

[M(CN)₄]²⁻ (M = Pd, Pt)ユニットを有する平面四配位鉄配位高分子の合成と層構造の解明

¹熊本大院自然, ²熊本大院先端
○松成大夢¹, 大谷 亮², 速水真也²

Development of square planar iron coordination polymers consisting of [M(CN)₄]²⁻ (M = Pd, Pt) units

○Hiromu Matsunari¹, Ryo Ohtani², Shinya Hayami²

^{1,2}Department of Chemistry, Graduate School of Science and Technology, Kumamoto Univ.

【Abstract】

Iron(II) ion is not expected to have Jahn-Teller distortion and therefore the report about synthesis and physical properties of square-planar iron(II) compounds is limited, though it has potentials leading to novel functions. Here, we synthesized two types of square planar type iron(II) coordination polymers FeM(CN)₄ (M = Pd, Pt) (1)', (2)' by thermal treatments to remove interlayer ligands for two types of cyano-bridged CPs Fe(L)[M(CN)₄] (L¹ = H₂O(1); L² = pyrazine(2)). We investigated the structural distortion of (1)' and (2)' by powder X-ray diffraction measurements. This analysis showed (1)' had bond-angle distorted square planar coordination in the phase-shifted stacking structure, while (2)' had anisotropy in the Fe-N bond lengths of square planar coordination with AA stacking structure (**Fig.1**). We investigated the correlation between structural distortion and physical properties in resultant 2D layers.

【序】平面四配位を強く好むヤーン・テラー活性な金属イオンや、結晶場の大きいd⁸配置をもった遷移金属イオンに対し、ヤーン・テラー不活性なFe²⁺は一般的に平面四配位を好まない。そのため、平面四配位鉄の報告は限られており、その知見は未だ数少ない。その一方で、これまでに報告のあった平面四配位鉄酸化物においては、平面四配位を安定化する電子配置や、構造特異的な層間相互作用の存在が明らかになっている。三次元性の強いその鉄酸化物は、高いネール温度や、圧力誘起相転移を示し、平面四配位鉄の可能性を示している。このように、これまでにない新たな機能を発現しうる平面四配位鉄の合成と電子構造解明は、機能性材料の開発において重要な課題であるといえる。そこで我々は、当研究室で精力的に研究されているFe²⁺などの金属イオンと平面四角形型錯体配位子からなる二次元ホフマン型シートに着目し、平面四配位鉄の実現を試みた。熱重量測定の結果から、いくつかのホフマン型配位高分子が配位子脱離後に安定相を有していることに着目し、層構造の異なる2種類のホフマン型配位高分子 [Fe(L)[M(CN)₄] (L¹ = H₂O(1); L² = pyrazine(2); M = Pd, Pt) を原料として、熱処理により層間の配位子を

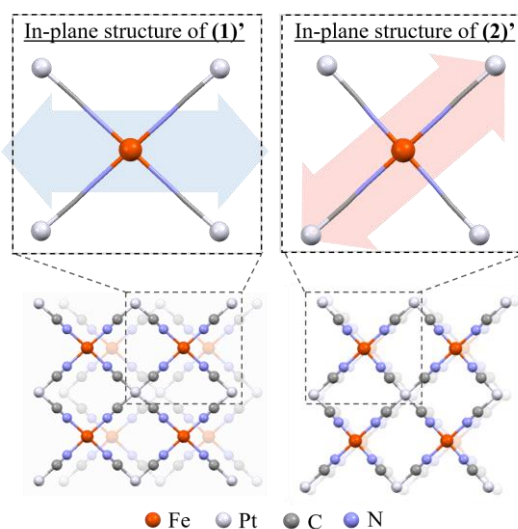


Fig. 1. In-plane structures of (1)' and (2)'.

取り除くことで、同じ組成の平面四配位鉄配位高分子 $\text{FeM}(\text{CN})_4$ を合成した。また、前駆体の層構造に由来した物性が発現することを期待し、ホフマンレイヤーの層構造制御を検討した。

【方法 (実験・理論)】 Ar 雰囲気下で $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ と $\text{K}_2[\text{M}(\text{CN})_4]$ を水溶液中で混合することで(1)を、そこに pyrazine を加えた溶液から(2)を合成した¹⁾。熱重量測定により明らかにした配位子の脱離温度で $\text{Fe}(\text{L})[\text{M}(\text{CN})_4]$ を加熱することで、同じ組成をもつ2種類の平面四配位鉄配位高分子 $\text{FeM}(\text{CN})_4$ (1)', (2)' を合成した。

