九州大学学術情報リポジトリ
Kyushu University Institutional Repository

Research on Guest Responsive Change of Physical Properties in Hofmann-type Porous Coordination Polymers

三島, 章雄

https://hdl.handle.net/2324/1806814

出版情報：九州大学, 2016, 博士（理学）, 課程博士
バージョン：
権利関係：

（様式３）

氏　　名　：三島　章雄

論 文 名　：Research on Guest Responsive Change of Physical Properties in Hofmann-type Porous Coordination Polymers
(Hofmann 型多孔性金属錯体のゲスト応答的物性変化に関する研究)

区　　分　：　甲

論　文　内　容　の　要　旨

多孔性金属錯体 (Porous Coordination Polymers: PCPs) は、金属イオンと架橋配位子から構成された化合物群であり、柔軟な骨格構造や設計・修飾可能な規則的細孔など、従来の多孔性化合物にはない特徴を有する。近年、この細孔を利用した気体貯蔵・分離、不均一触媒・ドラックデリバリーなどの応用研究が精力的に展開されている。PCPs は、その構成成分を適切に選択することで、骨格構造に物理特性を合理的に組み込むことが可能であるが、従来の研究は殆どが細孔機能に焦点を当てたもので、骨格構造の持つ物性には磁性や伝導性を組み込み、気体の吸脱着に連動した物性変換に着目した[1]。本研究では、三次元 Hofmann 型と呼ばれるピラードレイヤー型構造を有し、室温付近で磁気双安定領域を有するスピン転移 (ST) を示す PCPs {Fe(pz)[Pt(CN)$_4$]} (**1**; pz = pyrazine, Fig. 1) を用いて、多孔性機能と磁気特性の連動による新奇なゲスト応答機能の発現を目指した。この化合物は、ゲスト分子の吸脱着によりスピン状態の変換が可能である。さらに、粒子サイズ制御や構成する金属イオンを交換することで、基本構造を保持したまま機能性の向上や更なる機能化が見込まれる。本論文では、Chapter 1: 多孔性金属錯体の結晶サイズ制御によるゲスト応答性の高感度化、Chapter 2: Hofmann 型多孔性金属錯体の NO 応答性および磁性と構造の相関、Chapter 3: Hofmann 型多孔性金属錯体のゲスト分子による電気伝導性の制御、Chapter 4: 磁気双安定な多孔性骨格における協同的転移現象、について研究した。

Chapter 1: 多孔性金属錯体の結晶サイズ制御によるゲスト応答性の高感度化

化合物 **1** の結晶をナノサイズ化すると、粒子の表面積の割合が増大することで、細孔機能、スピン転移温度および協同性が低下する[2]。その結果、バルク結晶が示す室温におけるゲスト応答が消失する。本研究では、高感度なゲスト応答性を目指して、細孔構造とスピン転移の協同性の両者を保持可能なメゾサイズ結晶に着目し、そのゲスト応答性を評価した。メゾサイズ結晶 (**1**-mesoW5) の作製には、界面活性剤 NaAOT (sodium bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinate) を用いた水／オクタン分散系の逆ミセル法で行った。電子顕微鏡および粒径分布測定により、平均結晶サイズは $d_{\mathrm{ave.}} = 268$ nm と決定した。磁化率の温度依存性から、結晶サイズ低下に伴ってスピン転移温度と協同性の低下が確認された($T_c^{\uparrow} = 284$ K, $T_c^{\downarrow} = 272$ K; Fig. 2)。これらの結晶は室温で高スピン状態 (HS; 黄色) を示すが、CS_2 を吸着させると低スピン状態 (LS; 赤紫色) へと変化した。バルク結晶 (**1**-bulk) では、吸着させたゲスト分子を取り除いても LS が保持されたが、**1**-mesoW5 では磁気双安定領域外での応答のため、可逆的に HS に戻った。さらに、水中に結晶を分散させて CS_2 を加えると、**1**-mesoW5 では **1**-bulk に比べて CS_2 の拡散が速く、より低濃度で HS から LS へと変化した。以上、結晶サイズを適切に制御することにより、結晶の微細化の効果を明らかにし、細孔機能と磁気特性が相関するゲスト応答性の向上に成功した。

Chapter 2: Hofmann 型多孔性金属錯体の NO 応答性および磁性と構造の相関

化合物 **1** の磁気挙動は吸着分子に大きく依存するため、細孔内のゲスト分子の挙動が骨格の磁性に大きな影響を及ぼすと考えられる。本研究では、化合物 **1** に常磁性かつ双極子モーメントを有する 一酸化窒素 (NO) を吸着させ、NO の細孔内挙動に伴う構造と磁性の変化の相関を、放射光を用いた *in situ* NO 雰囲気下 X 線回折測定および IR 測定により詳細に検討した。化合物 **1** は、121 K においてユニットあたり 2.5 分子、293 K では 0.6 分子の NO を吸着した。293 K の NO の吸脱着曲線はヒステリシスを示し、骨格と NO 間の強い相互作用が示唆された。LS の **1** に NO

