

## 一次元配位高分子 (EmIm)<sub>2</sub>[Mn(N)(CN)<sub>4</sub>] の融解現象

<sup>1</sup>熊本大院自然

○平岡知朗<sup>1</sup>, 大谷亮<sup>1</sup>, 速水真也<sup>1</sup>

### Melting phenomenon of one-dimensional coordination polymer

#### (EmIm)<sub>2</sub>[Mn(N)(CN)<sub>4</sub>]

○Tomoaki Hiraoka<sup>1</sup>, Ryo Ohtani<sup>1</sup>, Shinya Hayami<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Graduate School of Science and Technology, Kumamoto University, Japan

**【Abstract】** Coordination polymers (CPs) have attracted much attentions as functional crystalline materials. While, ionic liquids (ILs) incorporating metal complex molecules have been recently developed because of their excellent performance derived from metal complex functions. Materials that show the reversible transformation between CPs and ILs will lead to unique dynamic properties, however, the reports about such reversible transformation between CPs and ILs by external stimuli are still limited. In this study, we synthesized (EmIm)<sub>2</sub>[Mn(N)(CN)<sub>4</sub>] by mixing (PPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Mn(N)(CN)<sub>4</sub>] and EmImNTf<sub>2</sub> at a ratio of 1:2. This compound is a cyano-bridged one dimensional coordination polymer (1D-CP) that incorporates lattice waters. These water molecules are removed around 332K. Moreover, we revealed that this compound transformed to IL by heating up to 372K and returns to the 1D-CP by cooling under water vapor.

**【序】** 配位高分子は金属イオンと架橋配位子からなる無機有機複合材料であり、構造の多様性及び固体状態で極めて安定なことから、その特徴を生かした機能性物質群として活発に研究されている。一方でイオン液体は、高い熱的安定性、電気化学的安定性などの特徴を持つ第3の液体として注目されており、特に金属錯体系のイオン液体は、イオン液体としての特性と金属錯体由来の優れた機能性を併せ持つ新しい機能性材料である。この異なる化学的性質を持つ配位高分子とイオン液体を可逆的に相互変換することが出来れば、材料としての成型性だけではなく、よりダイナミックな機能創出につながることを期待できる。しかし、一般的に金属錯体分子は分子サイズが大きく、電荷的相互作用が強いために結晶化してしまうという問題点がある。そのため今までに外部刺激に応答して相互変換が行われた例はほとんど報告されていない。そこで我々は、[Mn(N)(CN)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>錯体(**Fig. 1**)に着目した。この錯体は5配位構造であり、オープンメタルサイトを持つことで配位高分子を形成することが知られており、触媒能についても研究が盛んに行われている。当研究室では、[Mn(N)(CN)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>錯体を用いて新規配位高分子を合成し、外部刺激での相互変換を検討した。



**Fig. 1.** [Mn(N)(CN)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>

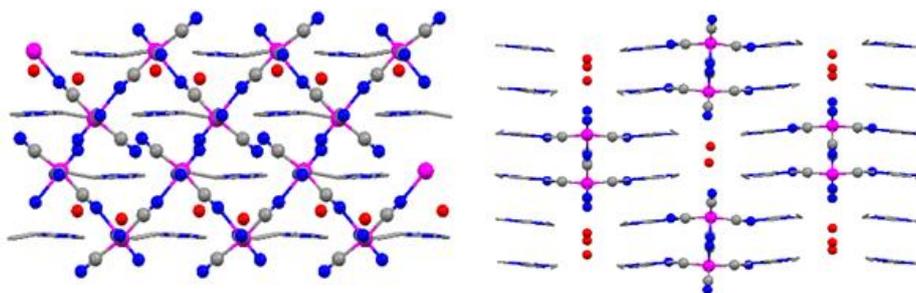
#### 【実験方法】

(PPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Mn(N)(CN)<sub>4</sub>]と EmIm(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N (EmIm = 1-Ethyl-3-methylimidazolium)を 1:2 のモル比で混合し、水層から抽出することにより単結晶として(EmIm)<sub>2</sub>[Mn(N)(CN)<sub>4</sub>]

·1.5H<sub>2</sub>O を得た。この単結晶を用いて、X 線構造解析および DSC 測定を行った。

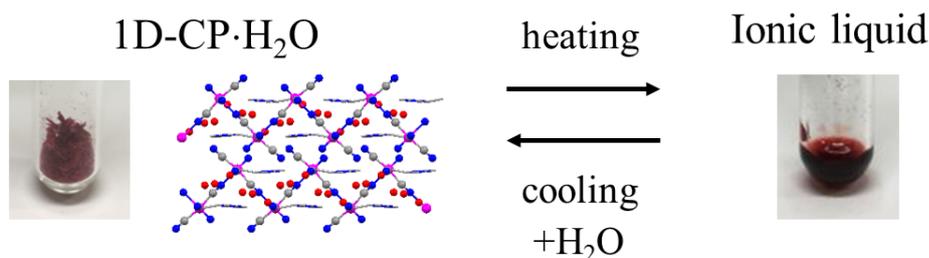
### 【結果・考察】

単結晶構造解析より、室温ではシアノ基が架橋した一次元配位高分子であることが明らかになった(**Fig. 2.**)。これは、[Mn(N)(CN)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>錯体の持つオープンメタルサイトに 4 つのシアノ基のうち 1 つが配位することでジグザグ型の一次元鎖を形成していると考えられる。さらに、この[Mn(N)(CN)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>錯体の一次元鎖の間には EmIm<sup>+</sup>と水分子が存在していることが分かった。



