研究成果報告書 科学研究費助成事業



今和 4 年 6 月 1 6 日現在

機関番号: 32657

研究種目: 基盤研究(C)(一般)

研究期間: 2018~2021

課題番号: 18K04964

研究課題名(和文)テンプレート構造体構築によるスピンクロスオーバー化合物合成の新奇手法確立

研究課題名(英文)Solid-liquid phase self-assembling process for 2-dimentional Hofmann-like coordination polymers

研究代表者

小曽根 崇 (TAKASHI , KOSONE)

東京電機大学・理工学部・助教

研究者番号:90595802

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 2.900.000円

研究成果の概要(和文): 本研究では、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)の溶液を含侵させて、固相 液相で交換反応を実験した。固相の層状構造を維持したままアクア配位子からLのみを置換する設計的構造制御を検討した。 実験では、アクア錯体の単結晶を作成し、この結晶にLを各種溶媒に溶かした溶液を滴下、静置し置換反応を行った。反応後のサンプルについて構造、組成を同定し、置換反応の進行を確認した。使用した溶媒に依存して置換反応が進む、全く進まないサンプルがあった。この結果は、溶液内での反応速度モデルから考えると、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。

研究成果の学術的意義や社会的意義 1.構造制御による物性制御の実現:構造と物性機能には大きな相関があるものが多い。実用材料開発の観点から見た場合、仮に有用な物性機能を発見しても、その法則を適用できる、つまり構造制御が可能な物質系がなければ機能設計は机上の空論となってしまう。配位高分子において、基本骨格構造を保持しつつ、一部の構成分子のみ変えて同一構造をもった合物群は開発できるのか。そして、そのような物質系を用いて構造制御による物性機能の精密設計にアプローチした。 2.新規合成手法の探索:本研究成果はスタート材料の次元性を高めた状態から反応させることで構造の多様化を抑制させる、構造制御を目指した合成手法の確立に寄与するものである。

研究成果の概要(英文): Hofmann-like coordination polymer (CP) is one of the most convenient motifs for structural designing which strongly-defined the dimensionality depending on the pyridine derivatives. Instead of the traditional self-assembling process which is generally occurred by communicating all solutions including the each building blocks, we focus on Hofmann-like CP by using aqua ligand, Fe(H2O)2[Ni(CN)4] • 2G (G = guest molecule) in solid state. The single crystal samples are immersed by ligand (L) solution. Ligand exchanged compounds, Fe(L)2[Ni(CN)4] • 2G with keeping original polymeric structure are obtained. This is erosive process between solid(CP)-solution(L) phase towards inside of the crystal.

研究分野: 錯体化学

キーワード: 配位高分子 置換反応 アクア錯体 スピンクロスオーバー

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、研究者個人に帰属します。

1.研究開始当初の背景

常磁性 - 反磁性の相転移現象であるスピンクロスオーバー (SCO) を発現する Fe(II) 金属錯体は不揮発性メモリーへの応用を期待されている。実用化に向けた材料開発を行う上で SCO 挙動の多様性(スピン転移温度、転移温度幅、ヒステリシス挙動、スピン転移率、多段階転移など)の制御が必須である。SCO 挙動は結晶構造中の Fe(II) イオンの環境に依存する。よって、その挙動のメカニズムは構造全体のネットワークで議論する必要がある。しかしながら、異なる結晶構造の物質同土では複合的な要因を排除した議論が困難であり、その挙動の違いの原因を断定することができない。加えて、実用材料開発の観点から見た場合、仮に SCO 挙動の法則を解明できたとしても、その法則を適用できる物質系、つまり構造制御が可能な物質系がなければ機能設計は机上の空論となってしまう。よって、物性発現のメカニズム解明および、その物性挙動の任意制御のために構造制御可能な物質系開発が必要となる。

2.研究の目的

Fe(II) を組み込んだホフマン型配位高分子 $Fe(L)_2[Au(CN)_2]_2$ は配位子 L のみを変えることで、容易に様々な SCO を発現する。L 以外の部分に着目すると、二次元シート構造 $Fe[Au(CN)_2]_2$ 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。本研究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、配位子脱離によるテンプレート構造を作成する。この構造をテンプレートとして、配位子再構成による SCO 特性変換を目的とし研究を実施した。

3.研究の方法

以上の目的に対して、研究開始時に以下の実験課題1~5を設定し段階的に行うこととした。 研究実施期間において合成物質や実験方法は適宜修正して進めた(詳細は4に記述)。

実験課題 1) 出発物質 Fe(L)₂[Au(CN)₂]₂ における配位子 L の加熱脱離に対する安定性評価

出発物質 $Fe(L)_2[Au(CN)_2]_2$ (L-X) の加熱による配位子脱離を行う。ホフマン型配位高分子は L の脱離後に、さらに高温でシアノ基の脱離が起こる。 L の脱離温度とシアノ基の脱離温度が離れていないと、二次元構造体 $Fe[Au(CN)_2]_2$ (X) が安定して得られない。そこで、本研究者およびスペインの real らが報告済みの化合物群 L-X (L=3-Fpy, 3-Clpy, 3-Brpy, 3-CH $_3$ py, 4-CH $_3$ py, 3-F-4-CH $_3$ py, 3-Br-4-CH $_3$ py, 4-Ethylpy)について、もっとも安定に L を除去できる化合物を検討する。評価方法として TG/DTA を用いる。L 脱離後にシアノ基の分解までに安定な温度領域を持つ化合物を選別し、テンプレート構造体 X の作成を行なう。

