

長鎖アルキルを有する層状配位高分子の構築と結晶形状変化

(奈良先端大先端科技¹・筑波大学数理物質²・ポールサバティエ大学³) ○青山 翔太¹・尾本 賢一郎¹・Tomasz Galica²・西堀 英治²・Gwénaél Rapenne^{1,3}

Construction and Crystal Shape Change of Layered Coordination Polymer with Long Alkyl Chains (¹Graduate School of Science and Technology, Nara Institute of Science and Technology, ²Faculty of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba, ³University of Toulouse)

○Shota Aoyama,¹ Kenichiro Omoto,¹ Tomasz Galica,² Eiji Nishibori,² Gwénaél Rapenne^{1,3}

As a platform to convert molecular motion into macro-scale motion, crystals composed of a well-defined assembly of multiple molecules have attracted high attention. Herein, we report construction and thermally driven polymorphic transition of single crystals of a layered coordination polymer **ZnC16** associated with macroscopic crystal elongation/shrinking. Microscopic observation and thermal analyses revealed that single crystals of **ZnC16** exhibit crystal-crystal thermal phase transition at around 150 °C associated with macroscopic elongation/shrinking in the [001] direction. Single crystal X-ray analyses revealed that alkyl chains in the lower temperature phase are tightly packed in *all-trans* configuration, whereas those in the higher temperature phase are significantly disordered. Such a significant difference in the thermal fluctuation of alkyl chains suggest thermal increase/decrease of the occupied volume of alkyl chains induce elongation/contraction interlayer distance, thus realizing thermal phase transition associated with macroscopic shape change of crystals.

Keywords : Coordination Polymer; Soft Crystal; Mechanical Crystal; Supramolecule; Phase Transition

分子の動きを巨視的な動きに変換することは、分子機械材料の開発において挑戦的な課題である。このような運動系の開発には、分子の動きを協同的かつ特定方向へと増幅させる機構が必要であり、分子の規則集積体である結晶材料が注目されている。本研究では、長鎖アルキルを有する層状配位高分子 **ZnC16** を構築し、その単結晶が温度昇降に伴い結晶外形の顕著な変化を伴う多形転移を示すことを見出した。

長鎖アルキルを有するイソフタル酸 **H₂C16** と Zn(OAc)₂·2H₂O を、MeOH 中 60 °C で数日間加熱したところ、層状配位高分子 **ZnC16** を単結晶として得た。顕微鏡観察および熱分析から、**ZnC16** の単結晶は 150 °C 付近を境に結晶外形の[001]方向への伸長・収縮を伴う結晶間相転移を示すことが確認された。**ZnC16** の低温・高温相の構造を、X線回折を用いて比較したところ、低温相では層間のアルキル鎖は *all-trans* 型の配座で密に充填している一方、高温相ではアルキル鎖が顕著にディスオーダーするとともに層間の距離が増大していることが確認された。以上の結果は、熱揺らぎによるアルキル鎖の占有体積の増減が、**ZnC16** の相転移とそれに伴う結晶形状変化を駆動していることを示唆する。