**Fig. 2.** Crystal structure and packing of (EmIm)<sub>2</sub>[Mn(N)(CN)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>·1.5H<sub>2</sub>O

次にこの単結晶の DSC 測定を行ったところ、2 つのピークが観測され、372K のピークは融解ピークであった。しかし、融解後に水分子が存在しない状況で冷却を行うと元の固体状態、つまり一次元配位高分子には戻らないことが分かった。そこで、このイオン液体に水分子を吸わせることで固体に戻るのか検討を行ったところ、水分子存在下では固体状態に戻ることが確認できたことから、この一次元配位高分子は加熱を行うことによりイオン液体化し、水分子存在下で冷却を行うことにより再び一次元配位高分子に戻る固体-液体転移を示すことが明らかとなった。当日の発表では、この化合物の融解現象および固体液体転移について詳細に述べる。



**Fig. 3.** photo of a reversible solid-liquid transition by heating and cooling

### 【参考文献】

- [1] R. Ohtani, S. Hayami *et al.*, *Inorg. Chem.* 2017, 56, 6225-6233.
- [2] W. Zhang, Y. Song, *et al.*, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 5332.
- [3] A. Mudring, *et al.*, *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 5338-5345
- [4] M. Kato, *et al.*, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 3400-3406

分子科学討論会の講演要旨は、この書式に上書きして作成し、5Mb 以下の PDF 形式の電子ファイルとして提出してください。

1. 原稿の分量はA4判2ページとする。
2. マージンは上下左右ともに25 mmとする。
3. ページ番号は付さないこと。
4. 1ページ目の左上に講演番号を記載すること。
5. 演題、所属、著者名は日本語と英語を併記すること。
6. 要旨は150語程度の英語で作成すること。
7. 図表の表記、図の脚注、表の表題は英語で示すこと。図にはカラーを使用してよい。
8. 参考文献は角括弧[ ]付きの番号で表記し、最後に【参考文献】リストを付ける。
9. フォーマットの詳細は下記のTable.1, 2を参照のこと。

**Table 1.** Font sizes to be used in the manuscript #, the title, the names of the authors, and *affiliations*.

	講演番号	演題(日)	所属・著者(日)	演題(英)	著者(英)	所属(英)
フォント	Helvetica	MS ゴシック	MS 明朝	Times New Roman		
サイズ	14	14	12	14	12	
スタイル	左寄せ	センタリング				
		太字		太字		イタリック

**Table 2.** Font sizes to be used in the abstract, the body text, references, figure captions, and table titles.

	Abstract	本文	文献	図の脚注 (英)	表の表題 (英)
フォント	Times New Roman	MS 明朝	Times New Roman / MS 明朝	Times New Roman	
サイズ	12		10		11
スタイル	両端揃え		左寄せ		

## 【方法 (実験・理論)】

## 【結果・考察】

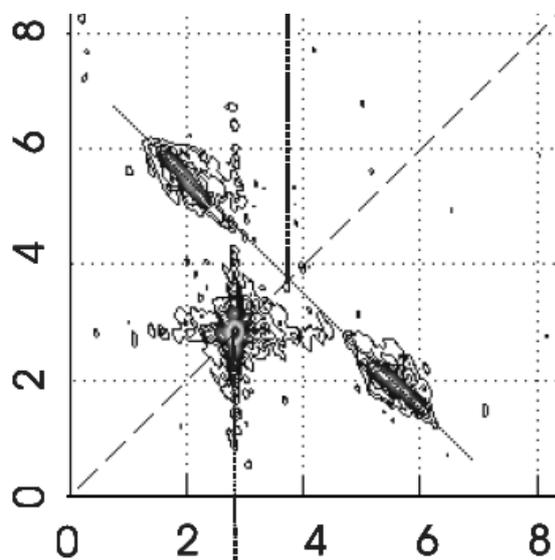


Fig. 1. Experimental Data.

## 【参考文献】

- [1] T R. Ohtani, S. Hayami *et al.*, *Inorg. Chem.* 2017, 56, 6225-6233.
- [2] H. Sendai and T. Fukuoka, "Theory of X parameter", (John Wiley, New York, 2018), pp. 12-24.
- [3] 福岡, 仙台, 兵庫, 第2回分子科学討論会, 1P001 (2008).
- [4]