実験課題2)テンプレート構造体の構造評価

加熱処理により得られた化合物 X について、二次元構造を維持しているかを確認する。構造評価には粉末 X 線回折測定 (XRPD) および 赤外分光測定 (IR) を行う。L-X のピークパターンと比較して、フレームワーク由来のピークを確認する。もしくは、L-X の単結晶を熱処理したサンプル X を用いて単結晶 X 線構造解析を試みる。X の単結晶が得られない場合は、リートベルト解析による詳細な結晶構造解析評価を行なう。

実験課題3)テンプレート構造体への配位子 L'の修飾によるホフマン型構造への再構成

テンプレート構造体 X について各種ピリジン誘導体 L' に浸潤させることで、ホフマン型構造 Fe(L')2[Au(CN)2]2 (L'-X) への再構成を試みる。浸潤の方法には、1)テンプレート構造体を配位子に直接浸す、もしくは配位子を適当な溶媒に溶かして浸す。以上の手法で配位しない場合は加熱した状態で行う。2)テンプレート構造体 X をステンレス管に入れて、高圧タンクにピリジン誘導体を入れる。タンクとサンプルを入れたステンレス管を swagelok で接続し、タンクをオイルバスで加熱することで蒸気をサンプルに曝す。

実験課題4)再修飾化合物 Fe(L')2[Au(CN)2]2 の構造評価および SCO 特性評価

得られた化合物 L'-X は XRPD 測定および磁化率測定を行い、元の状態 L-X と同様のホフマン型構造、SCO 特性に再生したか確認する。

実験課題5)テンプレート構造への未知配位子 L" による修飾および SCO 特性評価

研究の最終段階として、既存研究で使用されていない配位子 L" を用いた再配置に挑戦する。 再構成化合物 $Fe(L')_2[Au(CN)_2]_2$ (L''-X) について、 L-X もしくは L'-X と同様の構造の形成、 新たな SCO の発現の確認、以上を持って本研究の達成とする。

4. 研究成果

2018 年度

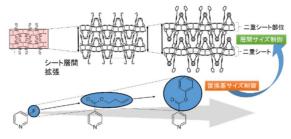
実験課題1) 出発物質 Fe(L)₂[Au(CN)₂]₂ に おける配位子 L の加熱脱離に対する安定性 評価を行った。報告済みの化合物群について、 加熱による配位子脱離を行った。その結果 L 脱離後にさらにシアノ基の分解がすぐに起こ ってしまうため、配位子のみを脱離した安定な 構造体が得られなかった。

そこで、より嵩高い配位子を用いて、二次元 シート構造の層間で立体障害の大きい空間を

作ることで不安定な化合物を作ることを着想した。配 位子には置換基部位のサイズが異なるイソニコチン 酸アリル (isonic-Allyl)、イソニコチン酸フェニル (isonic-Phenyl) を用いて、一連の層状化合物 $Fe(L)_2[Ag(CN)_2]_2$ および $Fe(L)_2[Au(CN)_2]_2$ (L = isonic-Allyl (1-Ag, 1-Au), isonic-Phenyl (2-Ag, 2-Au)) を合成 し、単結晶 X 線構造解析から結晶構造を決定した。こ れらの化合物群と過去に報告されている化合物群 (ref:1-3) を全て比較すると、二元層状構造そのものは 完全に同一形状を保ったままであることが分かった。 また、置換基の嵩高さが二次元シート層間を押し広げ る効果があり(図1)層間空間の空隙が大きくなって いくことが分かった。置換基サイズの小さいピリジン 系配位子を用いると二次元層状構造を構築できるこ とはよく知られていたが、今回のような嵩高い配位子 を用いても、結晶学的に同一構造を保ったまま、二次 元層状構造を安定に構築可能であり、層間空間の微細 制御が可能であることを示している。これらの化合物 について、論文で発表した。1-Ag, 1-Au および 2-Ag, 2-Au について TG 測定を行い、配位子の熱脱離につ いて検討をおこなった(図2)。その結果、Ag誘導体 と Au 誘導体はそれぞれ結晶学的に同一構造である が、配位子の脱離温度に大きな違いがあることを見出 した。Ag 誘導体は Au 誘導体よりも 100 K 程度低い温 度で脱離するため、本研究に有用である。この Ag 系 について、実験課題3)をおこなったが、残念ながら、 配位子の再配置は見られなかった。

2019 年度

二次元層状構造の代替として、1次元鎖状構造を持 つホフマン型配位高分子 Fe(H₂O)₂[Au(CN)₂]₂ (3) につ いて合成実験を行なった。この化合物は金属イオンに Co²⁺ を用いた Co(H₂O)₂[Au(CN)₂]₂ ものは加熱による