【結果・考察】 走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて、加熱前後のパウダーサンプルを比較すると、ピラジン架橋錯体(2)では、骨格から配位子が取り除かれることで、シートが剥がれていくようなモルフォロジーの変化が観測された。加熱後のサンプルについて、粉末 X 線回折測定(PXRD)を行ったところ、得られた回折パターンより、異なる前駆体から合成された(1)', (2)'は、異なる層構造を有していることが分かった。更に、(1)'の回折パターンをもとにリートベルト解析を行ったところ、得られた結晶構造より、(1)'は結合角歪みのある平面四配位鉄ユニットを有しており、二次元レイヤーは各層がずれて積層していることが分かった(Fig.1)。一方で、(2)'のホフマンレイヤーは、PXRD と透過電子顕微鏡(TEM)の電子回折パターンから、(1)'とは対照的に鉄周りの結合距離が異なる平面四配位鉄ユニットをもち、二次元レイヤーは位相がずれることなく、積層していることが分かった(Fig.1)。また、HAADF-STEM 像の観察からは、(2)'の square net の存在も確認できた(Fig.2)。更に、(1)', (2)'の鉄周りの配位環境を明らかにするために、エックス線吸収スペクトルを測定したところ、その両方で、7115.5 eV 付近に平面四配位鉄の存在を示唆する shoulder-edge peak が観測された。また、(1)'においては、7110 eV 付近に 1s 軌道から 3d4p 混成軌道への電子遷移に帰属される pre-edge peak が強く現れた²⁾。これは、(1)'のもつ大きな結合角歪みに起因するものであると考えられる(Fig.3)。更に、得られたサンプルに対し、磁化測定を行った。得られた磁化率の値から、合成した平面四配位鉄錯体においては、大きな面内の歪みを伴った d_{xz}/d_{yz} 軌道の縮退の解消が平面四配位の安定化をもたらしていることが示唆された。このような大きな面内構造の歪み効果による安定化は、高い柔軟性を有する配位高分子ならではのものであると考えている。

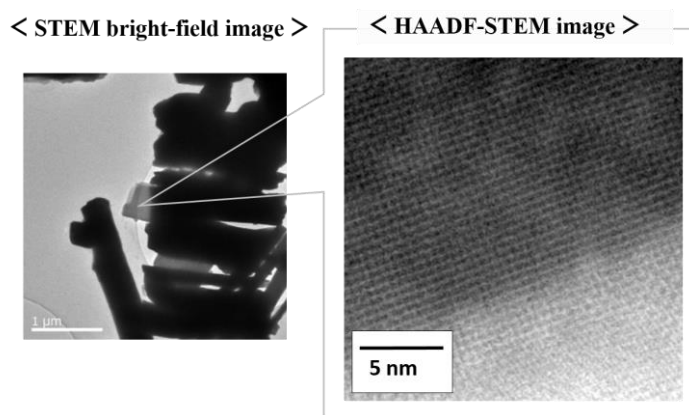


Fig. 2. The bright-field and HAADF image in STEM of (2)'.

(1)'の回折パターンをもとにリートベルト解析を行ったところ、得られた結晶構造より、(1)'は結合角歪みのある平面四配位鉄ユニットを有しており、二次元レイヤーは各層がずれて積層していることが分かった(Fig.1)。一方で、(2)'のホフマンレイヤーは、PXRD と透過電子顕微鏡(TEM)の電子回折パターンから、(1)'とは対照的に鉄周りの結合距離が異なる平面四配位鉄ユニットをもち、二次元レイヤーは位相がずれることなく、積層していることが分かった(Fig.1)。また、HAADF-STEM 像の観察からは、(2)'の square net の存在も確認できた(Fig.2)。更に、(1)', (2)'の鉄周りの配位環境を明らかにするために、エックス線吸収スペクトルを測定したところ、その両方で、7115.5 eV 付近に平面四配位鉄の存在を示唆する shoulder-edge peak が観測された。また、(1)'においては、7110 eV 付近に 1s 軌道から 3d4p 混成軌道への電子遷移に帰属される pre-edge peak が強く現れた²⁾。これは、(1)'のもつ大きな結合角歪みに起因するものであると考えられる(Fig.3)。更に、得られたサンプルに対し、磁化測定を行った。得られた磁化率の値から、合成した平面四配位鉄錯体においては、大きな面内の歪みを伴った d_{xz}/d_{yz} 軌道の縮退の解消が平面四配位の安定化をもたらしていることが示唆された。このような大きな面内構造の歪み効果による安定化は、高い柔軟性を有する配位高分子ならではのものであると考えている。

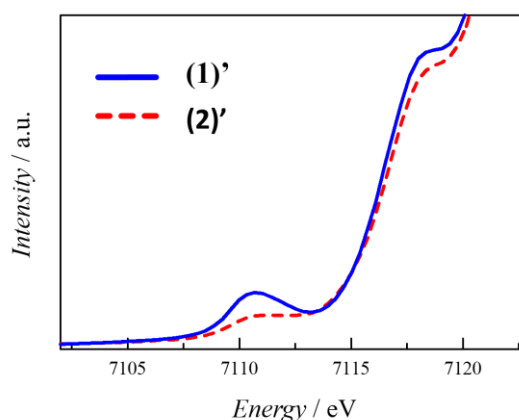


Fig. 3. Fe-K edge XANES spectra of (1)' and (2)'.

【参考文献】

[1] J. A. Real *et al*, *Inorg. Chem.*, **40**, 3838-3839 (2001).

[2] M. Nakamura *et al*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **88**, 410-418 (2015).