

プロトン化したヘキサメチレンテトラミンからなるイオン結晶の構造

¹山口大院・創成科学, ²東北大・多元研
○森田萩乃¹, 星野哲久², 芥川智行², 綱島亮¹

Structure of ionic crystal consisting of protonated hexamethylenetetramine

○Hagino Morita¹, Norihisa Hosino², Tomoyuki Akutagawa², Ryo Tsunashima¹
¹Graduate School of Sciences and Technology for Innovation, Yamaguchi University, Japan
²Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University, Japan

【Abstract】

Ionic molecular ionic crystals of protonated hexamethylenetetramine (hmta) were newly prepared with changing types of counter anion and numbers of proton on hmta; (hmtaH)Cl (**1**), (hmtaH)Br (**2**) and (hmtaH₂)(NH₄)Br₃ (**3**). Single crystal XRD analysis revealed that compound **1** and **2** contains mono-protonated hmtaH⁺ crystallized with so-called CsCl-type with 1:1 ratio. On the other hand, compound **3** employs ABX₃ perovskite-type structure. Details in crystallographic analysis and dielectric properties will be discussed.

【序】

正四面体型分子は立方体に類似した高い対称性を有すものの対称中心がないため、構造のわずかな歪によって有限の分極が生じる。また、プロトンや金属イオンで四面体を架橋してできるネットワーク型構造は、アイスルールに伴うマクロスコピックなフラストレーション系など、特徴的な構造物性が多い。この点で、ヘキサメチレンテトラミン(hmta ; Figure 1)は、4つのルイス塩基点を四面体の頂点に持つσ結合からなる球状分子であり、柔軟な分子変形(歪)と対称性の崩れやフラストレーション系などへの発展が期待できるものの、酸性下での安定性が低いために物質開拓が限られてきた。今回、様々なハロゲン化水素を用いて hmta の結晶化を試み、塩化セシウム型の構造をとる (hmtaH)Cl (**1**)と (hmtaH)Br (**2**)、ABX₃型のペロブスカイト型構造の (hmtaH₂)(NH₄)Br₃ (**3**)の3種類の単結晶を単離し、構造と誘電物性を明らかにしたので報告する。

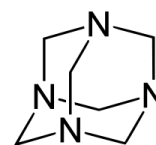


Figure 1. hexamethylenetetramine

【方法 (実験・理論)】

hmta 水溶液と塩酸または臭化水素酸を 1:1 のモル比で混合し、室温で数日放置することで単結晶を得た。また同様の結晶化を、モル比 1:2 で行った場合、臭化水素酸を用いた系でのみ単結晶が得られた。得られた単結晶の構造決定と諸分析を単結晶 X 線構造解析、CHN 元素分析、FT-IR、GC-MS 測定、TG-DTA 測定、DSC 測定、誘電率測定、SHG 測定で行った。

【結果・考察】

単結晶 X 線構造解析 (173 K)・CHN 元素分析から、1:1 の仕込み比で得られた結晶の組成を(hmtaH)Cl (**1**), (hmtaH)Br (**2**)^[1]と決定した。分子配列は、カチオン(アニオン)の単純格子の中心にある間隙を、アニオン(カチオン)が占めた塩化セシウム型構造に対

応していた。表 1 には、**1**、**2** 及び **3** の結晶系、空間群、水素結合長、構造許容因子(t)をまとめた。カチオン：アニオンの組成が 1:1 の塩では、イオン半径比を t (<1)として、 $t > 0.73$ で塩化セシウム型、 $0.73 > t > 0.41$ で塩化ナトリウム型となることが知られている。両者の t 値は塩化セシウム型構造に適したイオンサイズであることを示唆し、実験結果と良い相関があった。

結晶中の hmta はモノプロトン体であり、1 つの NH^+ がハロゲン化物イオンと $\text{N}\cdots\text{X}$ 距離 3.001 Å (**1**)、3.191 Å (**2**)で水素結合し、立方格子から歪んだ構造を取っていた。それに伴い、hmta 分子の対称性は正四面体 T_d から C_3 と m にそれぞれ低下したものの、両者の分子骨格や配列に大きな変化はなかった。多結晶試料を用いて誘電率の温度依存性と DSC を評価したところ、分解点近くの 420 K までの温度範囲で、構造相転移を示す顕著な異常は見られず、共に極性結晶であることが示唆された。