置換基サイズと層状化合物の層間空間の広がり

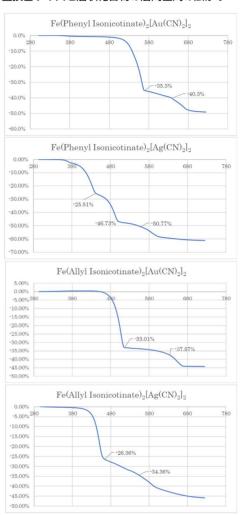


図 2 1-Ag, 1-Au, 2-Ag, 2-Au の TG 測定

アクア配位子脱離からの配位子再配置ができることが報告されている (ref:4) ため、 Fe²⁺ を用 いて作成した本化合物も配位子再配置の可能性が大きく期待できる。この化合物 3 について、 加熱後の再配置を試みたが Co 化合物と同様な配位子の再配置は見られなかった。しかしなが ら、アクア配位子が配位している、もとの状態から、配位子の液体に含侵すると置換反応が容易 に進むことを確認した。

2020 年度

配位子 L の加熱脱離と配位子の交換は難しいことが分 かったが、同時にアクア錯体の固相における配位子置換が 可能なことも発見した。よって、この性質を利用してアク ア配位子を持つホフマン型二次元層状配位高分子をテン プレート構造として、実験課題3)テンプレート構造体へ の配位子 L'の修飾によるホフマン型構造への再構成実

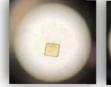




図3 浸潤前の 4 の単結晶写真

図 4 浸潤後の 4

験を実施した。アクア配位子を使用したホフマン型層状化合物の一つである Fe(H2O)[Ni(CN4)]・ G (G = 溶媒分子(H2O, 1,4-ジオキサン, アセトンなど)) (4) に着目して研究を進めた。まず化合 物 4 の 0.2 mm² 程度のプレート状単結晶を作成した(図3)。 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。4日間浸潤後 のサンプル(図4)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。この結果、配位子の置換(および溶媒によっては結晶溶媒の 置換も同時に起きている)を確認したが、結晶表面しか反応が進んでおらず、内部はもとの化合物を保持していた。この結果は本研究目的とは異なるが、コアシェル型構造を作るうえで新たな手法になると考えられる。加えて、この反応では、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)サンプルが存在する。この結果は、Id 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。現在、各種溶媒、各種置換配位子における固相 - 液相の配位交換反応の結果について検討を進めている。

2021 年度

アクア配位子とピリジン系配位子 L¹ が共存するホフマン 型 SCO 化合物 $Fe(L^1)_2[M(CN)_x]_y$ - $Fe(H_2O)_2[M(CN)_x]_y$ (x=2,4, y = 1, 2, M = Ni, Pd, Pt, Ag, Au) は数種類報告されている。こ れらはアクア配位子と L¹ 配位子が、異なる Fe サイトに配 位しており、L¹の配位サイトのみが SCO を示す。この化合 物に対し、異なる配位子 L2 を用いて交換反応を行う。それ ぞれの Fe サイトに異種配位子を取り付けることで、それぞ れのサイトで異なる SCO を起こす 2 段転移型 SCO 化合物 Fe(L¹)₂[M(CN)_x]_y-Fe(L²)₂[M(CN)_x]_y を設計的に作成できると考 えた。L¹ に 4-シアノピリジン (4-CNpy) を用いた Fe(4-CNpy)₂[Au(CN)₂]₂-Fe(H₂O)₂[Au(CN)₂]₂ (5) を用いて配位子 L² の置換反応を試みた。使用する配位子 L² は 3-フルオロピリ ジン (3-Fpy)、 3-クロロピリジン (3-Clpy)、3-メチルピリジン (3-CH₃py)、3,4-ジメチルピリジン (3,4-CH₃py)を用いた。 浸潤 1 週間後のサンプルについて、それぞれ XRD 測定、IR 測定から 配位子置換反応の進行について調べた(図5、6、7)。結果、 3-Fpy を用いたサンプルのみ置換反応が完全に進行しているこ とが確認できた。しかし、3-Fpy と 4-CNpy も置換してしまい、 生成物は Fe(3-Fpy)₂[Au(CN)₂]₂(6) となってしまっている。一方 で他のサンプルはほとんど反応が進行していない。使用した配 位子 L^2 から得られる $Fe(L^2)_2[Au(CN)_2]_2$ は全て、同一の結晶構 造(図1と同一の結晶構造)となる。3-Fpy を使用した浸潤サ ンプルのみが素早く反応した理由は構築される二重シート構 造の層同士の分子間相互作用が特異的に強いためだと思われ (3-Fpy と金属イオンとの配位結合自体は、TG の結果や構造 解析による結合距離から、他のサンプルとそれほど大きな違 いは見られない)。ホフマン型配位高分子は金属イオン同士が シアノ架橋した二次元層状構造に対して、垂直方向にピリジ ン系配位子が配位しており、それぞれの層が噛みこんで積層 した結晶構造をとる。この上の層に配位しているピリジンと 下の層に配位しているピリジンは近接しており、特に3-Fpyサ ンプルでは置換基同士の F-F 間距離が非常に短く(3.152 Å) 、 強い相互作用を示す。すなわち、浸潤反応で1層目が出来上が

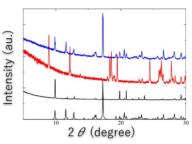


図 5 3-Fpy 浸潤サンブルにおける XRPD パターン(青線:浸潤後サンプル、赤線:浸潤前サンブル、黒線:Fe(3-Fpy)₂[Au(CN)₂]₂ の合成サンプル (上)と単結晶構造解析のシュミレーションパターン(下)(ref:5))

