

令和 3 年 6 月 10 日現在

機関番号：17102

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2020

課題番号：18K14245

研究課題名(和文) 二次元配位高分子ナノ粒子の開発とドメインサイズによる構造ダイナミクス制御

研究課題名(英文) Crystal downsizing of two-dimensional coordination polymers for control of their structural dynamics

研究代表者

大谷 亮 (Ohtani, Ryo)

九州大学・理学研究院・准教授

研究者番号：30733729

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：柔軟なシアノ架橋ネットワーク構造有する二次元配位高分子のナノ粒子を合成し、熱膨張挙動や水吸着特性についてバルク粒子と比較することで、二次元シートのサイズが構造特性に与える影響について明らかにした。ナノ粒子は、バルク粒子よりも小さい熱膨張率を示し、水吸着による構造変化がより低圧領域で生じた。さらに、水吸着量が1分子多くなった。これらの違いは、ジグザグシートが収縮した構造をとることに起因していた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

配位高分子は、配位結合に由来する構造柔軟性により多彩な機能性を示すことから次世代の無機材料として活発に研究されている。近年、粒子サイズが機能性に影響を及ぼし、さらなる機能化につながる事が報告されつつある。しかし、柔軟な二次元シート構造を有する配位高分子に対して粒子サイズの影響を研究した例はなかった。本研究では、柔軟な二次元配位高分子のナノ粒子化で構造特性を制御できることを世界で初めて示した。

研究成果の概要(英文)：This work demonstrated that crystal downsizing of two-dimensional flexible coordination polymers incorporating cyanido-bridged structures impacted on the thermal expansion behavior and water adsorption isotherms by comparing them with those of bulk particles. The nanoparticles exhibited a smaller coefficient of thermal expansion than the bulk particles. Moreover, structural changes in the nanoparticles due to water adsorption occurred in the lower pressure region than the bulk. Interestingly, it was found that the amount of water accommodation by the nanoparticles increased by one molecule than the bulk. These characteristics were caused by structural changes via crystal downsizing, where the zigzag layers had the corresponding contracted structures.

研究分野：金属錯体、配位高分子

キーワード：配位高分子 ナノ粒子 熱膨張 水吸着

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

金属錯体群の中で、金属イオンを有機配位子で架橋した無限骨格を持つ配位高分子は、高い協同性、特異な外場応答性といった特徴を持つことから新しい機能性物質群として近年大きな注目を浴びている。配位結合により構築されるネットワークの柔軟性を利用したガス分子応答性、圧力による圧縮特性、熱膨張性など従来の無機物質では示しえない構造ダイナミクスに着目した機能・物性が報告されてきた。これまでに、配位高分子の機能性を制御し、高機能化するための手法として主に有機配位子を設計し骨格を修飾することが行われてきた。一方で、最近ではネットワークのドメインサイズが配位高分子の機能性に影響を及ぼすことが分かってきた。特に、ガス吸着特性に関して、ナノ粒子化あるいは薄膜化することで、 μm サイズのバルク粒子とは異なるガス圧で吸着挙動を示すなど、結晶の微細化により異なる構造ダイナミクスが発現することが報告されてきた^[1]。これは、配位結合ネットワークのドメインサイズの違いにより生じる協同性の変化が、ガス分子吸着に対する構造変化の障壁に違いをもたらしたためである。このようなドメインサイズによる協同性の変化は、他の固体物質にはない配位高分子のもつネットワーク特有の現象である。一方で、その報告例は未だ少なくガス吸着特性に関する報告のみに限られており、熱や圧力といった物理的刺激を用いた機械的性質に対するドメインサイズの影響について検討された例が全くない。そのため、将来のデバイス作成やナノ工学への応用のためのナノ粒子化が行われている一方で、その機械的性質に関する知見は得られていないのが現状である。物理的刺激はガス分子吸着のような組成が変化する化学的刺激と異なり、フレームワークの柔軟性、ドメインサイズのみを反映した構造変化が起こるため、配位結合ネットワークの本質を捉えることができる。すなわち、あらゆる配位高分子に共通する、配位結合ネットワークの柔軟性および応答性に関する重要な因子が見つかることが期待でき、将来必要とされる配位高分子材料を得るための新しい設計指針を確立することができる。

