

令和元年5月8日現在

機関番号：37111

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05735

研究課題名(和文) 超分子ビルディングブロックを用いた水素結合高次階層型金属錯体集積体の構築

研究課題名(英文) Hydrogen-Bonding Assembly of Coordination Polymers Showing Reversible Dynamic Solid-State Structural Transformations

研究代表者

川田 知 (Satoshi, Kawata)

福岡大学・理学部・教授

研究者番号：10211864

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：金属錯体集積体は、単一の金属錯体では見られない新しい物性、新しい機能の発現が期待されている。この集積錯体の合成法として自己集積化によるボトムアップ合成が盛んに行われているが、自己集積のコントロールは難しく、精密な分子設計は容易ではない。そこで本研究では、自己集積化による金属錯体集積体の精密制御法の確立を目指した。自己集積をコントロールするために、本研究では配位子としてH₂tppdを用い比較的安定な構造をとるコバルト(II)イオンからなる金属錯体をビルディングブロックとし、その集積体の構造制御をピリジン、ピラジンを用いて行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

金属錯体集積体は、単一の金属錯体では見られない新しい物性、新しい機能の発現が期待されている。この集積錯体の合成法として自己集積化によるボトムアップ合成が盛んに行われているが、自己集積のコントロールは難しく、精密な分子設計は容易ではない。そこで本研究では、自己集積化による金属錯体集積体の精密制御法の確立を目指した。

研究成果の概要(英文)：We study the synthesis, single-crystal structures, and structural transformations of new coordination polymers complexes. The obtained compounds, 1 and 2 exhibit structural transformations driven by thermal dehydration processes around 350 K to give partially dehydrated forms. The structural determination of the partially dehydrated form of 2, reveals a solid-state structural transformation from a 1D chain structure to a two-dimensional coordination sheet structure. Further heating to 500 K yields the anhydrous form of 2. While the virgin samples of 1 and 2 crystallize in different crystal systems, powder X-ray diffraction measurements of the dehydrated forms of 1 and 2, are indicative of the same structure. The structural transformation is irreversible for 1 at ambient conditions. On the other hand, compound 2 shows a reversible structural change. The solid-state structural transformation for 1 was also confirmed.

研究分野：錯体化学

キーワード：MOF 水素結合 自己集積

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

我々は、これまでにクリスタルエンジニアリングの手法を用い、金属錯体の構造と物性・機能の合理的制御を目指して配位高分子を利用した溶媒、小分子の取り込み、さらには外場刺激による構造・電子状態・磁気的特性変換に関する研究を展開してきた。その過程で、従来の配位高分子型金属錯体は、小分子の高選択的吸着や高密度安定保存などにおいて有利であるが、逆に安定すぎることで、光・熱・pH などの外場による物性・機能制御が困難であることが明らかとなった。一方、HOF と呼ばれる水素結合により自己組織化した有機分子集合体は、その構造的柔軟性から可逆的構造変換が可能であり、応答性という点では有利な特徴を有している。また、伝導性分子結晶は分子間の π -スタッキングにより集合し、伝導性を発現している。

以上のことから申請者は、柔軟で異方的な弱い相互作用である水素結合やスタッキング相互作用等を活用した無機有機ハイブリッド分子集合体結晶を研究する着想に至った。しかし最近では、一部の構造的柔軟性を持つ MOF、COF、HOF 等の集合体で、化学的刺激に応答する可逆的構造変換、単結晶-単結晶転移等、動的な外場応答に関するが散見されはじめている。さらに、結晶サイズおよび結晶形の制御を行うことで様々な物性発現に成功している。これらの構造、物性制御には、結晶溶媒とビルディングブロック間の弱い相互作用、特に水素結合が大きく関与している。また、ビルディングブロックの構造、物性が集合体の物性、構造を大きく左右することから、そのビルディングブロックとなる特異的な物性発現を可能とする超分子モジュールの開発が不可欠となる。

2. 研究の目的

多数の分子を特異的に配向・配列させることで、分子単体ではみられなかった新規な特異的物性や機能発現が可能である。たとえば、非共有結合による相互作用や異種高分子成分のナノ相分離を利用した界面階層制御法の開拓によって、金属錯体と有機物を融合した新規高分子システムの構築が可能となる。本申請課題では、多重水素結合を埋め込んだ無機・有機複合金属錯体モジュール、あるいは多重水素結合サイトを持つ一次元 MOF モジュールを基盤に、多重水素結合によりサポートされた高次階層構造金属錯体集積体結晶を構築し、多重結合を通して電子移動とプロトン移動がカップルした機能創発を検討する。さらに、高次階層構造型金属錯体集積体の結晶サイズ制御法を確立し、機能創発と結晶サイズの相関を明らかにする。

3. 研究の方法

様々な多重水素結合ネットワークを構築可能な一次元鎖モジュールを金属イオンと tdpd (1,4,5,6-テトラヒドロ-5,6-ジオキソ-2,3-ピラジンジカルボニトリル(H_2tdpd))、ピラジンあるいはピピリジンを用いて自己集積的に合成する。その構造は、金属イオンに tdpd が 2 つ配位したユニットがピラジンにより橋架けされた一次元鎖となる。tdpd がビス配位した部分は上記超分子モジュールの錯体部分の構造と同様に、AAA-DDD あるいは AAAA-DDDD 型の多重水素結合が可能となる。一方、ピピリジンを用いた場合、二つの金属イオンが tdpd により橋架けされたユニットがさらにピピリジンで橋かけされた梯子状一次元鎖も構築できる。そのため、一次元鎖内に二つの金属イオン鎖が存在し、酸化還元により複雑な電子構造の構築が可能となる。