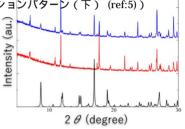


図 6 3,4-CH₃py 浸潤サンプルの XRPD の回折パターン(青線:浸潤 後サンプル、赤線:浸潤前サンプル 黒 線: Fe(3,4-CH₃py)₂[Au(CN)₂]₂ の線結晶構造解析のシュミレーションパターン)

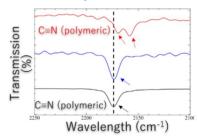


図7 3-Fpy 浸潤サンプルの IR スペクトル (青線:浸潤後サンプル、赤線:浸潤前サンブル黒線:Fe(3-Fpy)₂[Au(CN)₂]₂ の単結晶サンプル

ると二層目も強い相互作用によって自己組織化がスムーズに進行し二層目、三層目と積層が素早く起きているものと思われる。他のアルキルピリジンやハロゲンではそのような強い相互作用がみられないため、浸潤によるレイヤー構造のスタッキングしていくスピードに影響を与えていると考えられる。今後は、層間同士の相互作用の強い他の化合物を対象として同様の実験をおこない、比較・検討していく。

【引用文献】

- 1. J. A. Real, et al. Coordination Chemistry Reviews., 2003, 236, 121
- 2. M. C. Muñoz and J. A. Real, Coordination Chemistry Reviews., 2011, 255, 2068
- 3. Z.-P. Ni, M.-L. Tong, et al. Coordination Chemistry Reviews., 2017, 335, 28
- 4. Julie Lefebvre, et al. Sensors, **2012**, 12, 3669
- 5. T. Kosone, T. Kitazawa, et al. Chemistry Letters., 2008, 37, 422

5 . 主な発表論文等

「雑誌論文〕 計4件(うち査読付論文 4件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 3件)

〔雑誌論文〕 計4件(うち査読付論文 4件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 3件)	
1.著者名	4 . 巻
Kosone Takashi, Kosuge Ryota, Tanaka Morie, Kawasaki Takeshi, Adachi Naoya	46
Notice tallability installed injuries in the control tallocation that the control tallocation in the c	
2.論文標題	5 . 発行年
New family of Hofmann-like coordination polymers constructed with imidazole ligands and	2022年
associated with spin crossover and anisotropic thermal expansions	2022—
3 . 雑誌名	6.最初と最後の頁