3 は $(\text{hmtaH}_2)(\text{NH}_4)\text{Br}_3$ の組成であり、単結晶 X 線構造解析から $(\text{hmtaH}_2)^{2+}$ と NH_4^+ が ABX_3 型ペロブスカイトの A、B に対応した構造であった(Figure 2)。6 つの臭化物イオンが八面体の頂点に位置した構造で、内部に存在するカチオン B は元素分析からアンモニウムイオンであることを確認した。hmta は酸性条件下でゆっくりとアンモニウムとホルムアルデヒドに分解することが知られている^[2]。これまでも、金属を含有しない類似のペロブスカイト型構造が A=有機アンモニウム、B=アンモニウムイオンで報告されている^[3-4]。無機ペロブスカイト型構造は、構造許容因子($t = (r_A + r_X) / \sqrt{2}(r_B + r_X)$)が 0.8 から 1.0 の範囲で得られる。結晶構造から得た hmta の半径を用いて t の値を見積もったところ、0.84 と立方晶から歪んだペロブスカイト型構造を示唆し、実験結果と良い相関を示した。結晶内の対称性は $Pma2$ の空間群で自発分極を持った構造であった。誘電率の温度依存性評価を行ったところ 415 K 付近に周波数に低依存な誘電異常が見られた(Figure 3)。当日は、熱分析や構造の温度依存性等と併せ、**1-3** の詳細を報告する予定である。

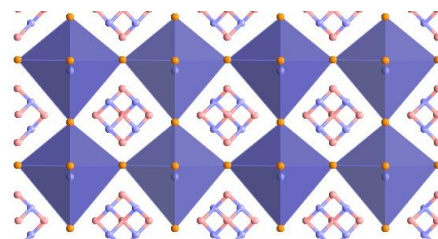


Figure 2. Structure of **3**

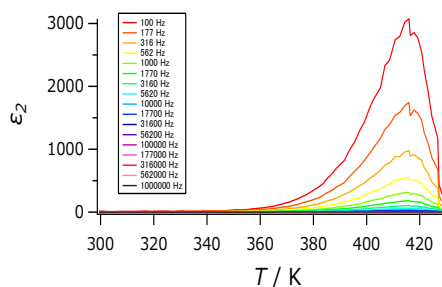


Figure 3. Temperature dependence of dielectric constant (imaginary part) of **3**

Table 1. Structure data of **1**, **2** and **3**

Compound	1	2	3
Crystal system	Monoclinic	Trigonal	Orthorhombic
Space group	Cm	R3m	Pma2
Hydrogen bond ($\text{X}\cdots\text{N}(\text{hmta})$ / Å)	3.001	3.191	disordered
Types of structure		CsCl-type	Perovskite
Tolerance factor	0.74	0.79	0.84

【参考文献】

- [1] C.W. Thomas *et al*, *Acta Cryst.* **1983**, C39, 134-136. [2] H. Tada, *J. Am. Chem. Soc.*, **1958**, 3, 255-263. [3] C. A. Bremner *et al*, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 10960-10961. [4] R.-G. Xiong *et al*, *Science*, **2018**, 361, 151-155.

一次元配位高分子 (EmIm)₂[Mn(N)(CN)₄] の融解現象

¹熊本大院自然

○平岡知朗¹, 大谷亮¹, 速水真也¹

Melting phenomenon of one-dimensional coordination polymer (EmIm)₂[Mn(N)(CN)₄]

○Tomoaki Hiraoka¹, Ryo Ohtani¹, Shinya Hayami¹

¹ Graduate School of Science and Technology, Kumamoto University, Japan

【Abstract】 Coordination polymers (CPs) have attracted much attentions as functional crystalline materials. While, ionic liquids (ILs) incorporating metal complex molecules have been recently developed because of their excellent performance derived from metal complex functions. Materials that show the reversible transformation between CPs and ILs will lead to unique dynamic properties, however, the reports about such reversible transformation between CPs and ILs by external stimuli are still limited. In this study, we synthesized (EmIm)₂[Mn(N)(CN)₄] by mixing (PPh₄)₂[Mn(N)(CN)₄] and EmImNTf₂ at a ratio of 1:2. This compound is a cyano-bridged one dimensional coordination polymer (1D-CP) that incorporates lattice waters. These water molecules are removed around 332K. Moreover, we revealed that this compound transformed to IL by heating up to 372K and returns to the 1D-CP by cooling under water vapor.

