

ゲスト応答型機能性配位高分子の開発

(九大院理) ○大場正昭

Development of Guest-responsive Functional Coordination Polymers

(Kyushu Univ.) Masaaki OHBA

Abstract: Coordination polymers (PCPs or MOFs) having structures expanded by flexible coordination bonds have features such as high regularity and designability of framework, which are difficult to achieve with conventional inorganic solids. Based on the know-how of "construction of long-range ordered spin structures" cultivated in the research of molecular magnets, we have been systematically developing researches on functional MOFs. In this research, we focused on the flexible cyano-bridged MOFs' frameworks incorporated magnetic or luminescent properties as a stage for the expression of "guest-responsivity", and successfully detected the response through structural and electronic structure changes upon chemical stimuli.

緒言:柔軟な配位結合で展開された構造を有する配位高分子 (PCPs or MOFs) は、配位子と金属イオンとの無限の組み合わせから、従来の無機固体では困難な骨格構造の高い規則性と設計性、動的で柔軟な構造等の特徴を有する。我々は、分子磁性体の研究で培った「長距離に渡るスピンの秩序構造の構築」の知見を基盤に、MOF の構造を機能性発現の舞台に選んだ。MOF の骨格に磁性や発光特性を組み込むことで、外部刺激による構造および電子構造の変化を通じた可逆的な物性変換が可能な機能性 MOF の研究を系統的に展開してきた。本研究で開発した MOF の骨格構造は、多方向に架橋構造を展開可能かつ安定なシアノ金属錯体を基盤に設計・構築した。シアノ架橋は、架橋角度の変化に加えて、架橋の切断・再構築も可能な柔軟性を有しており、この構造変化が MOF の物性に劇的な変化をもたらす。本研究では、化学的刺激であるゲスト分子に反応する MOF を開発した。発表では、主に以下の研究について紹介する。

(1) 錯体磁性体

$[M^{III}(\text{CN})_6]^{3-}$ ($M^{III} = \text{Fe}, \text{Cr}$) を構築素子に用いて、構造と磁気軌道の組合せを制御する事で、磁性体を系統的に合成した。本系では、構築素子と共に集積する金属錯体の解離平衡を集積反応に利用する事で、簡便な単結晶化法を開発し、構造と磁性の相関に関する研究を大きく進展させた。また、二次元型強磁性体 $[\text{Ni}(\text{L})_2]_2 \cdot [\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot \text{X} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{L} = \text{diamine derivatives}$, $\text{X}^- = \text{monoanion}$) における層間構造に着目し、二次元層間への水分子の出し入れにより層間相互作用を制御することで、可逆的な強磁性/メタ磁性変換に成功した。二次元型フェリ磁性体 $[\text{Mn}^{II}(\text{HL})(\text{H}_2\text{O})][\text{Cr}^{III}(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ では、配位水の脱離に伴う新たな Cr-CN-Mn 架橋の形成により三次元型フェリ磁性体への可逆的変換に成功した。

References: *Coord. Chem. Rev.*, 198, 313 (2000); *J. Am. Chem. Soc.*, 129, 13706 (2007); *Chem. Commun.*, 57, 5211 (2021), etc.

(2) 多孔性配位高分子

(2-1) 磁気秩序

多孔性構造と磁気秩序を有する「多孔性磁性体」を得るには、磁氣的相互作用に必要な短い金属間距離と相矛盾する高空隙構造の構築が必要である。 $[\text{M}(\text{CN})_6]^{3-}$ による約 1 nm の架橋構造を利用する事で、多孔性強磁性体 $[\text{Ni}(\text{L})_2][\text{Ni}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})][\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ を開発した。この磁性体において、架橋構造の変形・切断を伴う脱水/吸湿によりアモルファス/結晶と常磁性/強磁性の可逆的変換に成功した。

(2-2) 磁気双安定性

秩序磁性の系では、ゲストの吸脱着と磁気秩序は異なる温度域で起きているため、構造と磁性の変化には因果関係があるものの、同時に起きる真に相関した現象ではなかった。この温度ギャップの問題の解決のために、磁気秩序に代えてスピנקロスオーバー (SCO) 現象を取り入れた。金属中心を連結した配位高分子の構造は、SCO の協同性の強化に適しており、絶好の舞台と言える。Hofmann 型 MOF, $\text{Fe}(\text{pz})[\text{M}(\text{CN})_4]$ ($M^{II} = \text{Pt}, \text{Pd}, \text{Ni}$, $\text{pz} = \text{pyrazine}$) は、シアノ架橋二次元シート構造を pz が連結した三次元多孔性構造を形成しており、室温付近でヒステリシスを伴うスピン転移を示す。我々は、この磁気双安定な温度域におけるゲスト分子を出し入れにより、骨格構造の pz の回転エントロピーの増減が影響してスピン状態が変化する機構を見出した。また、ゲスト雰囲気下での *in situ* 磁気測定法を開発することで、ゲスト吸脱着による可逆的なスピン状態変換のリアルタイム観測にも成功した。更に、細孔内に包接したゲスト分子の動的な変化の連動により、多段階のスピン転移やスピンの非平衡状態も見出しており、MOF のゲスト応答性をホスト骨格およびゲスト分子のダイナミクスを利用した機能へと深化させた。

References: *J. Am. Chem. Soc.*, 129, 3396 (2007); *Angew. Chem. Int. Ed.*, 48, 4767 (2009); *J. Am. Chem. Soc.*, 134, 5083 (2012) *Chem. Commun.*, 56, 12961 (2020), etc.