

異方的な熱膨張を示す新規シアノ架橋配位高分子の構造及び物性評価

(電機大院理工¹・電機大理工²) ○小管 亮太¹・小曾根 崇^{1,2}・足立 直也^{1,2}

Structural and property evaluation of cyano-bridged coordination polymers exhibiting anisotropic thermal expansion (¹Graduate school of Tokyo Denki University, ²Tokyo Denki University) ○Ryota Kosuge,¹ Takashi Kosone,^{1,2} Naoya Adachi,^{1,2}

Negative thermal expansion (NTE), in which lattice parameter increases with decreasing temperature for cyano-bridged coordination polymers was studied. We investigated the temperature dependence of lattice constants for one-dimensional structures $\text{Fe}(\text{XIm})_4[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ ($\text{X} = 1\text{-Isopropyl}, 1\text{-Allyl}, 1\text{-Benzyl}$) and two dimensional structures $\text{Fe}(\text{YIm})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ ($\text{Y} = 1\text{-H}, 1\text{-Methyl}, 1\text{-Vinyl}, 1\text{-Propyl}$) by using single X-ray and powder X-ray diffraction analysis at various temperature. In this study, we discussed the correlation between the crystal structure and NTE.

Keywords : Hofmann-like coordination polymer; Negative thermal expansion

シアノ架橋配位高分子では、温度減少とともに格子定数の増大する負の熱膨張現象 (Negative Thermal Expansion : NTE) が観測される。NTE が観測されるシアノ架橋配位高分子の代表的な例としてプルシアブルー類縁体があげられ¹⁾、その原因は温度の上昇によりシアノ基の振動が大きくなることが原因とされている²⁾。一方、シアノ架橋による二次元層状構造を有した Hofmann 型配位高分子においても NTE が確認されている。二次元層状構造における層間の分子間相互作用や二次元シートの歪みなどの観点から NTE と構造の相関関係の検討がなされている³⁾。本研究では、一次元構造を有する新規シアノ架橋配位高分子 $\text{Fe}(\text{XIm})_4[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ ($\text{X} = 1\text{-Isopropyl}, 1\text{-Allyl}, 1\text{-Benzyl}$) および二次元構造を有する $\text{Fe}(\text{YIm})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ ($\text{Y} = 1\text{-H}, 1\text{-Methyl}, 1\text{-Ethyl}, 1\text{-Vinyl}, 1\text{-Propyl}$) における格子定数変化の温度依存性について単結晶 X 線構造解析および粉末 X 線構造解析によって調べた。発表では、結晶構造と NTE の相関関係についての検討を報告する。

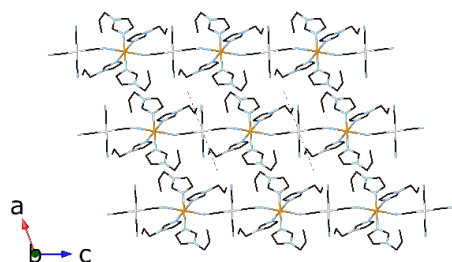


Fig.1 $\text{Fe}(\text{1-AllylIm})_4[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ の結晶構造

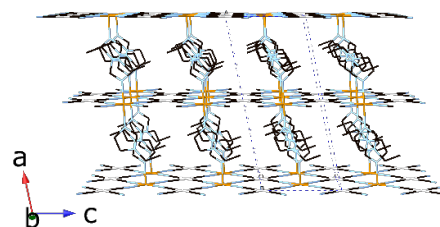


Fig.2 $\text{Fe}(\text{1-EthylIm})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ の結晶構造

1) Qilong Gao *et al* *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 9023-9028

2) Andrew L. Goodwin *et al* *Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys.* **2005**, 71, 140301

3) Ryo Ohtani *et al* *Inorg. Chem.* **2022**, 61, 21123-21130