また、本研究では異方的なシート構造有する二次元配位高分子に着目する。異方的な挙動が期待できる二次元配位高分子は、ナノシート開発などにも欠かせない物質群であるが、熱や圧力といった構造の物理的刺激応答性に関する論文は極めて数が少ない^[2]。将来のデバイス化を見越したうえで、安定性に関する重要な知見も得られると考える。その観点から、本申請における二次元配位高分子のシートのドメインサイズに着目して物理刺激応答性・機械的性質を制御するアイデアは、従来の配位高分子開発では試みられていない発想であり極めて独創的である。

2. 研究の目的

本申請研究では、新規にシアノ架橋二次元配位高分子 $[\text{Mn}(\text{salen})]_2[\text{ReN}(\text{CN})_4]$ を合成し、単結晶・バルク粒子・ナノ粒子での熱膨張や水吸着特性といった構造物性の違いを明らかにすることを目的とした。また、関連して $[\text{Fe}(\text{salen})]_2[\text{M}(\text{CN})_4]$ ($\text{M} = \text{MnN}, \text{Pt}$) の合成も行い、申請者が知見を深めてきた既報物質の $[\text{Mn}(\text{salen})]_2[\text{Mn}(\text{CN})_4]$ とも比較することで、二次元錯体ネットワーク中の節にある金属イオン種の違いが構造柔軟性に与える影響についても検討した。

3. 研究の方法

合成溶媒として水を用いて、二次元配位高分子 $[\text{Mn}(\text{salen})]_2[\text{ReN}(\text{CN})_4]$ 、 $[\text{Fe}(\text{salen})]_2[\text{M}(\text{CN})_4]$ ($\text{M} = \text{MnN}, \text{Pt}$) の単結晶およびバルク粉末を作成した。また、水の代わりにクロロホルムを溶媒として用いることで、 $[\text{Mn}(\text{salen})]_2[\text{ReN}(\text{CN})_4]$ の均一なナノ粒子を作成した。温度変化の X 線回折測定からそれぞれの熱膨張挙動について明らかにした。また、室温での水吸着等温線の測定を行った。

4. 研究成果

・ナノ粒子化による構造特性の変化

水中で $[\text{ReN}(\text{CN})_4]^{2-}$ と $[\text{Mn}(\text{salen})]^+$ をゆっくり拡散させることで、 $[\text{Mn}(\text{salen})]_2[\text{ReN}(\text{CN})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**1**·**3H₂O**) の単結晶を得た。単結晶 X 線結晶構造解析から空間群 $Pbcn$ で結晶化し、 $[\text{Mn}(\text{salen})]^+$ のアキシャル位にシアノ基が配位した二次元シアノネットワーク構造を構築していることが示された。傘型の $[\text{ReN}(\text{CN})_4]^{2-}$ が上向きと下向き交互に並んだジグザグの二次元シートが積層した結晶構造であった。先行研究の類縁体 $[\text{Mn}(\text{salen})]_2[\text{MnN}(\text{CN})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**2**·**2H₂O**; 空間群 $P4/ncc$) と結晶構造を比較すると^[3]、**1** は **2** よりも 1 つ多くの水分子を取り込むことで、面内の構造ひずみが観測された (図 1 (a))。また、昇温により段階的に結晶水が抜けることで、ひずみが解消され、空間群は $P4/ncc$ へと構造変化した (図 1 (b))。この段階的な水の脱着挙動は、TG 測定からも示された。また、**1** と **2** は Re と Mn の原子半径の違いを反映して **1** のほうが **2** よりも二次元シートのジグザグピッチが大きくなっていた。

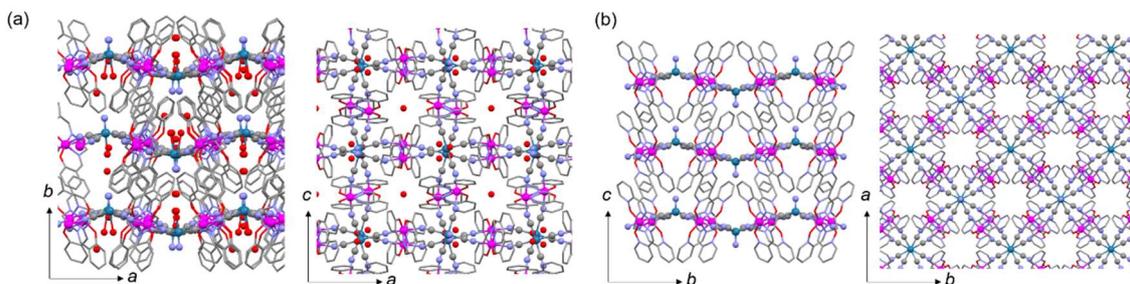


図 1. (a) $1 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の結晶構造。 (b) 1 の結晶構造。