【序】 配位高分子は金属イオンと架橋配位子からなる無機有機複合材料であり、構造の多様性及び固体状態で極めて安定なことから、その特徴を生かした機能性物質群として活発に研究されている。一方でイオン液体は、高い熱的安定性、電気化学的安定性などの特徴を持つ第3の液体として注目されており、特に金属錯体系のイオン液体は、イオン液体としての特性と金属錯体由来の優れた機能性を併せ持つ新しい機能性材料である。この異なる化学的性質を持つ配位高分子とイオン液体を可逆的に相互変換することが出来れば、材料としての成型性だけではなく、よりダイナミックな機能創出につながることを期待できる。しかし、一般的に金属錯体分子は分子サイズが大きく、電荷的相互作用が強いために結晶化してしまうという問題点がある。そのため今までに外部刺激に応答して相互変換が行われた例はほとんど報告されていない。そこで我々は、[Mn(N)(CN)₄]²⁻錯体(**Fig. 1**)に着目した。この錯体は5配位構造であり、オープンメタルサイトを持つことで配位高分子を形成することが知られており、触媒能についても研究が盛んに行われている。当研究室では、[Mn(N)(CN)₄]²⁻錯体を用いて新規配位高分子を合成し、外部刺激での相互変換を検討した。



Fig. 1. [Mn(N)(CN)₄]²⁻

【実験方法】

(PPh₄)₂[Mn(N)(CN)₄]と EmIm(C₂F₅SO₂)₂N (EmIm = 1-Ethyl-3-methylimidazolium)を 1:2 のモル比で混合し、水層から抽出することにより単結晶として(EmIm)₂[Mn(N)(CN)₄]

·1.5H₂O を得た。この単結晶を用いて、X 線構造解析および DSC 測定を行った。

【結果・考察】

単結晶構造解析より、室温ではシアノ基が架橋した一次元配位高分子であることが明らかになった(**Fig. 2.**)。これは、[Mn(N)(CN)₄]²⁻錯体の持つオープンメタルサイトに 4 つのシアノ基のうち 1 つが配位することでジグザグ型の一次元鎖を形成していると考えられる。さらに、この[Mn(N)(CN)₄]²⁻錯体の一次元鎖の間には EmIm⁺と水分子が存在していることが分かった。

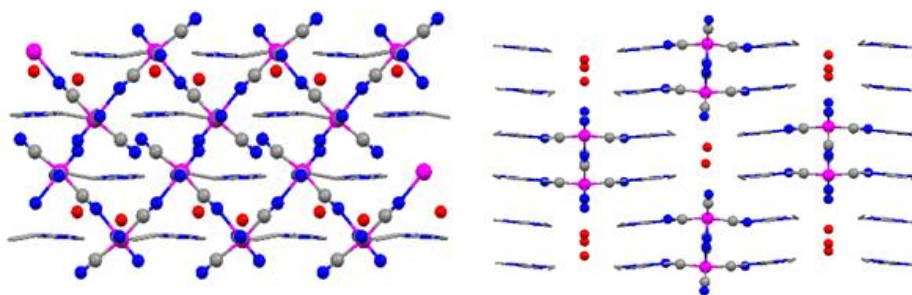


Fig. 2. Crystal structure and packing of (EmIm)₂[Mn(N)(CN)₄]²⁻·1.5H₂O

次にこの単結晶の DSC 測定を行ったところ、2 つのピークが観測され、372K のピークは融解ピークであった。しかし、融解後に水分子が存在しない状況で冷却を行うと元の固体状態、つまり一次元配位高分子には戻らないことが分かった。そこで、このイオン液体に水分子を吸わせることで固体に戻るのか検討を行ったところ、水分子存在下では固体状態に戻ることが確認できたことから、この一次元配位高分子は加熱を行うことによりイオン液体化し、水分子存在下で冷却を行うことにより再び一次元配位高分子に戻る固体-液体転移を示すことが明らかとなった。当日の発表では、この化合物の融解現象および固体液体転移について詳細に述べる。