New Journal of Chemistry	10540 ~ 10544
日本シューカス ノー・バート・ナー・ボー・フィー・カー・ボー・フィー・カー・オー・フィー・フィー・フィー・フィー・フィー・フィー・フィー・フィー・フィー・フィ	本はの左便
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)	査読の有無
10.1039/d2nj00766e	有
オープンアクセス	国際共著
オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	-
1.著者名	4 . 巻
T. Kosone*, Syogo Okuda, Masaya Kawata, Shunsuke Arai, Ryota Kosuge and Takeshi Kawasaki	6
2.論文標題	5.発行年
, "A New Systematic Construction of Novel Three-Dimensional Spin Crossover Coordination	2021年
Polymers Based on the [Ag12(CN)3] Building Unit"	'
3.雑誌名	6.最初と最後の頁
ACS omega	12187-12193
ACS Olliega	12107-12193
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)	査読の有無
· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	
10.1021/acsomega.1c00892?rel=cite-as&ref=PDF&jav=VoR	有
オープンアクセス	国際共著
オープンアクセスとしている(また、その予定である)	-
3 7777 272 3 6013 (672, 633) 2 633	
1. 7777 ENCO (W.E. CO) (2. CO)	
1 . 著者名	4 . 巻
	_
1.著者名 1)T. Kosone*, Y. Makido, S. Okuda, A. Haigo, T. Kawasaki, D. Akahoshi, T. Saito and T. Kitazawa	_
1 . 著者名	_
1.著者名 1)T. Kosone*, Y. Makido, S. Okuda, A. Haigo, T. Kawasaki, D. Akahoshi, T. Saito and T. Kitazawa	9
1. 著者名 1)T. Kosone*, Y. Makido, S. Okuda, A. Haigo, T. Kawasaki, D. Akahoshi, T. Saito and T. Kitazawa 2. 論文標題 Systematic Designing of Crystal Structure for Hofmann-like Spin Crossover Complexes	5 . 発行年
1.著者名 1)T. Kosone*, Y. Makido, S. Okuda, A. Haigo, T. Kawasaki, D. Akahoshi, T. Saito and T. Kitazawa 2.論文標題	9 5.発行年 2019年
1 . 著者名 1)T. Kosone*, Y. Makido, S. Okuda, A. Haigo, T. Kawasaki, D. Akahoshi, T. Saito and T. Kitazawa 2 . 論文標題 Systematic Designing of Crystal Structure for Hofmann-like Spin Crossover Complexes Fe(L)2[Ag(CN)2]2 3 . 雑誌名	9 5 . 発行年 2019年 6 . 最初と最後の頁
1. 著者名 1)T. Kosone*, Y. Makido, S. Okuda, A. Haigo, T. Kawasaki, D. Akahoshi, T. Saito and T. Kitazawa 2. 論文標題 Systematic Designing of Crystal Structure for Hofmann-like Spin Crossover Complexes Fe(L)2[Ag(CN)2]2	9 5.発行年 2019年
1 . 著者名 1)T. Kosone*, Y. Makido, S. Okuda, A. Haigo, T. Kawasaki, D. Akahoshi, T. Saito and T. Kitazawa 2 . 論文標題 Systematic Designing of Crystal Structure for Hofmann-like Spin Crossover Complexes Fe(L)2[Ag(CN)2]2 3 . 雑誌名	9 5 . 発行年 2019年 6 . 最初と最後の頁
1. 著者名 1)T. Kosone*, Y. Makido, S. Okuda, A. Haigo, T. Kawasaki, D. Akahoshi, T. Saito and T. Kitazawa 2. 論文標題 Systematic Designing of Crystal Structure for Hofmann-like Spin Crossover Complexes Fe(L)2[Ag(CN)2]2 3. 雑誌名 Crystals	9 5 . 発行年 2019年 6 . 最初と最後の頁 370
1 . 著者名 1)T. Kosone*, Y. Makido, S. Okuda, A. Haigo, T. Kawasaki, D. Akahoshi, T. Saito and T. Kitazawa 2 . 論文標題 Systematic Designing of Crystal Structure for Hofmann-like Spin Crossover Complexes Fe(L)2[Ag(CN)2]2 3 . 雑誌名 Crystals 掲載論文のDOI(デジタルオプジェクト識別子)	9 5 . 発行年 2019年 6 . 最初と最後の頁 370 査読の有無
1. 著者名 1)T. Kosone*, Y. Makido, S. Okuda, A. Haigo, T. Kawasaki, D. Akahoshi, T. Saito and T. Kitazawa 2. 論文標題 Systematic Designing of Crystal Structure for Hofmann-like Spin Crossover Complexes Fe(L)2[Ag(CN)2]2 3. 雑誌名 Crystals	9 5 . 発行年 2019年 6 . 最初と最後の頁 370
1.著者名 1)T. Kosone*, Y. Makido, S. Okuda, A. Haigo, T. Kawasaki, D. Akahoshi, T. Saito and T. Kitazawa 2.論文標題 Systematic Designing of Crystal Structure for Hofmann-like Spin Crossover Complexes Fe(L)2[Ag(CN)2]2 3.雑誌名 Crystals 掲載論文のDOI(デジタルオプジェクト識別子) 10.3390/cryst9070370	9 5 . 発行年 2019年 6 . 最初と最後の頁 370 査読の有無 有
1. 著者名 1)T. Kosone*, Y. Makido, S. Okuda, A. Haigo, T. Kawasaki, D. Akahoshi, T. Saito and T. Kitazawa 2. 論文標題 Systematic Designing of Crystal Structure for Hofmann-like Spin Crossover Complexes Fe(L)2[Ag(CN)2]2 3. 雑誌名 Crystals 掲載論文のDOI(デジタルオプジェクト識別子) 10.3390/cryst9070370 オープンアクセス	9 5 . 発行年 2019年 6 . 最初と最後の頁 370 査読の有無 有
1. 著者名 1)T. Kosone*, Y. Makido, S. Okuda, A. Haigo, T. Kawasaki, D. Akahoshi, T. Saito and T. Kitazawa 2. 論文標題 Systematic Designing of Crystal Structure for Hofmann-like Spin Crossover Complexes Fe(L)2[Ag(CN)2]2 3. 雑誌名 Crystals 掲載論文のDOI(デジタルオプジェクト識別子) 10.3390/cryst9070370	9 5 . 発行年 2019年 6 . 最初と最後の頁 370 査読の有無 有
1 . 著者名 1)T. Kosone*, Y. Makido, S. Okuda, A. Haigo, T. Kawasaki, D. Akahoshi, T. Saito and T. Kitazawa 2 . 論文標題 Systematic Designing of Crystal Structure for Hofmann-like Spin Crossover Complexes Fe(L)2[Ag(CN)2]2 3 . 雑誌名 Crystals 掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/cryst9070370 オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	9 5 . 発行年 2019年 6 . 最初と最後の頁 370 査読の有無 有 国際共著 該当する
1 . 著者名 1)T. Kosone*, Y. Makido, S. Okuda, A. Haigo, T. Kawasaki, D. Akahoshi, T. Saito and T. Kitazawa 2 . 論文標題 Systematic Designing of Crystal Structure for Hofmann-like Spin Crossover Complexes Fe(L)2[Ag(CN)2]2 3 . 雑誌名 Crystals 掲載論文のDOI(デジタルオプジェクト識別子) 10.3390/cryst9070370 オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	9 5.発行年 2019年 6.最初と最後の頁 370 査読の有無 有 国際共著 該当する
1.著者名 1)T. Kosone*, Y. Makido, S. Okuda, A. Haigo, T. Kawasaki, D. Akahoshi, T. Saito and T. Kitazawa 2.論文標題 Systematic Designing of Crystal Structure for Hofmann-like Spin Crossover Complexes Fe(L)2[Ag(CN)2]2 3.雑誌名 Crystals 掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/cryst9070370 オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	9 5 . 発行年 2019年 6 . 最初と最後の頁 370 査読の有無 有 国際共著 該当する
1. 著者名 1)T. Kosone*, Y. Makido, S. Okuda, A. Haigo, T. Kawasaki, D. Akahoshi, T. Saito and T. Kitazawa 2. 論文標題 Systematic Designing of Crystal Structure for Hofmann-like Spin Crossover Complexes Fe(L)2[Ag(CN)2]2 3. 雑誌名 Crystals 掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/cryst9070370 オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である) 1. 著者名 T. Kosone*, I. Tomori, D. Akahoshi, T. Saito, T. Kitazawa	9 5.発行年 2019年 6.最初と最後の頁 370 査読の有無 有 国際共著 該当する
1. 著者名 1)T. Kosone*, Y. Makido, S. Okuda, A. Haigo, T. Kawasaki, D. Akahoshi, T. Saito and T. Kitazawa 2. 論文標題 Systematic Designing of Crystal Structure for Hofmann-like Spin Crossover Complexes Fe(L)2[Ag(CN)2]2 3. 雑誌名 Crystals 掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/cryst9070370 オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である) 1. 著者名 T. Kosone*, I. Tomori, D. Akahoshi, T. Saito, T. Kitazawa 2. 論文標題	9 5.発行年 2019年 6.最初と最後の頁 370 査読の有無 有 国際共著 該当する 4.巻 8
1. 著者名 1)T. Kosone*, Y. Makido, S. Okuda, A. Haigo, T. Kawasaki, D. Akahoshi, T. Saito and T. Kitazawa 2. 論文標題 Systematic Designing of Crystal Structure for Hofmann-like Spin Crossover Complexes Fe(L)2[Ag(CN)2]2 3. 雑誌名 Crystals [掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/cryst9070370 オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である) 1. 著者名 T. Kosone*, I. Tomori, D. Akahoshi, T. Saito, T. Kitazawa 2. 論文標題 The New Iron(II) Spin Crossover Complexes with Unique Supramolecular Networks Assembled by	9 5.発行年 2019年 6.最初と最後の頁 370 査読の有無 有 国際共著 該当する
