

鉄イオンと柔軟な架橋配位子からなる配位高分子の相転移挙動

(京都大学¹・産業技術総合研究所²) ○小原 広太郎¹・伊豆 仁²・田部 博康¹・堀毛 悟史¹

Phase transition behavior of coordination polymers composed of iron ions and flexible ligands (¹Kyoto Univ., ²National Institute of Advanced Industrial Science and Technology) ○Kotaro Ohara¹, Hitoshi Izu², Hiroyasu Tabe¹, Satoshi Horike¹

Several Coordination Polymers (CPs) transform to a glassy state. Most of the CP glasses were composed of d^{10} metal ions such as Zn^{2+} and Cu^+ . In this study, we aimed to synthesize CP glasses composed of Fe^{2+} by using flexible ligand, 1,2-bis(4-pyridyl)ethane (bpe). We synthesized $[Fe^{II}(bpe)(3,5\text{-pyridinedicarboxylate})(ferrocene)_{0.5}]$ from ferrocene, 3,5-pyridinedicarboxylic acid, and bpe by a solvent-free reaction. The vitrification of crystalline CP was investigated. The crystallinity of the CP disappeared and it became amorphous. The structural analysis and thermal behavior measurements suggest that the amorphization is due to the flexibility of bpe.

Keywords: coordination polymer, metal-organic framework, vitrification, ferrocene, solvent-free synthesis

金属イオンと架橋性配位子からなる配位高分子 (Coordination Polymers, CPs) は結晶内に有する空孔を活用することで優れた吸着、分離能などを示す。CPsの一部は相転移しガラス化する¹⁾。CP ガラスの中心金属には Zn^{2+} や Cu^+ など d^{10} 金属イオンがよく用いられる²⁾。本研究では Fe^{2+} からなる CP ガラスの合成を目的とし、配位子の一つに 1,2-bis(4-pyridyl)ethane (bpe) を用いることで、構造に柔軟性を与えガラス化の発現をねらった。 Fe^{2+} と上記配位子を無溶媒条件下で加熱反応させ、得られた結晶の単結晶 X 線構造解析を行ったところ、ゲスト分子が細孔に捕捉された二次元構造 $[Fe^{II}(bpe)(3,5\text{-pyridinedicarboxylate})(ferrocene)_{0.5}]$ であった (Fig. 1)。また結晶のゲスト分子を取り除くことで非晶質化することが確認された。この非晶質化は bpe の柔軟性に起因しており、ガラス化を含む転移挙動を報告する。

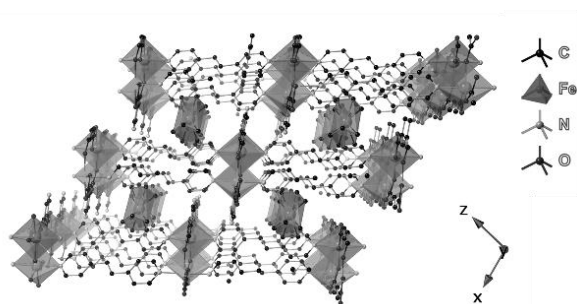


Fig. 1. Crystal structure of $[Fe^{II}(bpe)(3,5\text{-pyridinedicarboxylate})(ferrocene)_{0.5}]$.

1) T. D. Bennett, S. Horike, *Nature Reviews Materials*, **2018**, 3, 431-440.

2) S. Horike, S. S. Nagarkar, T. Ogawa, S. Kitagawa *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 59, 6652.