

研究成果報告書

所属機関	職名	氏名
阿南工業高等専門学校 創造技術工学科	助教	小曾根 崇

研究テーマ

構造相転移による「吸蔵・放出」を可能とする「新奇水素吸蔵配位高分子」開発

研究報告

1. 研究の背景と目的

金属錯体の持つ外場誘起相転移機能によって水素分子の安定かつ省エネルギーな「吸蔵・放出」プロセスを可能とする「新奇水素吸蔵配位高分子」開発を行ってきた。多孔性配位高分子において、構造相転移による多孔構造を劇的に変化させることで、「分子を捕まえやすくする」「分子を放出しやすくする」二つの状態を任意でスイッチングできる材料を目指す。そのために本研究では、外場誘起スピン相転移 (SCO) を起こす鉄系多孔性配位高分子の開発を行った。SCOに伴い、格子体積あたり10～15 %程度の拡張・収縮を起こす構造相転移は、本研究対象として有望である。

2. 研究成果および考察

初めに二次元系シート構造の層間にゲスト分子を包摂できる化合物の開発に着手した。その結果、新規包摂化合物 $\{\text{Fe}(\text{nic-Bt})_2[\text{Ag}(\text{CN})_2]_2\} \cdot 0.5\text{nic-Bt}$ (**1**) (nic-Bt = ニコチン酸ブチル) の合成に成功した (図1)。この化合物はゲスト分子とホストフレーム部位の Ag(I) の間に強い相互作用を持っており、Ag は疑似的に三配位構造をとっている。この化合物の磁気特性、ゲスト脱着特性について現在検討している。

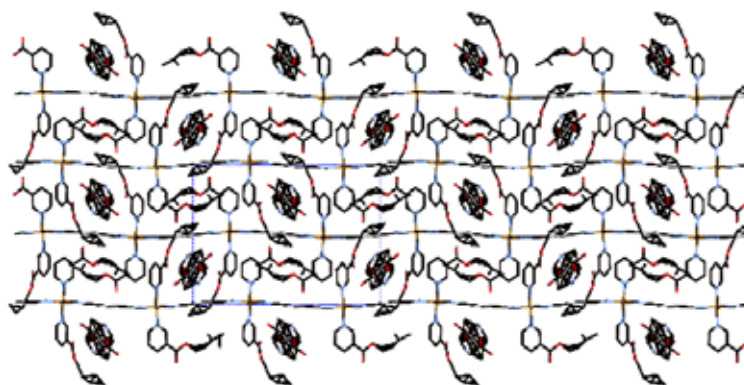


図1：化合物1の結晶構造

加えて、この研究結果から二次元シート層間にゲスト分子を取り込める空隙を持った化合物を系統的に合成することを試みた。具体的には、二次元シート層間を押し広げることで、層間空隙を広げられると考えた。そこで、前述の研究成果である化合物 **1** と類似した配位子 (L) (ニコチン酸およびイソニコチン酸誘導体) の置換基部位について、より嵩高いものを用いて二次元シートの層状化合物の合成を試みた。以下に本研究より得られた化合物をリストアップする (表1)。

表1：本研究によって得られたホフマン型化合物 $\{\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L})_2[\text{Ag}^{\text{I}}(\text{CN})_2]_2\}$ の特性

化合物番号	置換基 (L)	格子体積 (\AA^3)	SCO 相転移の発現	ゲスト分子の有無
1	ニコチン酸ブチル	3478.3	○	○
2	イソニコチン酸アリル	2677.0	○	×
3	イソニコチン酸フェニル	3004.2	○	×
4	イソニコチン酸ベンジル	3291.9	○	×

合成実験の結果、良質の単結晶が得られたため単結晶X線構造解析を行った。これらの化合物は全て、シートが積層した構造になっておりSCO相転移の発現が確認できた。粉末X線回折測定、TG/DTA、磁化率測定 (SQUID) などの構造・物性評価を進めた。これらの化合物群と我々の過去に報告した化合物群を全て比較すると、置換基の嵩高さが二次元シート層間を押し広げる効果があり (図2) 特に関心するピリジン環の4位に置換基を持つ化合物においては、シートが二枚一組になった二重シート構造を形成しており、置換基の嵩高さと層間距離には明確な相関があることを見出した (化合物2および3)。