1. 著者名 1)T. Kosone*, Y. Makido, S. Okuda, A. Haigo, T. Kawasaki, D. Akahoshi, T. Saito and T. Kitazawa 2. 論文標題 Systematic Designing of Crystal Structure for Hofmann-like Spin Crossover Complexes Fe(L)2[Ag(CN)2]2 3. 雑誌名 Crystals 掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/cryst9070370 オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である) 1. 著者名 T. Kosone*, I. Tomori, D. Akahoshi, T. Saito, T. Kitazawa 2. 論文標題 The New Iron(II) Spin Crossover Complexes with Unique Supramolecular Networks Assembled by Hydrogen Bonding and Intermetallic Bonding	9 5.発行年 2019年 6.最初と最後の頁 370 査読の有無 有 国際共著 該当する 4.巻 8 5.発行年 2018年
1. 著者名 1)T. Kosone*, Y. Makido, S. Okuda, A. Haigo, T. Kawasaki, D. Akahoshi, T. Saito and T. Kitazawa 2. 論文標題 Systematic Designing of Crystal Structure for Hofmann-like Spin Crossover Complexes Fe(L)2[Ag(CN)2]2 3. 雑誌名 Crystals [掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/cryst9070370 オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である) 1. 著者名 T. Kosone*, I. Tomori, D. Akahoshi, T. Saito, T. Kitazawa 2. 論文標題 The New Iron(II) Spin Crossover Complexes with Unique Supramolecular Networks Assembled by	9 5.発行年 2019年 6.最初と最後の頁 370 査読の有無 有 国際共著 該当する 4.巻 8
1 . 著者名 1)T. Kosone*, Y. Makido, S. Okuda, A. Haigo, T. Kawasaki, D. Akahoshi, T. Saito and T. Kitazawa 2 . 論文標題 Systematic Designing of Crystal Structure for Hofmann-like Spin Crossover Complexes Fe(L)2[Ag(CN)2]2 3 . 雑誌名 Crystals 掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/cryst9070370 オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である) 1 . 著者名 T. Kosone*, I. Tomori, D. Akahoshi, T. Saito, T. Kitazawa 2 . 論文標題 The New Iron(II) Spin Crossover Complexes with Unique Supramolecular Networks Assembled by Hydrogen Bonding and Intermetallic Bonding 3 . 雑誌名	9 5.発行年 2019年 6.最初と最後の頁 370 査読の有無 有 国際共著 該当する 4.巻 8 5.発行年 2018年
1. 著者名 1)T. Kosone*, Y. Makido, S. Okuda, A. Haigo, T. Kawasaki, D. Akahoshi, T. Saito and T. Kitazawa 2. 論文標題 Systematic Designing of Crystal Structure for Hofmann-like Spin Crossover Complexes Fe(L)2[Ag(CN)2]2 3. 雑誌名 Crystals 掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/cryst9070370 オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である) 1. 著者名 T. Kosone*, I. Tomori, D. Akahoshi, T. Saito, T. Kitazawa 2. 論文標題 The New Iron(II) Spin Crossover Complexes with Unique Supramolecular Networks Assembled by Hydrogen Bonding and Intermetallic Bonding	9 5.発行年 2019年 6.最初と最後の頁 370 査読の有無 有 国際共著 該当する 4.巻 8 5.発行年 2018年 6.最初と最後の頁
1 . 著者名 1)T. Kosone*, Y. Makido, S. Okuda, A. Haigo, T. Kawasaki, D. Akahoshi, T. Saito and T. Kitazawa 2 . 論文標題 Systematic Designing of Crystal Structure for Hofmann-like Spin Crossover Complexes Fe(L)2[Ag(CN)2]2 3 . 雑誌名 Crystals 掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/cryst9070370 オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である) 1 . 著者名 T. Kosone*, I. Tomori, D. Akahoshi, T. Saito, T. Kitazawa 2 . 論文標題 The New Iron(II) Spin Crossover Complexes with Unique Supramolecular Networks Assembled by Hydrogen Bonding and Intermetallic Bonding 3 . 雑誌名	9 5.発行年 2019年 6.最初と最後の頁 370 査読の有無 有 国際共著 該当する 4.巻 8 5.発行年 2018年 6.最初と最後の頁
1 . 著者名 1)T. Kosone*, Y. Makido, S. Okuda, A. Haigo, T. Kawasaki, D. Akahoshi, T. Saito and T. Kitazawa 2 . 論文標題 Systematic Designing of Crystal Structure for Hofmann-like Spin Crossover Complexes Fe(L)2[Ag(CN)2]2 3 . 雑誌名 Crystals 掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/cryst9070370 オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である) 1 . 著者名 T. Kosone*, I. Tomori, D. Akahoshi, T. Saito, T. Kitazawa 2 . 論文標題 The New Iron(II) Spin Crossover Complexes with Unique Supramolecular Networks Assembled by Hydrogen Bonding and Intermetallic Bonding 3 . 雑誌名 Crystals	9 5.発行年 2019年 6.最初と最後の頁 370 査読の有無 有 国際共著 該当する 4.巻 8 5.発行年 2018年 6.最初と最後の頁 415
1 . 著者名 1)T. Kosone*, Y. Makido, S. Okuda, A. Haigo, T. Kawasaki, D. Akahoshi, T. Saito and T. Kitazawa 2 . 論文標題 Systematic Designing of Crystal Structure for Hofmann-like Spin Crossover Complexes Fe(L)2[Ag(CN)2]2 3 . 雑誌名 Crystals 掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/cryst9070370 オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である) 1 . 著者名 T. Kosone*, I. Tomori, D. Akahoshi, T. Saito, T. Kitazawa 2 . 論文標題 The New Iron(II) Spin Crossover Complexes with Unique Supramolecular Networks Assembled by Hydrogen Bonding and Intermetallic Bonding 3 . 雑誌名 Crystals 掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)	9 5.発行年 2019年 6.最初と最後の頁 370 査読の有無 有 国際共著 該当する 4.巻 8 5.発行年 2018年 6.最初と最後の頁 415
1 . 著者名 1)T. Kosone*, Y. Makido, S. Okuda, A. Haigo, T. Kawasaki, D. Akahoshi, T. Saito and T. Kitazawa 2 . 論文標題 Systematic Designing of Crystal Structure for Hofmann-like Spin Crossover Complexes Fe(L)2[Ag(CN)2]2 3 . 雑誌名 Crystals [掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/cryst9070370 オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である) 1 . 著者名 T. Kosone*, I. Tomori, D. Akahoshi, T. Saito, T. Kitazawa 2 . 論文標題 The New Iron(II) Spin Crossover Complexes with Unique Supramolecular Networks Assembled by Hydrogen Bonding and Intermetallic Bonding 3 . 雑誌名 Crystals	9 5.発行年 2019年 6.最初と最後の頁 370 査読の有無 有 国際共著 該当する 4.巻 8 5.発行年 2018年 6.最初と最後の頁 415
1 . 著者名 1)T. Kosone*, Y. Makido, S. Okuda, A. Haigo, T. Kawasaki, D. Akahoshi, T. Saito and T. Kitazawa 2 . 論文標題 Systematic Designing of Crystal Structure for Hofmann-like Spin Crossover Complexes Fe(L)2[Ag(CN)2]2 3 . 雑誌名 Crystals 掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/cryst9070370 オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である) 1 . 著者名 T. Kosone*, I. Tomori, D. Akahoshi, T. Saito, T. Kitazawa 2 . 論文標題 The New Iron(II) Spin Crossover Complexes with Unique Supramolecular Networks Assembled by Hydrogen Bonding and Intermetallic Bonding 3 . 雑誌名 Crystals 掲載論文のDOI(デジタルオプジェクト識別子) 10.3390/cryst8110415	9 5.発行年 2019年 6.最初と最後の頁 370 査読の有無 有 国際共著 該当する 4.巻 8 5.発行年 2018年 6.最初と最後の頁 415 査読の有無 有
1 . 著者名 1)T. Kosone*, Y. Makido, S. Okuda, A. Haigo, T. Kawasaki, D. Akahoshi, T. Saito and T. Kitazawa 2 . 論文標題 Systematic Designing of Crystal Structure for Hofmann-like Spin Crossover Complexes Fe(L)2[Ag(CN)2]2 3 . 雑誌名 Crystals [掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/cryst9070370 オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である) 1 . 著者名 T. Kosone*, I. Tomori, D. Akahoshi, T. Saito, T. Kitazawa 2 . 論文標題 The New Iron(II) Spin Crossover Complexes with Unique Supramolecular Networks Assembled by Hydrogen Bonding and Intermetallic Bonding 3 . 雑誌名 Crystals	9 5.発行年 2019年 6.最初と最後の頁 370 査読の有無 有 国際共著 該当する 4.巻 8 5.発行年 2018年 6.最初と最後の頁 415

