

Control of Spin Transition Behaviour of Hofmann-type MOFs by Crystal Lattice Engineering

辻, 美穂

<https://doi.org/10.15017/4059990>

出版情報：九州大学, 2019, 博士（理学）, 課程博士
バージョン：
権利関係：

氏 名	辻 美穂			
論 文 名	Control of Spin Transition Behaviour of Hofmann-type MOFs by Crystal Lattice Engineering (結晶格子設計による Hofmann 型 MOF のスピン転移挙動制御)			
論文調査委員	主 査	九州大学	教 授	大場 正昭
	副 査	九州大学	教 授	酒井 健
	副 査	九州大学	教 授	佐藤 治
	副 査	九州大学	准教授	大谷 亮

論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

配位高分子 (coordination polymer: CP) とは、金属イオンと配位子の配位結合により展開された規則的骨格構造を有する化合物群である。CPのうち細孔を有するものは、Porous coordination polymer (PCP) もしくは Metal-organic framework (MOF) と呼ばれ、骨格の柔軟性や規則性を利用したガス吸着材や分離材として研究されてきた。近年では、骨格に発光物性や磁気特性等の物性を組み込むことで、多孔性と骨格物性が連動する系の研究が進められ、多機能性材料への応用も期待されている。本研究者は、MOFの規則的構造に磁気特性を組み込んだ系では、ゲスト分子の吸脱着や細孔内挙動と磁気特性の連動について系統的な研究を展開している。本論文では、MOF結晶格子内の相互作用点の配置を設計することで、ゲスト分子の細孔内挙動を制御し、それに伴う骨格の磁気特性の精密制御を検討した。本研究で用いた三次元 Hofmann 型 MOF $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{M}^{\text{II}}(\text{CN})_4]\}$ ($\text{pz} = \text{pyrazine}$, $\text{M} = \text{Pt}$ (**1**), Pd (**2**)) は、骨格の Fe^{II} に由来するスピン転移現象 (ST) を示し、その磁気挙動は吸着するゲスト分子により変化する。また、ヨウ素をゲスト分子として導入すると、骨格構造内の相互作用部位 (OMS) である M^{II} (Pt or Pd) の違いにより、細孔内挙動が大きく異なる。**1**において、ヨウ素は I^- として Pt^{II} に酸化的に付加して $\text{I}-\text{Pt}^{\text{IV}}-\text{I}$ 結合を形成し、混合原子価状態の $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}^{\text{II/IV}}(\text{CN})_4(\text{I})]\}$ (**1_I**) を与える。その結果、ヨウ素付加体 **1_I** の ST 温度 T_{C} は、ゲストフリー体 **1** ($T_{\text{C}}^{\uparrow} = 304 \text{ K}$, $T_{\text{C}}^{\downarrow} = 284 \text{ K}$) と比較して、94 K も上昇する。一方、**2** ではヨウ素は I_2 分子として包接され、 $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pd}(\text{CN})_4] \cdot 0.95\text{I}_2\}$ (**2_I**) を与える。包接された I_2 分子の配列は室温では無秩序化しているが、低温では一次元に配列して ST を誘起する。この細孔内 I_2 分子の order-disorder 転移と ST が連動することで、ヨウ素包接体 **2_I** の ST のヒステリシス幅は、ゲストフリー体 **2** (20 K) の 4 倍以上の 94 K にまで広がる。本研究では、ヨウ素と異なる OMS を有する **1** と **2** を用いて、細孔空間 (第一章)、並びに積層構造 (第二章) を設計し、ヨウ素の細孔内挙動制御を介した磁気挙動制御を検討した。各章の内容及び審査結果について以下に示す。

第一章では、二種類の OMS を併せ持つ Hofmann 型 MOF 固溶体 $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}_x\text{Pd}_{1-x}(\text{CN})_4]\}$ (**3x**) を合成し、その組成比 (x 値) と磁気挙動の相関について考察した。蛍光 X 線分析から、Pt と Pd の組成比は合成時の仕込み値と同一であり、SEM-EDX を用いた元素マッピングより、Pt と Pd が均一に分散し、固溶体を形成していることが確認された。ヨウ素導入体 **3x_I** においては、ラマンスペクトルによって、 I_2 分子ならびに $\text{I}-\text{Pt}^{\text{IV}}-\text{I}$ 結合の存在が確認された。ゲストフリー体 **3x** はその組成比に依らず、化合物 **1**、**2** と同様に室温付近で ST 現象を示したのに対し、ヨウ素導入体 **3x_I** は、組成

比に応じて、 T_c^\uparrow とヒステリシス幅が変化することを明らかにした。 T_c^\uparrow は x 値の増加に伴い上昇したが、ヒステリシス幅の増大は x 値が0.1以下のPtサイトが極めて希薄な条件下でのみ観測された。この結果から、固溶体構造内において、(1) ヨウ素は優先的にPtと反応しI-Pt^{IV}-I結合を形成する、(2) I₂分子を包接するためにはPdサイトが連なった配置が必要である、ことを見出し、OMSの配列という観点から磁気挙動と組成比の相関を考察した。以上、第一章では、ヨウ素と異なる相互作用を示す二種類のOMSを用いた固溶体を合成し、その組成比を調節することで、ゲスト分子の細孔内挙動を通して T_c^\uparrow とヒステリシス幅の同時制御を可能にする優れた成果を挙げた。

第二章では、結晶中のOMSの配列を制御するために、**1**または**2**のみで構成された層の積層構造を設計し、Layer-by-Layer (LbL) 法により hetero-SURMOF (hetero-structured surface-mounted MOF) を作製した。X線回折パターンよりSURMOFの配向と結晶性を確認し、PtおよびPdの積層状態をSEM-EDXを用いた元素マッピングにより評価した。また、ラマンスペクトルから、hetero-SURMOFの磁気挙動を追跡し、全てのhetero-SURMOFにおいてヨウ素吸着後に T_c が上昇することを見出した。この磁気挙動は、層形成操作の回数(サイクル数)に依存することが確認され、**1**と**2**の層を30サイクルずつ積層したPt₃₀Pd₃₀においてのみ、バルク体の混合物(**1**_I:**2**_I=1:1)と同様に**1**_Iと**2**_Iの各々の磁気挙動が観測された。一方で、**1**と**2**の層の膜厚をそれぞれ薄くしたhetero-SURMOFは一段階のSTを示した。また、元素マッピングにより、PtとPd層の境界付近ではPtとPdサイトの固溶化が示唆された。これらの結果より、各層を薄くして層間の境界面を増やすと、hetero-SURMOFが全体として固溶化が促進すると考察した。以上、第二章では、hetero-SURMOFを合成し、その積層構造に起因する磁気挙動の変化の追跡に成功した。SURMOFは合成が困難であり、薄膜であるため評価方法も限定され、これまでの研究は構造や吸着挙動に限られていた。本研究では、SURMOF合成法の問題点を指摘するとともに、適切な手法でSURMOFを作製することでゲスト分子の吸着に伴う骨格物性の変化を観測することに成功し、MOF薄膜の研究としても価値のある成果を挙げた。

以上の結果、MOFの骨格物性と細孔機能の連動において、固溶体ならびにヘテロ積層構造を設計して異なる相互作用点の配置を制御することで、ゲスト分子の細孔内挙動変化がもたらす骨格の磁気挙動制御に成功し、多機能性MOFの新たな設計指針を与えうる、卓越した研究業績であると認められる。よって、本研究者は博士(理学)の学位を受ける資格があるものと認める。