1 に対して温度変化の単結晶構造解析を行うことで熱膨張挙動を観測したところ、 $a (= b)$ 軸に関しては負の熱膨張を示し、 c 軸に関しては正の熱膨張を示した。この異方的な熱膨張挙動は、二次元シートが収縮する構造変化により生じていた。より詳細な分子構造の変化について検討すると、 $[\text{Mn}(\text{salen})]^+$ ユニット周りの構造ひずみの緩和現象により二次元シートを収縮させていることが分かった。この熱膨張メカニズムは既報の 2 と同様である。一方で、 2 よりも 1 の方が大きな熱膨張率を示した。具体的には、ジグザグシートの収縮が大きくなることで、面内の負の熱膨張が大きくなり、同期して面間方向の正の熱膨張も大きくなった。すなわち、ジグザグピッチの拡張により二次元シートの構造柔軟性も向上したことを示している。

クロロホルム溶媒により合成することで、 1 のナノ粒子 (1_{NP}) を得た。 1_{NP} の電子顕微鏡 (SEM) および原子間力顕微鏡 (AFM) 測定から、厚みがおおよそ 2 nm のナノシートが積層した形態をとっていることが分かった (図 2)。また、粉末 X 線回折から、水溶媒の攪拌操作により得たバルク粒子 (1_{bulk}) よりナノ粒子の方が収縮したジグザグシートを構築していることが分かった。このダウンサイズによるシート構造の変化は、柔軟な二次元シート構造特有であると考えられる。すなわち、二次元シートのドメインサイズが小さくなることで、シート積層方向の相互作用が弱くなり、シート間距離が伸びると同時にジグザグシートは収縮したと考えることができる。現在、理論計算を用いて、ドメインサイズと二次元シート積層体の安定化エネルギーに関してより詳細な検討を進めているところである。

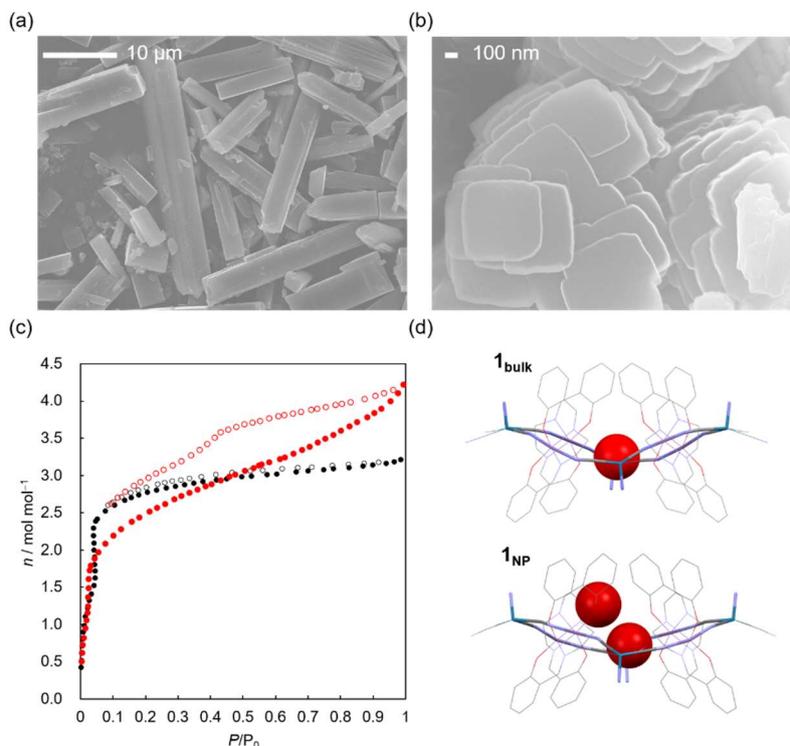


図 2. (a) 1_{bulk} および (b) 1_{NP} の SEM 像。 (c) 水吸着等温線 (黒: 1_{bulk} 、赤: 1_{NP})。 (d) リートベルト解析により明らかになった新しい水吸着サイト。

また、ダウンサイズによる構造変化に伴い、熱膨張挙動にも変化が観測された。それぞれのサンプルについてシンクロトロンにて温度変化の粉末 X 線回折測定を行い、熱膨張率を算出した。 1_{NP} と 1_{bulk} の面内と面間の熱膨張率の比較を行うと、 1_{NP} の方が面内と面間の熱膨張率が小さい一方で、体積熱膨張率は大きくなることがわかった。これは、 1_{NP} が、より収縮した二次元シ