〔学会発表〕 計16件(うち招待講演 1件/うち国際学会 6件)
1 . 発表者名 小曽根崇・小菅亮太・新井駿祐・他4名
2. 発表標題 Solid-liquid phase self-assembling process for 2-dimentional Hofmann-like coordination polymers
3 . 学会等名 環太平洋国際化学会議2021 (The 2021 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies) (国際学会)
4 . 発表年 2021年
1 . 発表者名 新井駿祐・小曽根崇・小菅亮太・北澤孝史
2.発表標題 Structure and magnetic properties for novel spin crossover coordination polymers by new self-assembling methods
3 . 学会等名 環太平洋国際化学会議2021 (The 2021 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies) (国際学会)
4 . 発表年 2021年
1 . 発表者名 新井 駿祐・小曽根 崇・赤星 大介・北澤 孝史
2 . 発表標題 アクア錯体の配位子置換反応を利用した新規コアシェル構造構築手法の検討と物性評価
3 . 学会等名 錯体化学第71回討論会
4.発表年 2021年
1 . 発表者名 飯嶌 航希・小曽根 崇
2 . 発表標題 ベンジルピリジン系配位子 (L) を用いた新規ホフマン型配位高分子 Fe(L)2[Au(CN)2]2 の合成と構造および構造評価
3.学会等名 日本化学会第102春季年会

