Pt-I 鎖が形成していることが分かった。類似の一次元鎖錯体としては、MX や MMX 型の混合原子価錯体が活発に研究されているが、XMx 型の構造体は今までに報告例はない。これは、I-Pt-I ユニット間の反発により一次元鎖構造を取りにくいためであると考えられる。今回、二次元配位高分子の積層構造を利用し、I-Pt-I ユニットを集積化することで、一次元 I-Pt-I 鎖を得ることに成功した。UV-vis スペクトル測定およびモデル構造を用いた DFT 計算から、600 nm 付近に一次元鎖内のヨウ素間相互作用による新しい吸収を示すことが明らかとなった。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 8 件)

R. Ohtani, T. Tokita, T. Takaya, K. Iwata, M. Kinoshita, N. Matsumori, M. Nakamura, L. F. Lindoy, S. Hayami

“The impact of metal complex lipids on viscosity and curvature of hybrid liposomes”

*Chem. Commun.* **2017**, 53, 13249-13252 査読有 10.1039/C7CC07944C

Y. Sekimoto, R. Ohtani, M. Nakamura, L. F. Lindoy, S. Hayami  
“Tuneable pressure effects in graphene oxide layers”  
*Sci. Rep.* **2017**, 7, 12159 査読有  
10.1038/s41598-017-12444-x

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 査読有  
10.1021/acs.inorgchem.7b00282

M. Nakaya, R. Ohtani, K. Sugimoto, M. Nakamura, L. F. Lindoy, S. Hayami  
“Molecular assemblies of metal complexes via base pairing of nucleic acids in the crystalline state”  
*Chem. Eur. J.* **2017**, 23, 7232-7237 査読有  
10.1002/chem.201700593

R. Ohtani, Y. Kitamura, Y. Hijikata, M. Nakamura, L. F. Lindoy, S. Hayami  
“Modulation of redox potentials utilizing the flexible coordination sphere of a penta-coordinate complex in the solid states”  
*Dalton Trans.* **2017**, 46, 3749-3754 査読有  
10.1039/c7dt00233e

R. Ohtani, S. Hayami  
“Guest-dependent spin-transition behavior of porous coordination polymers”  
*Chem. Eur. J.* **2017**, 23, 2236-2248 査読有  
10.1002/chem.201601880

H. Ohmagari, R. Ohtani, M. Nakaya, M. Ohba, M. Nakamura, L. F. Lindoy, S. Hayami  
“Water-dependent charge-transfer-induced spin transition of a prussian blue analog”  
*Dalton Trans.* **2016**, 45, 16784-16788 査読有  
10.1039/C6DT03474H

R. Ohtani, S. Egawa, M. Nakaya, H. Ohmagari, M. Nakamura, L. F. Lindoy, S. Hayami  
“Metal dilution effects on the reverse spin transition in mixed-crystals of type  $[\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x(\text{C}_{16}\text{-terpy})_2](\text{BF}_4)_2$  ( $x = 0.1-0.7$ )”  
*Inorg. Chem.* **2016**, 55, 3332-3337 査読有  
10.1021/acs.inorgchem.5b02582

〔学会発表〕(計 6 件)

R. Ohtani, S. Hayami  
“Tunable thermal expansions of 2D coordination polymers via relaxation of double distortions in nodes” 2018/3/20 日本化学会第 98 回春季年会 (日本大学・千葉)

R. Ohtani, R. Yamamoto, S. Hayami  
“Modulation of redox potentials of  $[\text{Mn}(\text{N}(\text{CN})_4)_2]^{2-}$  in the solid states” 2017/7/27 6th Asian Conference on Coordination Chemistry (ACCC5) (Melbourne, Australia)

R. Ohtani, S. Hayami  
“Anisotropic thermal expansions arising from the decrease of local distortions in two dimensional coordination polymers” 2017/3/18 日本化学会第 97 回春季年会 (慶應大学・神奈川)

R. Ohtani, Y. Kitamura, R. Yamamoto, S. Hayami  
“Structural Dynamics of Guest-Modified 2D Cyano-Bridged Frameworks” 2016/7/15 The 8th International Symposium on Nano and Supramolecular Chemistry (Brisbane, Australia)

R. Ohtani, Y. Kitamura, S. Hayami  
“Guest dependent anisotropic thermal expansions in 2D cyano-network coordination polymers” 2016/3/25 日本化学会第 96 回春季年会 (同志社大学・京都)

R. Ohtani, Y. Kitamura, Y. Sekimoto, M. Nakamura, S. Hayami  
“Anisotropic thermal expansions in two dimensional cyano network coordination polymers” 2015/9/23 第 65 回錯体化学討論会 (奈良女子大学・奈良)

〔図書〕(計 1 件)

R. Ohtani, S. Kitagawa  
“Porous Coordination Polymers/Metal-Organic Frameworks” Chapter 7 (pp. 141-164) Vol.4, Handbook of Solid State Chemistry (Ed. R. Dronskowski, S. Kikkawa, S. and A. Stein, Wiley 2017)

〔その他〕

ホームページ等  
<http://www.sci.kumamoto-u.ac.jp/~hayami/index.html>

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

大谷 亮 (OHTANI, Ryo)  
熊本大学・大学院先端科学研究部・助教  
研究者番号：30733729

### (2)連携研究者

速水 真也 (HAYAMI, Shinya)  
熊本大学・大学院先端科学研究部・教授  
研究者番号：30321912