ート構造をもつことで熱による構造変化が小さくなったことと、より長い面間距離をもつことで、熱により二次元シートが離れていく構造変化の体積に対する影響が顕著に大きくなったためであると考えられる。

さらに、**1_{NP}** と **1_{bulk}** では水吸着挙動の顕著な違いが観測された。**1_{bulk}** の室温での水吸着等温線から相対圧 $0.05 P/P_0$ でステップが観測され、最終的に3分子の水を吸着した(図2(c))。この吸着量に関しては、単結晶構造解析結果と TGA 測定結果とも一致している。低圧領域におけるステップは、二次元シートの面内ひずみを伴う構造変化に由来するものと考えられる。一方で、**1_{NP}** は同様の構造変化を伴った水吸着がより低圧の $0.025 P/P_0$ で生じた。これは、粒子サイズの縮小に伴ってシートが小さくなることで、水分子の取り込みに由来する構造変化の活性化エネルギーが小さくなったことを示している。

また、興味深いことに **1_{NP}** の方が **1_{bulk}** よりも1分子多く水吸着を示すことが明らかとなった。そこで、完全に水を充填した **1_{NP}·4H₂O** に関して、SPring-8 での回折データを基にリートベルト解析をおこなったところ、シート内に新たな水吸着サイトが発現したことが分かった(図2(d))。これは、上記のダウンサイズによる構造変化により二次元シートがより波打った構造となることで面内のチャンネルが大きくなり、更に水分子を取り込めることになったことを示している。また、面内ひずみも小さくなっていることが示された。これは、上記の、ステップを伴う吸着挙動の低圧化とも一致する結果である。

以上の結果は、柔軟な二次元配位シートのナノ粒子化による構造機能化を示した初めての例である。

・中心金属イオンの電子状態が構造特性に与える影響について

さらに、[Mn(salen)]Cl の代わりに、[Fe(salen)]Cl を用いることで、鉄中心をもつ二次元配位高分子類縁体 [Fe(salen)]₂[M(CN)₄] {M = MnN (**3**) および Pt (**4**)} を合成した^[4]。それぞれに対して単結晶 X 線構造解析から構造を決定した。構造解析の結果、**3** および **4** は、[Fe(salen)]⁺ ユニットのアキシシャル位に [M(CN)₄]²⁻ のシアノ基が配位、架橋することで構築されるジグザグシートが積層した構造を有していた(図3)。興味深いことに、先行研究である [Mn(salen)]₂[M(CN)₄] (M = MnN, Pt) と比べて、面内方向の格子定数が縮み、積層方向の格子定数は伸びていることが分かった。この異方的な結晶パラメータの変化は、Fe(III) イオンと Mn(III) イオンの電子状態の違いにより金属イオン周りの結合距離が変化したこと起因している。すなわち、Mn(III) イオンではヤーンテラー効果により、Mn(salen) のアキシシャル位方向、すなわちシアノ基の配位結合距離が伸長する。一方で、Fe(III) イオンにおいては、より短い配位結合を形成するためジグザグシートが縮んだ構造をとり、 $a(=b)$ 軸長が縮む。その結果、salen 配位子が面外方向に立つように配置するため、 c 軸長が伸びた。また、Fe 化合物では、結晶水が入らないことが明らかとなった。これは、ジグザグシートの収縮により、水を取り込めるサイトが存在しなくなったためと考えられる。

