

課題番号	Q20K-02
課題名 (和文)	1次元配位高分子を原料とした配位子置換反応による二次元構造への機織り合成と磁気物性評価
課題名 (英文)	The unique synthesis of 2-dimentional coordination polymers $Fe(L)_2[M(CN)_2]_2$ by solid state 1-D chain coordination polymer immersed in ligand (L) solution: structure and magnetic properties
研究代表者	所属 (学部、学科・学系・系列、職位) 理工学部 理学系 助教 氏名 小曾根崇
共同研究者	所属 (学部、学科・学系・系列、職位) 氏名
	所属 (学部、学科・学系・系列、職位) 氏名

研究成果の概要 (和文)

本研究成果は、二次元シート構造を持つ新規ホフマン型アクア錯体 $Fe(H_2O)_2[(CN)_4] \cdot 2(1.4\text{-ジオキサン})$ ($M = Pt, Pd$)の合成を行ない、得られたプレート状結晶に対しレイヤーバイレイヤー法によるコアシェル構造の構築を試みた。加えて、結晶に配位子溶液を含浸させることで、結晶の内側に対してシェル構造を成長させる新奇手法を開発した。両手法から得られたコアシェル構造の構造・物性についての比較をおこなってきた。

研究成果の概要 (英文)

Hofmann-like spin crossover (SCO) coordination polymers (CP) were constructed by traditional core-shell method and new unique self-assembly process. Hofmann-like SCO-CP $Fe(\text{ligands})_2[M(CN)_4]$ ($M = Ni, Pd, Pt$) can be only modified axial ligands (L) at octahedral Fe site. We prepared new Hofmann-like coordination polymer with aqua ligand $Fe(H_2O)_2[Pd(CN)_4] \cdot 2G$ (**1**), $Fe(H_2O)_2[Pt(CN)_4] \cdot 2G$ (**2**) (G (guest molecule) = Dioxane, H_2O , acetone) as core framework. Compounds **1** and **2** are immersed in aqueous solution of any pyridine derivatives (L) for 1~2 days. Then, ligand exchange reaction is occurred in solid (**1** and **2**)-liquid (L) phase, resulting $Fe(L)_2[Pd(CN)_4] \cdot 2G$ (**1'**) and $Fe(L)_2[Pt(CN)_4] \cdot 2G$ (**2'**) were obtained. The crystal structures and magnetic properties for **1'** and **2'** have been studied.

1. 研究開始当初の背景

Fe(II) のスピンクロスオーバー (SCO) 錯体は磁性-非磁性のスピン状態転換を起こす単分子磁性体であり、合成、物性研究が活発である。SCO はその構造に起因して、物性が多様に変化してしまう。よって、構造が制御された物質系を確立しない限り、実用材料に向けた物性制御は達成されない。Fe(II) を組み込んだホフマン型配位高分子 $\text{Fe}(\text{L})_2[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ は配位子 L のみを変えることで、様々な SCO 挙動を示す。L 以外の部分に着目すると、二次元シート構造 $\text{Fe}[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ を形成している。L を脱離後に異なる配位子 L' を配位させることができるなら、同一構造体に制御された、配位子の違いのみに依存した SCO 特性発現が可能な物質群が得られると考えた。

2. 研究の目的

本研究ではホフマン型配位高分子の特徴である二次元構造の安定性を活かし、出発物質となる 1次元鎖配位高分子 $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ を自己組織化させ二次元シート構造に編み上げる合成手法の開発、そして配位子再構成による SCO 特性変換を目的とする。

3. 研究の方法

(1) コアシェル構造の構築： $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ を 0.1 mmol と pyridine を 1 mmol 以上加えたエタノール溶液を 10 ml 調製した。一方 $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を 0.1 mmol と pyridine を 1 mmol 以上加えたエタノール溶液を 10 ml 調製した。2つの溶液に 1の単結晶サンプルを交互に 30回浸漬した。同様の操作を 2でもおこなった。浸漬後のサンプルを冷やすとスピンクロスオーバーと思われる色の変化を確認した。また走査電子顕微鏡で浸漬する前後のサンプル表面を元素マップで分析した。

(2) 二次元層状構造を持つ固相のアクア錯体にピリジン系配位子 L の溶液を含浸させて、固相-液相で同様の交換反応が可能か実験した。固相の層状構造を維持したまま、配位子のみを置換する設計的構造制御を試みた。 二次元層状構造のアクア

錯体 $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 2\text{G}$ (G = 結晶溶媒) の 0.2 mm² 程度のプレート状単結晶を作成する。この結晶に L (L = ピリジン, ピラジン 他) を各種溶媒に溶かした溶液を滴下、静置し配位子置換をおこなった。反応後のサンプルについて、単結晶 X線回折、粉末 X線回折、熱分析、各種分光分析等からサンプルの構造、組成を同定した。

4. 研究成果

配位子に使用した溶媒に依存して配位子置換反応が進む (溶媒 = 水、エタノール)、全く進まない (溶媒 = アセトン、1,4-ジオキサン) サンプルがあった。この結果は、Ia 機構の反応速度モデルである eigen-wilkins 機構から考えると、溶媒の種類に依存して、解離するアクア配位子の溶媒中への拡散速度に違いが現れていると思われる。本研究結果から、配位高分子構造を一定に保ったまま、配位子置換反応を進行させることが可能であることが明らかになった。この手法は構造と物性の相関が非常に強い物質系において物性制御の新たな手法となりうる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、共同研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

- ① T. Kosone*, et al, "A new systematic construction of novel 3-dimensional spin crossover coordination polymers based on $[\text{Ag}_2(\text{CN})_3]$ building unit", *ACS Omega*, accepted (2021)、査読あり

[学会発表] (計 4 件)

- ① 小曾根 崇・新井 駿祐、「二次元層状構造を持つ鉄(II)アクア錯体(固体)への配位子(液体)含浸による配位子交換反応を利用したホフマン型構造の新奇構造設計手法」日本化学会第 100 春季年会, オンライン, 2021 年 3 月(口頭講演)
- ② 小曾根 崇・新井 駿祐、「二次元シート構造を持つ新規ホフマン型錯体の合成およびコアシェル構造の構築手法の検討と物性評価」日本化学会第 100 春季年会, オンライン, 2021 年 3 月(口頭講演)