4. 研究成果

多数の分子を特異的に配向・配列させることで、分子単体ではみられない新規な特異的物性や機能発現が可能である。たとえば、非共有結合による相互作用や異種高分子成分のナノ相分離を利用した界面階層制御法の開拓によって、金属錯体と有機物を融合した新規高分子システムの構築が可能となる。本申請課題では、多重水素結合を埋め込んだ超分子ビルディングブロック、すなわち、無機・有機複合金属錯体モジュール、あるいは多重水素結合サイトを持つ一次元 MOF モジュールを基盤に、多重水素結合によりサポートされた高次階層構造金属錯体集積体結晶を構築し、多重結合を通して電子移動とプロトン移動がカップルした機能創発を検討する。さらに、これら金属錯体集積体の結晶サイズ制御法を確立し、機能創発と結晶サイズの相関を明らかにする。

1. 溶媒吸脱着をトリガーとするクロラニル酸-ターピリジン錯体からなるハイブリッド構造体のプロトン伝導制御:

水素結合とスタッキングにより連結ハイブリッド構造体は、水分子の吸脱着(化学的外場)に伴いプロトン伝導性が変化することを見出した。現在、その伝導機構の違いを明らかにするため、様々な測定を行い、プロトン伝導機構を明らかにした。

2. 極性空間群を有する MOF の構築: 一次元配位高分子を水素結合により編み上げたハイブリッド MOF が極性を有する空間群を持つことを明らかにした。さらに、異なる一次元配位高分子を用いて高次階層構造金属錯体集積体結晶の構築を行った。

5. 主な発表論文等

(1) Ryuta Ishikawa, Shoichi Michiwaki, Takeshi Noda, Keiichi Katoh, Masahiro Yamashita, Satoshi Kawata: Series of Chloranilate-Bridged Dinuclear Lanthanide Complexes: Kramers Systems Showing Field-Induced Slow Magnetic Relaxation, *Magnetochemistry*, **2019**, 5, 3 0-41.

(2) Hitoshi Kumagai, Satoshi Kawata and Hideyuki Nakano: Solid-State Electrochemistry of Copper(I)

- Coordination Polymers Containing Tetrafluoroborate Anions, *Inorg. Chem.*, **2019**, 58, 2379-2385.
- (3) Ryuta Ishikawa, Shunya Ueno, Yumi Hamatake, Yoji Horii, Yuji Miyazaki, Motohiro Nakano, Takeshi Noda, Mikoto Uematsu and Satoshi Kawata: Versatile coordination architectures of products generated by the in situ reaction of a doubly bis(2-pyridyl)pyrazolate bridged dinuclear copper(II) complex with tetracyanoethylene, *CrystEngComm*, **2019**, 1886-1894.
- (4) R. Ishikawa, S. Michiwaki, T. Noda, K. Katoh, M. Yamashita, K. Matsubara, Satoshi Kawata: Field-Induced Slow Magnetic Relaxation of Mono and Dinuclear Dysprosium(III) Complexes Coordinated by a Chloranilate with Different Resonance Forms, *Inorganics*, **2018** 6, 7-19.
- (5) Hitoshi Kumagai, Sadahiro Yagishita, Ken Kanazashi, Mariko Ishii, Shinya Hayami, Hisashi Konaka, Ryuta Ishikawa and Satoshi Kawata: Hydrogen-Bonding Assembly of Coordination Polymers Showing Reversible Dynamic Solid-State Structural Transformations, *Inorganics*, **2018**, 6, 115-127.
- (6) S. Yagishita, A. Himegi, K. Kanazashi, T. Ohishi, R. Ishikawa, T. Hamaguchi and S. Kawata : Structural transformations of layered structures constructed from Cu(II)-chloranilate monomer compounds, *Dalton Trans.*, **2017**, 46, 2966-2973.
- (7) S. Kusano, S. Konishi, R. Ishikawa, N. Sato, S. Kawata, F. Nagatsugi, and O. Hayashida: Synthesis of water-soluble triazinophanes and evaluation of their molecular recognition properties, *Eur. J. Org. Chem.*, **2017**, 1618-1623.
- (8) T. Hamaguchi, T. Nagata, S. Hayami, S. Kawata, and I. Ando: pH-Dependent Structural Diversity of 2-Pyridinemethanol Cu Complex and Its Relatively Strong Magnetic Exchange Coupling via Hydrogen Bonding, *Dalton Trans.*, **2017**, 46, 6196-6201.

〔雑誌論文〕(計 8件)

〔学会発表〕(計 0件)

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年：
国内外の別：

取得状況(計 0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

<https://fukuoka-univ-kawata.jimdo.com>

6 . 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：石川 立太

ローマ字氏名：Ryuta Ishikawa

所属研究機関名：福岡大学

部局名：理学部

職名：助教

研究者番号(8桁)：00736556

(2)研究協力者
研究協力者氏名：
ローマ字氏名：

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。