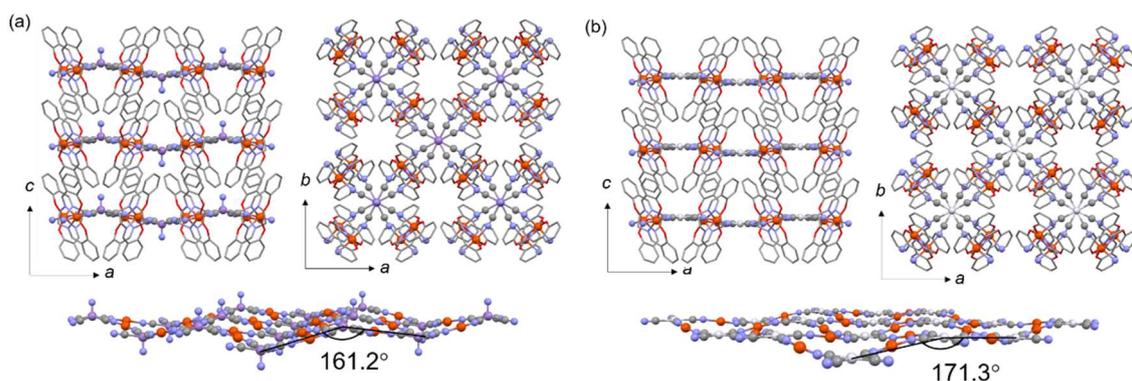


図3. (a) **3** の結晶構造。(b) **4** の結晶構造。

さらに、**3** および **4** に対して、温度可変の単結晶 X 線構造解析を行うことで、二次元配位高分子の熱膨張挙動の評価を行った。両化合物共に、温度上昇に伴い面内方向が縮むような負の熱膨張挙動を示した。一方で面間が広がるような正の熱膨張挙動を示すことが明らかになった。これらの熱膨張率を、先行研究である [Mn(salen)]₂[M(CN)₄] (M = MnN, Pt) と比べると、それぞれ小さな異方的熱膨張挙動および大きな異方的熱膨張挙動を示した。これは、対象とする二次元配位高分子の熱膨張メカニズムである [M(salen)]⁺ 周りの構造ひずみを金属イオンの電子状態で調節した結果である。すなわち、金属イオン周りの結合が短くなることで小さい [FeN₄O₂] を与え、分子ユニットの [salen-N₂] とのズレが変化したことを反映している。特に、**4** に関しては、二次元ゼロ熱膨張を示した [Mn(salen)]₂[Pt(CN)₄] と同様の構造を持っているにも拘らず負の熱膨張を示したことから、構造ひずみが大きくなることで構造変化の自由度が大きくなり負の熱膨張が発現したことを示している(図4)。すなわち、先行研究で提唱した熱膨張メカニズムに「金属イオン周りの構造変化に対する自由度」という新しい因子を加えることができた。

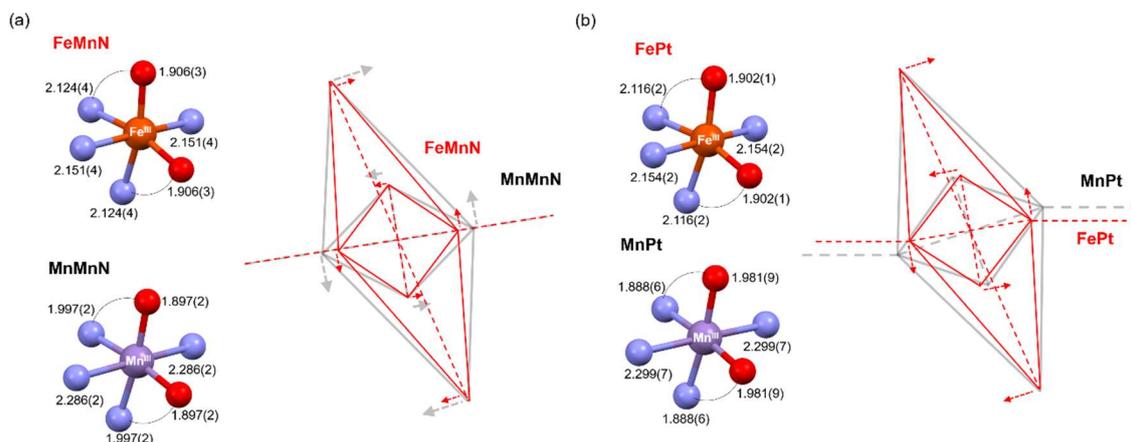


図4. (a) および (b) 金属イオン周りの結合長と構造ひずみ緩和の比較図。

<結論>

本研究では、柔軟な二次元配位高分子をナノ粒子化することで異方的に構造変化することを発見し、構造柔軟性や水吸着特性への影響を明らかにした。シートサイズ（ドメイン）が小さくなることで面間相互作用が弱くなり、シート間距離が伸びることがダウンサイズによる構造変化のメカニズムであると考えられる。また、錯体ネットワークの節にあたる金属イオン種の電子状態で熱膨張特性を調節できることを明らかにした。

二次元配位高分子の構造柔軟性に関する知見が深まってきており、さらに化合物を展開し知見を蓄積することで、二次元配位高分子の構造力学特性に関する一般的な機構を提唱することができるかと期待している。一方で、研究開始段階では、圧縮挙動についても目的としていたが今のところ検討は行えておらず、今後の課題である。ダイヤモンドアンビルセルを用いた圧縮による構造変化やナノインデントを用いた機械的特性の評価を検討することになっている。