を吸着させると、HS を示唆する黄色への色調変化が観測された。そこで、293 K において LS の **1** に NO を導入しながら *in situ* 磁化測定を行うと、HS へ変わることが確認された。NO 吸着体 (**1**⊃NO) の磁化率の温度依存性は、**1** の挙動とは大きく異なり、200 K と 150 K 付近で二段階のスピン転移を示した (Fig. 3)。**1**⊃NO の粉末 X 線回折パターンの温度変化からは、磁気挙動に対応した二段階のピークシフトが確認された。さらに、NO 雰囲気下の IR スペクトルの温度依存では、温度の低下とともに 1750 cm^{-1} 付近に強い吸収体が現れ、細孔内では NO が二量体を形成していることが明らかとなった。この二量体の形成温度は、スピン転移および構造変化の温度と一致していた。以上、NO 吸着によるスピン状態の変換に成功し、NO の細孔内挙動の構造および磁性への影響を高輝度放射光を用いた NO 雰囲気下の粉末 X 線回折および IR 測定から明らかにした。

Chapter 3: Hofmann 型多孔性金属錯体のゲスト分子による電気伝導性の制御

本研究では、PCPs の電気伝導性に着目し、骨格構造中に混合原子価状態を形成する Creutz-Taube イオン型 1 次元鎖を組み込んだ Hofmann 型 PCPs {Ru(pz)[Ni(CN)$_4$]} (**2**) を合成し、その電気伝導性とゲスト応答性について評価した。粉末 X 線回折パターンから、**2** は **1** と同様の構造を構築していることを確認した。**2** は室温において絶縁体 ($\sigma = 2.3\times10^{-12}$ Scm^{-1}) であり、電気化学測定から混合原子価状態ではないことが示された。電気伝導性を向上させるため、**2** に I_2 を蒸気吸着させたところ、I_2 包接体 (**1**⊃I_2) の電気伝導度は **2** よりも 5 桁以上向上し ($\sigma = 3.4\times10^{-7}$ Scm^{-1})、冷却過程において半導体的な挙動を示した (Fig. 4)。さらに、加熱減圧により包接した I_2 を除去すると、**2** と同様の絶縁体に戻った。**2**⊃I_2 の固体反射および近赤外スペクトル測定では、近赤外領域に電荷移動遷移を示唆する吸収が観測された。また、固体状態での電気化学測定では $Ru^{II/III}$ に由来する酸化還元波が観測された。**2**⊃I_2 の IR スペクトルでは pz 領域の吸収が変化していたことから、細孔内で I_2 が pz と相互作用して分極することで、Ru の混合原子価状態が誘起され電気伝導性が向上したと考えられる。以上、電気伝導性 Hofmann 型 PCPs を合成し、ゲスト分子の吸脱着による電気伝導性の可逆的制御に成功した。

Chapter 4: 磁気双安定な多孔性骨格における協同的転移現象

Chapter 4 では、**1** の類縁体である{Fe(pz)Pd(CN)$_4$}(**3**) にヨウ素を吸着させ、スピン転移と同期した細孔内でのヨウ素分子のふるまいの変化について検討した。**3** の細孔内では、Pd(II) のオープンメタルサイトへのヨウ素の酸化的付加反応は起こらず、中性のヨウ素分子として存在していることが分かった。更に、ヨウ素の状態について in situ 粉末 X 線回折測定とラマンスペクトル測定により詳細に検討した。室温における高スピン状態では、ヨウ素はガス状態と同様の伸縮振動を示すが、低スピン状態では、ヨウ素はダイマー化し高圧下特有のリブロン運動をしていることが明らかになった。このようなヨウ素の挙動変化がホスト骨格のスピン転移と同期して起こった結果、ヨウ素吸着体は 94 K の広いヒステリシスを伴ったスピン転移を示した。

参考文献

(1) Ohba, M., Real, J. A., Kitagawa, S. *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, *135*, 4840 (2013).; *ibid.*, *134*, 5083 (2012).; *ibid.*, *133*, 8600 (2011).; *Angew. Chem. Int. Ed.*, *48*, 4767 (2009).; *ibid.*, *48*, 8944 (2009).(2) A. B. Gaspar, J. A. Real *et al., Angew. Chem. Int. Ed.*, *47*, 6433 (2008).