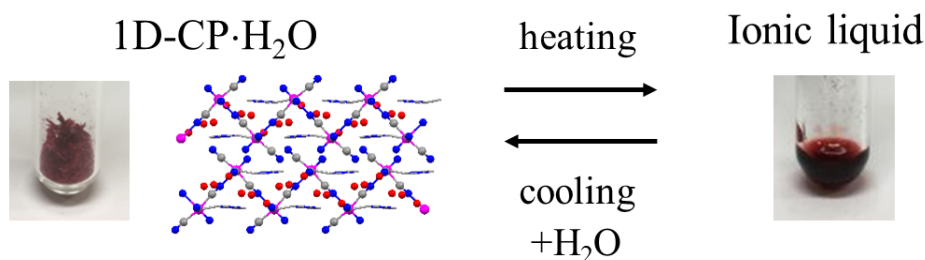


Fig. 3. photo of a reversible solid-liquid transition by heating and cooling

【参考文献】

- [1] R. Ohtani, S. Hayami *et al.*, *Inorg. Chem.* 2017, 56, 6225-6233.
- [2] W. Zhang, Y. Song, *et al.*, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 5332.
- [3] A. Mudring, *et al.*, *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 5338-5345
- [4] M. Kato, *et al.*, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 3400-3406

分子科学討論会の講演要旨は、この書式に上書きして作成し、5Mb以下のPDF形式の電子ファイルとして提出してください。

1. 原稿の分量はA4判2ページとする。
2. マージンは上下左右ともに25 mmとする。
3. ページ番号は付さないこと。
4. 1ページ目の左上に講演番号を記載すること。
5. 演題、所属、著者名は日本語と英語を併記すること。
6. 要旨は150語程度の英語で作成すること。
7. 図表の表記、図の脚注、表の表題は英語で示すこと。図にはカラーを使用してよい。
8. 参考文献は角括弧[]付きの番号で表記し、最後に【参考文献】リストを付ける。
9. フォーマットの詳細は下記のTable.1, 2を参照のこと。

Table 1. Font sizes to be used in the manuscript #, the title, the names of the authors, and *affiliations*.

	講演番号	演題(日)	所属・著者(日)	演題(英)	著者(英)	所属(英)
フォント	Helvetica	MS ゴシック	MS 明朝	Times New Roman		
サイズ	14	14	12	14	12	
スタイル	左寄せ	センタリング				
		太字		太字		イタリック

Table 2. Font sizes to be used in the abstract, the body text, references, figure captions, and table titles.

	Abstract	本文	文献	図の脚注 (英)	表の表題 (英)
フォント	Times New Roman	MS 明朝	Times New Roman / MS 明朝	Times New Roman	
サイズ	12		10		11
スタイル	両端揃え		左寄せ		

【方法 (実験・理論)】

【結果・考察】

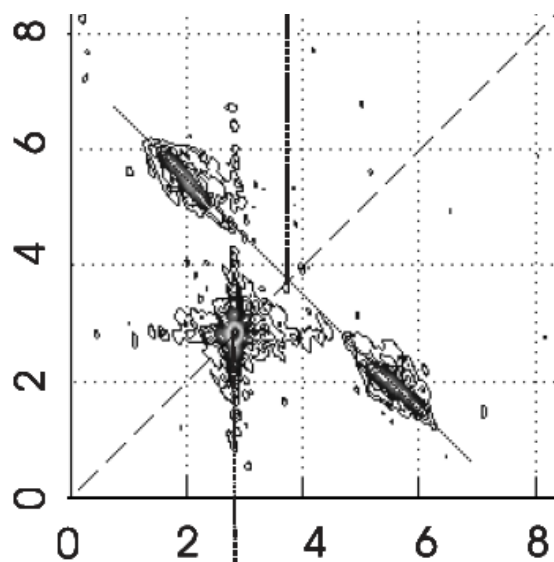


Fig. 1. Experimental Data.