<引用文献>

- [1] (a) S. Ehrling, H. Miura, I. Senkovska, S. Kaskel, *Trends Chem.* **2021**, 3, 291-304; (b) Y. Sakata, S. Furukawa, M. Kondo, K. Hirai, N. Horike, Y. Takashima, H. Uehara, N. Louvain, M. Meilikhov, T. Tsuruoka, S. Isoda, W. Kosaka, O. Sakata, S. Kitagawa, *Science* **2013**, 339, 193-196; (c) S. Sakaida, K. Otsubo, O. Sakata, C. Song, A. Fujiwara, M. Takata, H. Kitagawa, *Nat. Chem.* **2016**, 8, 377-383.
- [2] S. A. Hodgson, J. Adamson, S. J. Hunt, M. J. Cliffe, A. B. Cairns, A. L. Thompson, M. G. Tucker, N. P. Funnell, A. L. Goodwin, *Chem. Commun.* **2014**, 50, 5264-5266.
- [3] (a) R. Ohtani, R. Yamamoto, T. Aoyama, A. Grosjean, M. Nakamura, J. K. Clegg, S. Hayami, *Inorg. Chem.* **2018**, 57, 11588-11596; (b) R. Ohtani, A. Grosjean, R. Ishikawa, R. Yamamoto, M. Nakamura, J. K. Clegg, S. Hayami, *Inorg. Chem.* **2017**, 56, 6225-6233.
- [4] R. Ohtani, J. Yanagisawa, L. O. Benjamin, M. Ohba, *ChemNanoMat* **2021**, 7, 534-538.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計22件（うち査読付論文 22件 / うち国際共著 12件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Nakaya Manabu, Ohtani Ryo, Lindoy Leonard F., Hayami Shinya	4. 巻 8
2. 論文標題 Light-induced excited spin state trapping in iron(iii) complexes	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry Frontiers	6. 最初と最後の頁 484 ~ 498
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0QI01188F	査読の有無 有
オープンアクセス 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	国際共著 -
1. 著者名 Yoshino Haruka, Yamagami Kohei, Wadati Hiroki, Yamagishi Hirona, Setoyama Hiroyuki, Shimoda Sayuri, Mishima Akio, Le Ouay Benjamin, Ohtani Ryo, Ohba Masaaki	4. 巻 60
2. 論文標題 Coordination Geometry Changes in Amorphous Cyanide-Bridged Metal-Organic Frameworks upon Water Adsorption	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 3338 ~ 3344
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.0c03742	査読の有無 有
オープンアクセス 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	国際共著 -
1. 著者名 Fujii Susumu, Ohtani Ryo, Kuwabara Akihide	4. 巻 50
2. 論文標題 Theoretical investigation of tetrahedral distortion of four-coordinate iron(ii) centres in FePd(CN) ₄	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 1990 ~ 1994
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0DT04155F	査読の有無 有
オープンアクセス 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	国際共著 -
1. 著者名 Nakaya Manabu, Ohtani Ryo, Hayami Shinya	4. 巻 2020
2. 論文標題 Guest Modulated Spin States of Metal Complex Assemblies	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 European Journal of Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 3709 ~ 3719
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ejic.202000553	査読の有無 有
オープンアクセス 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	国際共著 -

1. 著者名 Ohtsubo Yuta, Mishima Akio, Hori Akihiro, Matsuda Ryotaro, Ohtani Ryo, Ohba Masaaki	4. 巻 49
2. 論文標題 Swift and Efficient Nuclear Spin Conversion of Molecular Hydrogen Confined in Prussian Blue Analogs	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 149 ~ 152
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.190829	査読の有無 有
オープンアクセス 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	国際共著 -

1. 著者名 Akiyoshi Ryohei, Kuroiwa Keita, Sakuragi Mina, Yoshimoto Soichiro, Ohtani Ryo, Nakamura Masaaki, Lindoy Leonard F., Hayami Shinya	4. 巻 56
2. 論文標題 Double-layered honeycomb architectures constructed via hierarchical self-assembly of hexagonal spin crossover cobalt(ii) metallacycles	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 5835 ~ 5838
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0CC02628J	査読の有無 有
オープンアクセス 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	国際共著 -

1. 著者名 Sasaki Kenta, Yamate Hitomi, Yoshino Haruka, Miura Hiroki, Shimoda Yuushi, Miyata Kiyoshi, Onda Ken, Ohtani Ryo, Ohba Masaaki	4. 巻 56
2. 論文標題 Vapor switching of the luminescence mechanism in a Re(v) complex	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 12961 ~ 12964
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0CC05462C	査読の有無 有
オープンアクセス 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	国際共著 -

