

動的な構造特性に基づく応答性シアノ金属錯体ハイブリッドの合成開拓

(九大院理) ○大谷 亮

Responsive cyanide-based organic-inorganic hybrids composed of dynamic structures
(Department of Chemistry, Faculty of Science, Kyushu University) ○Ryo Ohtani

We have investigated cyanide-based metal complexes, which were synthesized by combining $[M(CN)_4]^{2-}$ ($M = Pt, Pd, Ni$) or $[MN(CN)_4]^{2-}$ ($M = Mn, Cr, Re$) with metal complex cations, metal ions, and organic cations, by focusing on their dynamic structures such as thermal expansion, polarity and phase transition. In this presentation, we will introduce the design guidelines and the structural and functional properties that cannot be approached by conventional cyanide-based metal complexes.

Keywords : Cyanide; Organic-Inorganic Hybrid; Coordination Polymer

プルシアンブルーを原点とするシアノ金属錯体は、世界中で今なお研究されている錯体系固体物質群である。短いシアノ基が架橋配位子として働くことで規則的な骨格構造を構築し、光・磁気・電子・構造機能を示す固体材料を得ることができる。その骨格構造はシアノ系金属錯体アニオンユニットと金属イオン種の選択と組み合わせにより設計可能であり、これまでに様々な化合物が合成され機能性が探索されてきた。我々のグループでは、四配位型の $[M(CN)_4]^{2-}$ ($M = Pt, Pd, Ni$) や五配位型の $[MN(CN)_4]^{2-}$ ($M = Mn, Cr, Re$) を用いて、金属錯体カチオン、金属イオン、有機カチオンを組み合わせることで得られるシアノ金属錯体の構造柔軟性に着目し、特異な熱膨張挙動や相転移など、独特の構造特性をもつ新物質開拓を進めてきた。本発表では、その設計指針と従来のシアノ金属錯体では示しえない構造・機能特性について紹介する。

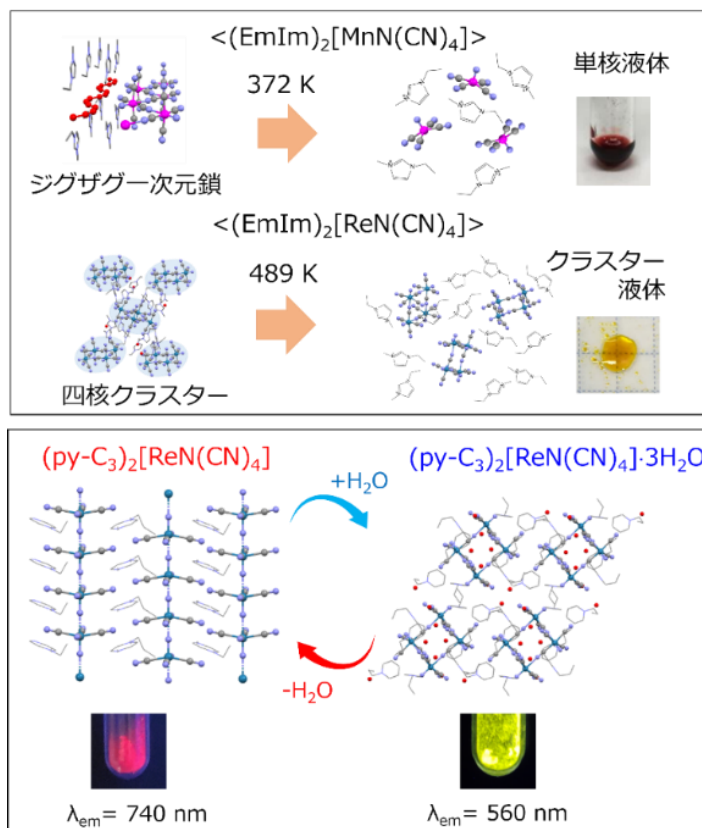
$[MN(CN)_4]^{2-}$ ($M = Mn, Cr, Re$) 分子は配位ドナー部位と配位アクセプター部位を併せ持つことで、金属イオンや錯体カチオンを用いなくても $[MN(CN)_4]^{2-}$ 分子の自己連結でシアノ架橋構造といった配位高分子に類似した集積構造を構築可能であることを見出した。これに基づき、種々の有機カチオンと組み合わせることで、全く新しいタイプの刺激応答性シアノ金属錯体ハイブリッドを合成してきた。

例えば、代表的なイオン液体系有機カチオンであるエチルメチルイミダゾリウム ($EmIm^+$) を用いると、 $(EmIm)_2[MnN(CN)_4]$ はシアノ架橋一次元鎖であり 372 K で単核錯体への変化を伴う融解挙動を示した(次頁図上)。一方で、 $(EmIm)_2[ReN(CN)_4]$ はシアノ架橋の四核クラスター錯体を形成し、489 K でクラスター骨格を保ったまま融解した(次頁図上)。これらの結果は、金属錯体の中心金属イオン種の違いのみを反映し、集積構造と相転移挙動が大きく変化することを示している。また、金属錯体クラスター液体とも呼べる $(EmIm)_2[ReN(CN)_4]$ は、液体状態でありながらも高い発光機能特性を示し、シアノ金属錯体による高機能性ソフトマテリアルとしての可能性を示唆している。

さらに、有機カチオンとしてプロピルピリジニウム (PyC3^+) を用いたところ、 $(\text{PyC3})_2[\text{ReN}(\text{CN})_4]$ は、シアノ架橋ではなくニトリド架橋の一次元鎖構造を形成し、約 740 nm での近赤外発光を示した (右図下)。これに、水蒸気を曝したところ、560 nm での発光を示すシアノ架橋の四核クラスター構造へと変化した。この構造変化は、固体中での分子イオンの再配列やシアノ架橋の開裂・形成といった非常に大きな動きを伴うものであるにもかかわらず可逆的であり、合成されたシアノ金属錯体ハイブリッドの特殊な構造特性を示している。すなわち、化学的な刺激に応答して、錯体分子の再配列を伴う非常に大きな構造変化を示す発光スイッチング固体材料が得られた。

以上のように、有機カチオンと組み合わせることで、シアノ架橋だけではなくニトリド架橋という新しい形態を構築することができるとともに、より動的な構造特性を引き出すことができることが明らかとなった。現在、さらに合成開発を進めることで、極性変換やプロトン伝導性などを併せ持つ刺激応答性金属錯体ハイブリッドを開拓している。

動的な構造特性を示すシアノ金属錯体ハイブリッド



～熱膨張に関する論文～

- [1] *Inorg. Chem.* 2017, 56, 6225-6233.
- [2] *Inorg. Chem.* 2018, 57, 11588-11596.
- [3] *Inorg. Chem.* 2019, 58, 12739-12747.
- [4] *Angew. Chem. Int. Ed.* 2020, 59, 19254-19259.
- [5] *ChemNanoMat* 2021, 7, 534-538.
- [6] *Chem. Eur. J.* 2021, 27, 18135-18140.
- [7] *Inorg. Chem.* 2022, *in press*. 10.1021/acs.inorgchem.2c03780

～ハイブリッドに関する論文～

- [8] *Chem. Eur. J.* 2019, 25, 7521-7525.
- [9] *Chem. Commun.* 2020, 56, 7957-7960.
- [10] *Inorg. Chem.* 2022, 61, 15638-15644.