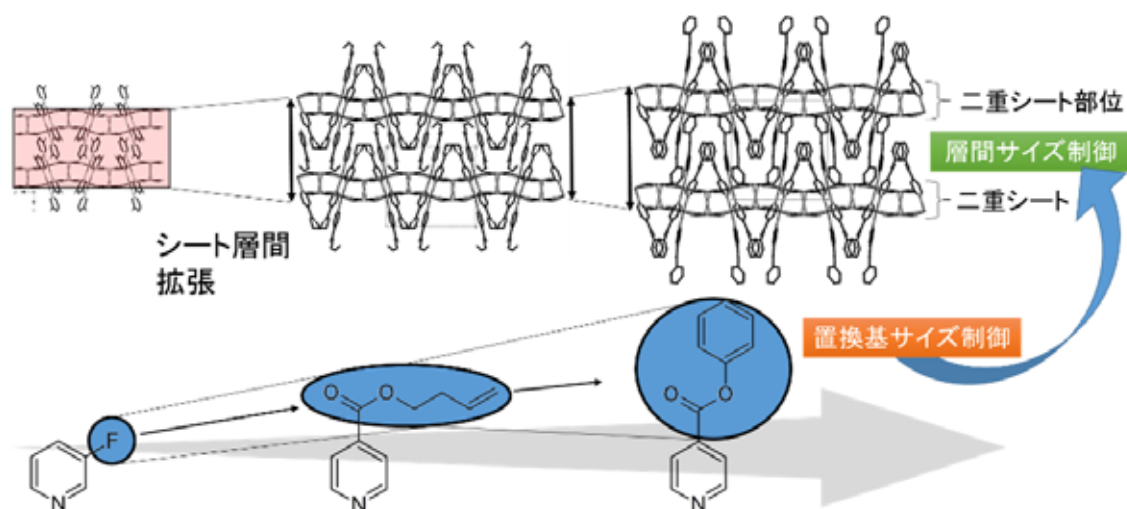


図2 二重シート構造とピリジン系配位子の相関模式図

一方、3位の置換基が大きくなると、二重シート構造を維持できなくなることが分かった（化合物 1 および 4）。この結果は、本物質系が明確な構造設計性を有しており、配位子の選択によって任意の構造を作成できること示した。このような精密な構造設計性を持った化合物群は構造—物性研究に非常に有用である。しかしながら、二重シート構造体においては層間を広げても置換基が嵩高いため、層間に空隙を持たせることが出来なかった。一方、ニコチン酸ブチル（化合物 1）では空隙を持っており、3位方向の置換基かつ、あまり嵩高くない配位子を用いることで包摂構造体を形成できる可能性が高いことが分かった。

3. 将来展望

ホフマン型化合物において、包摂空間を持たせた分子構造を設計するための知見を得られた。今後は得られた化合物について、水素吸着実験および光誘起相転移の確認を行う。

4. 研究発表

発表論文（査読付き）

- 1) **T. Kosone***, Y. Makido, S. Okuda, A. Haigo, T. Kawasaki, D. Akahoshi, T. Saito and T. Kitazawa, “Systematic Designing of Crystal Structure for Hofmann-like Spin Crossover Complexes $\text{Fe}(\text{L})_2[\text{Ag}(\text{CN})_2]_2$ ”, *Crystals*, accepted.
- 2) **T. Kosone***, I. Tomori, D. Akahoshi, T. Saito, T. Kitazawa, “The New Iron(II) Spin Crossover Complexes with Unique Supramolecular Networks Assembled by Hydrogen Bonding and Intermetallic Bonding”, *Crystals*, Vol. 8, 415 (2018)
- 3) **T. Kosone***, Y. Onishi, S. Okuda, A. Haigo, T. Kitazawa, “Metal Doping Effects on the Spin Transition properties of the Two-Dimensional Coordination Polymer $\{\text{Fe}^{\text{II}}_x\text{M}^{\text{II}}_{1-x}(\text{3-Fluoropyridine})_2[\text{Au}^{\text{I}}(\text{CN})_2]_2\}$ (M = Mn, Co)”, *Trans. Mat. Res. Soc. Japan*, Vol.43, pp. 245-248 (2018)

国内学会発表

- 1) ○ 拝郷朱夏、川崎 武志、齊藤 敏明、赤星 大介、北澤 孝史、小曾根 崇、「二重シート構造を持つ新規ホフマン型錯体開発および配位子の熱安定性の検討」2018年 日本化学会中国四国支部大会、愛媛、2018年11月(ポスター発表)
- 2) ○ 奥田 翔悟、川崎 武志、齊藤 敏明、赤星 大介、北澤 孝史、小曾根 崇、「ホフマン型構造を利用した2次元系、3次元系配位高分子の構造設計および特性評価」2018年 日本化学会中国四国支部大会、愛媛、2018年11月(ポスター発表)
- 3) ○ 拝郷朱夏、川崎 武志、齊藤 敏明、赤星 大介、北澤 孝史、小曾根 崇、「二重シート構造を持つ新規ホフマン型錯体開発および配位子脱着機能の検討」第12回分子科学討論

会, 博多, 2018年9月(ポスター発表)

- 4) ○奥田 翔悟、川崎 武志、齊藤 敏明、赤星 大介、北澤 孝史、小曾根 崇、「**ホフマン型構造を利用した2次元系、3次元系配位高分子の設計的構築**」第12回分子科学討論会, 博多, 2018年9月(ポスター発表)

国際学会発表

- 1) ○小曾根崇、拝郷朱夏、奥田翔悟、川崎武志、北澤孝史、「**Systematic Modification of Spin Crossover Properties by Higher Crystal Engineering in Hofmann-Like Motif**」 International Congress on Pure & Applied Chemistry (ICPAC) 2018, ランカウイ (マレーシア), 2018年10月 (招待講演)
- 2) ○拝郷 朱夏、小曾根崇、奥田翔悟、川崎武志、北澤孝史、「**Structural and magnetic study of the two-dimensional Hofmann-like coordination polymers with ligand reconstitution**」 3rd International Conference of “Science of Technology Innovation” 2018, 長岡 (日本), 2018年10月 (ポスター発表)
- 3) ○奥田翔悟、小曾根崇、拝郷朱夏、川崎武志、北澤孝史、「**Designing two and three dimensional crystal structure by Hofmann-like motif**」 3rd International Conference of “Science of Technology Innovation” 2018, 長岡 (日本), 2018年10月 (ポスター発表)
- 4) ○小曾根崇、拝郷朱夏、奥田翔悟、川崎武志、北澤孝史、「**Systematic modification of the interlayer networks based on Hoffman-like spin crossover motif**」 43rd International Conference on Coordination Chemistry, 仙台 (日本), 2018年8月 (口頭講演)