1. 著者名 Yanagisawa Junichi, Hiraoka Tomoaki, Kobayashi Fumiya, Saito Daisuke, Yoshida Masaki, Kato Masako, Takeiri Fumitaka, Kobayashi Genki, Ohba Masaaki, Lindoy Leonard F., Ohtani Ryo, Hayami Shinya	4. 巻 56
2. 論文標題 Luminescent ionic liquid formed from a melted rhenium(v) cluster	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 7957 ~ 7960
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0CC02937H	査読の有無 有
オープンアクセス 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	国際共著 -

1. 著者名 Ohtani Ryo, Kawano Kenichi, Kinoshita Masanao, Yanaka Saeko, Watanabe Hikaru, Hirai Kenji, Futaki Shiroh, Matsumori Nobuaki, Uji i Hiroshi, Ohba Masaaki, Kato Koichi, Hayami Shinya	4. 巻 59
2. 論文標題 Pseudo Membrane Jackets: Two Dimensional Coordination Polymers Achieving Visible Phase Separation in Cell Membrane	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 17931 ~ 17937
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202006600	査読の有無 有
オープンアクセス 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	国際共著 -

1. 著者名 Ohtani Ryo, Matsunari Hiromu, Yamamoto Takafumi, Kimoto Koji, Isobe Masaaki, Fujii Kotaro, Yashima Masatomo, Fujii Susumu, Kuwabara Akihide, Hijikata Yuh, Noro Shin ichiro, Ohba Masaaki, Kageyama Hiroshi, Hayami Shinya	4. 巻 59
2. 論文標題 Responsive Four Coordinate Iron(II) Nodes in FePd(CN) ₄	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 19254 ~ 19259
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202008187	査読の有無 有
オープンアクセス 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	国際共著 -

1. 著者名 Ohtani Ryo, Yanagisawa Junichi, Matsunari Hiromu, Ohba Masaaki, Lindoy Leonard F., Hayami Shinya	4. 巻 58
2. 論文標題 Homo- and Heterosolvent Modifications of Hofmann-Type Flexible Two-Dimensional Layers for Colossal Interlayer Thermal Expansions	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 12739 ~ 12747
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.9b01660	査読の有無 有
オープンアクセス 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	国際共著 該当する

1. 著者名 Kobayashi Fumiya, Ohtani Ryo, Nakamura Masaaki, Lindoy Leonard F., Hayami Shinya	4. 巻 58
2. 論文標題 Slow Magnetic Relaxation Triggered by a Structural Phase Transition in Long-Chain-Alkylated Cobalt(II) Single-Ion Magnets	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 7409 ~ 7415
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.9b00543	査読の有無 有
オープンアクセス 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	国際共著 該当する

1. 著者名 Hiraoka Tomoaki, Ohtani Ryo, Nakamura Masaaki, Lindoy Leonard F., Hayami Shinya	4. 巻 25
2. 論文標題 Water Induced Breaking of the Coulombic Ordering in a Room Temperature Ionic Liquid Metal Complex	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemistry - A European Journal	6. 最初と最後の頁 7521 ~ 7525
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.201900069	査読の有無 有
オープンアクセス 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	国際共著 該当する

1. 著者名 Kusumoto Sotaro, Koga Atsushi, Kobayashi Fumiya, Ohtani Ryo, Kim Yang, Lindoy Leonard F., Hayami Shinya, Nakamura Masaaki	4. 巻 48
2. 論文標題 Weak ferromagnetism derived from spin canting in an amido-bridged homochiral Mn(III) 1-D coordination polymer	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 8617 ~ 8622
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9DT00593E	査読の有無 有
オープンアクセス 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	国際共著 該当する

1. 著者名 Kobayashi Fumiya, Ohtani Ryo, Teraoka Saki, Yoshida Masaki, Kato Masako, Zhang Yingjie, Lindoy Leonard F., Hayami Shinya, Nakamura Masaaki	4. 巻 25
2. 論文標題 Phosphorescence at Low Temperature by External Heavy Atom Effect in Zinc(II) Clusters	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemistry - A European Journal	6. 最初と最後の頁 5875 ~ 5879
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.201900343	査読の有無 有
オープンアクセス 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	国際共著 該当する