4.発表年 2022年

1.発表者名 小曽根 崇・新井 駿祐
2.発表標題 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
3.学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年
1.発表者名 小曽根 崇・〇新井 駿祐
2 . 発表標題 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
3.学会等名 日本化学会第101春季年会
4 . 発表年 2021年
1.発表者名 小曽根 崇・小菅 亮太・新井 駿祐・川田 匡彌
2 . 発表標題 1 次元配位高分子(固体)への配位子(液体)含浸による置換反応を利用したホフマン型2次元シート構造の設計的構築およびスピンクロスオーバー特性評価
3.学会等名 日本化学会第100春季年会
4 . 発表年 2020年
1.発表者名 新井 駿祐、小菅 亮太、小曽根 崇、川田 匡彌
2 . 発表標題 1 次元配位高分子Fe(H2O)2[M(CN2)]2 を利用したホフマン型2次元シート構造Fe(L)2[M(CN)2]2の新奇合成法の検討と構造およびスピンクロスオーバー特性評価

3 . 学会等名

4 . 発表年 2020年

日本化学会第100春季年会

1.発表者名 小曽根崇、拝郷朱夏、奥田翔悟、川崎武志、北澤孝史
2. 発表標題 Systematic Modification of Spin Crossover Properties by Higher Crystal Engineering in Hofmann-Like Motif
3.学会等名 International Congress on Pure & Applied Chemistry (ICPAC) 2018 (招待講演) (国際学会)
4 . 発表年 2018年
1.発表者名 〇拝郷 朱夏、小曽根崇、奥田翔悟、川崎武志、北澤孝史
2.発表標題 Structural and magnetic study of the two-dimensional Hofmann-like coordination polymers with ligand reconstitution
3.学会等名 3rd International Conference of "Science of Technology Innovation" 2018 (国際学会)
4.発表年 2018年
1.発表者名 奥田翔悟、小曽根崇、拝郷朱夏、川崎武志、北澤孝史
2.発表標題 Designing two and three dimensional crystal structure by Hofmann-like motif
3.学会等名 3rd International Conference of "Science of Technology Innovation" 2018 (国際学会)
4 . 発表年 2018年
1.発表者名 小曽根崇、拝郷朱夏、奥田翔悟、川崎武志、北澤孝史
2. 発表標題 Systematic modification of the interlayer networks based on Hoffman-like spin crossover motif
3.学会等名 43rd International Conference on Coordination Chemistry(国際学会)
4.発表年

1 . 発表者名 1)
2 . 発表標題 二重シート構造を持つ新規ホフマン型錯 体開発および配位子の熱安定性の検討
3 . 学会等名 2018年 日本化学会中国四国支部大会
4 . 発表年 2018年
1.発表者名 奥田 翔悟、川崎 武志、齊藤 敏明、赤星 大介、北澤 孝史、小曽根 崇
2 . 発表標題 ホフマン型構造を利用した 2 次元系、 3 次元系配位高分子の構造設計および特性評価
3.学会等名 2018年 日本化学会中国四国支部大会
4 . 発表年 2018年
1 . 発表者名 拝郷朱夏、川崎 武志、齊藤 敏明、赤星 大介、北澤 孝史、小曽根 崇
2 . 発表標題 二重シート構造を持つ新規ホフマン型錯体開発および配位子脱着機能の検討」
3 . 学会等名 第12回分子科学討論会
4 . 発表年 2018年
1 . 発表者名 奥田 翔悟、川崎 武志、齊藤 敏明、赤星 大介、北澤 孝史、小曽根 崇
2 . 発表標題 ホフマン型構造を利用した2次元系、3次元系配位高分子の設計的構築
3.学会等名 第12回分子科学討論会
4 . 発表年 2018年

ĺ	図書〕	計0件
ĺ	図書〕	計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6 . 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
	北澤 孝史	東邦大学・理学部・教授	
研究分担者	(KITAZAWA Takafumi)		
	(60246767)	(32661)	

7.科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------