1. 著者名 Ohtani Ryo, Yamamoto Riho, Ohtsu Hiroyoshi, Kawano Masaki, Pirillo Jenny, Hijikata Yuh, Sadakiyo Masaaki, Lindoy Leonard F., Hayami Shinya	4. 巻 48
2. 論文標題 Consecutive oxidative additions of iodine on undulating 2D coordination polymers: formation of I-Pt-I chains and inhomogeneous layers	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 7198 ~ 7202
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c8dt04624g	査読の有無 有
オープンアクセス 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	国際共著 該当する

1. 著者名 Kobayashi Fumiya, Ohtani Ryo, Kusumoto Sotaro, Lindoy Leonard F., Hayami Shinya, Nakamura Masaaki	4. 巻 47
2. 論文標題 Wheel-type heterometallic ferromagnetic clusters: [Ni7-xMx(HL)6(μ3-OMe)4(μ3-OH)2]Cl2 (M = Zn, Co, Mn; x = 1, 3)	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 16422 ~ 16428
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C8DT03275K	査読の有無 有
オープンアクセス 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	国際共著 該当する

1. 著者名 Ohtani Ryo, Yamamoto Riho, Aoyama Takuya, Grosjean Arnaud, Nakamura Masaaki, Clegg Jack K., Hayami Shinya	4. 巻 57
2. 論文標題 Positive and Negative Two-Dimensional Thermal Expansion via Relaxation of Node Distortions	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 11588 ~ 11596
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.8b01617	査読の有無 有
オープンアクセス 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	国際共著 該当する

1. 著者名 Nakaya Manabu, Ohtani Ryo, Shin Jong Won, Nakamura Masaaki, Lindoy Leonard F., Hayami Shinya	4. 巻 47
2. 論文標題 Abrupt spin transition in a modified-terpyridine cobalt(ii) complex with a highly-distorted [CoN6] core	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 13809 ~ 13814
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C8DT02367K	査読の有無 有
オープンアクセス 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	国際共著 該当する

1. 著者名 Kusumoto Sotaro, Kobayashi Fumiya, Ohtani Ryo, Zhang Yingjie, Harrowfield Jack, Kim Yang, Hayami Shinya, Nakamura Masaaki	4. 巻 47
2. 論文標題 Creating capsules with cubanes	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 9575 ~ 9578
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C8DT01911H	査読の有無 有
オープンアクセス 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	国際共著 該当する

1. 著者名 Akiyoshi Ryohei, Hirota Yuma, Kosumi Daisuke, Ohtani Ryo, Nakamura Masaaki, Lindoy Leonard F., Hayami Shinya	4. 巻 47
2. 論文標題 Ferroelectric and luminescence properties of zinc(ii) and platinum(ii) soft complexes	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 14288 ~ 14292
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C8DT01100A	査読の有無 有
オープンアクセス 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	国際共著 該当する

1. 著者名 Tsukiashi Asami, Min Kil Sik, Terasawa Hiroaki, Yoshinaga Sosuke, Takeda Mitsuhiro, Ohtani Ryo, Nakamura Masaaki, Lindoy Leonard F., Hayami Shinya	4. 巻 47
2. 論文標題 Proton Relaxation Time in Water-soluble Metal Complex Nanoparticles	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 598 ~ 600
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.180038	査読の有無 有
オープンアクセス 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	国際共著 該当する

[学会発表] 計5件 (うち招待講演 3件 / うち国際学会 3件)

1. 発表者名 Ryo Ohtani
2. 発表標題 Melting of a 1D cyanide-bridged coordination polymer
3. 学会等名 7th Asian Conference on Coordination Chemistry (ACCC7) (Kuala Lumpur, Malaysia) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Ryo Ohtani
2. 発表標題 Ionic liquid metal complexes consisting of tetracyano-metalate units
3. 学会等名 第69回錯体化学討論会 (名古屋大学・名古屋)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Ryo Ohtani
2. 発表標題 Control of structural distortions for polar materials
3. 学会等名 the Symposium of Functional Coordination Chemistry 2019 (Sun Yet-Sen university, Guangzhou, China) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 R. Ohtani
2. 発表標題 Structural Dynamics of 1D and 2D Cyanide-bridged Coordination Polymers: Thermal Expansion and Melting
3. 学会等名 日本化学会第99回春季年会 the Asian International Symposium -Coordination Chemistry and Organometallic Chemistry- (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 R. Ohtani, T. Hiraoka, H. Matsunari, S. Hayami
2. 発表標題 Tunable anisotropic thermal expansions of two-dimensional coordination polymers
3. 学会等名 43rd International Conference on Coordination Chemistry (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔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

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
---------	---------