【参考文献】

- [1] T R. Ohtani, S. Hayami *et al.*, *Inorg. Chem.* 2017, 56, 6225-6233.
- [2] H. Sendai and T. Fukuoka, "Theory of X parameter", (John Wiley, New York, 2018), pp. 12-24.
- [3] 福岡, 仙台, 兵庫, 第2回分子科学討論会, 1P001 (2008).
- [4]

カテコール縮環型金属ジチオレン錯体：
水素結合による多様な集積構造と中心金属置換効果

¹東大物性研, ²KEK PF/CMRC

○横森 創¹, 上田 顕¹, 熊井 玲児², 村上 洋一², 森 初果¹

**Catechol-fused metal-dithiolene complexes: various assembled structures
based on hydrogen bonds and metal substitution effects**

○So Yokomori¹, Akira Ueda¹, Reiji Kumai², Youichi Murakami², Hatsumi Mori¹

¹ The Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo, Japan

² KEK PF/CMRC, Japan

【Abstract】 Molecular materials can provide various unique assembled structures, functionalities, and physical properties, which are fundamentally based on a variety of the structures and properties of the component molecules. Under this background, our group has focused on hydrogen-bonded (H-bonded) molecular materials, to explore further aspects of the molecular materials. Recently, we have successfully constructed a three-dimensional (3D) H-bonded framework structure based on a metal-dithiolene complex for the first time. This framework structure is composed of the monoanionic species of the metal-dithiolene complex with catechol moieties and crystal water molecules; thus, the framework is negatively charged, in contrast to most of the previous examples. In this presentation, we report the details of this unique H-bonded framework structure and discuss the effects of the included solvents or water, counter cations, and central metal ion in the formation of the framework.

【序】 分子性物質は分子・集合構造や組成などの多くの自由度を有しており、多様な機能・物性を発現することから、化学、物理を始めとする幅広い物質科学分野で注目を集めている。近年では、金属有機構造体 (MOFs) [1] や共有結合性有機構造体 (COFs) [2]、そして水素結合性有機構造体 (HOFs) [3] などのフレームワーク構造を有する物質群も多数見いだされており、基礎・応用の観点から盛んに研究が行われている。中でも HOFs は、MOFs や COFs に比べて、溶液状態での取り扱いが容易で、結晶性や柔軟性にも優れていることから最近ますます注目を集めている。しかし、その報告例は MOFs や COFs に比べると多くなく、さらなる物質開発が求められている。

このような背景のもと、最近我々は、カテコール部位を有する金属ジチオレン錯体 $\text{Au}(\text{catdt})_2$ (Fig. 1, top; $M = \text{Au}$) を基に3次元水素結合型フレームワークの合成に成功した (Fig.1, bottom) [5]。このフレームワークは、アニオン種 $[\text{Au}(\text{catdt})_2]^-$ と H_2O (結晶水) から構成されており、内部には対カチオン Ph_4P^+ が包接されている。このようなアニオン性のフレームワーク構造は珍しく [6]、本発表では、この構造の詳細ならびに構造形成の起源について、いくつかの類縁結晶と比較しながら、結晶溶媒や対イオン、中心金属の観点から報告・考察する。

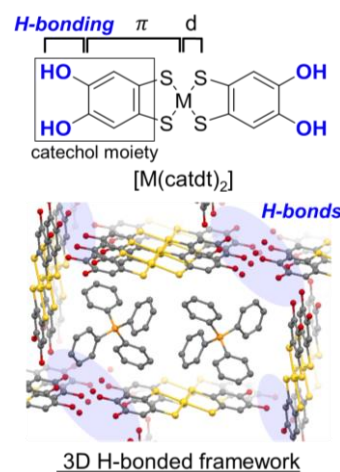


Fig. 1. Chemical structure of $\text{M}(\text{catdt})_2$ [4] and 3D H-bonded framework in a $[\text{Au}(\text{catdt})_2]^-$ anion salt.

【実験方法】 アニオン塩 $(\text{Ph}_4\text{P})_3[\text{Au}(\text{catdt})_2]2\text{Br}$ (**1A**)を Ar 雰囲気下、 H_2O - MeOH 中で攪拌した。得られた黄土色粉末を THF/Hex、Acetone/Hex、 $\text{MeCN}/\text{Et}_2\text{O}$ を用いて液液拡散法によって再結晶したところ、結晶 **1B**, **1C**, **1D** がそれぞれ得られた。これらの結晶について単結晶 X 線構造解析を行い、組成ならびに結晶構造を明らかにした。

【結果・考察】 単結晶 X 線構造解析の結果、これらの結晶 **1B**, **1C**, **1D** はいずれも $[\text{Au}(\text{catdt})_2]^-$ と対カチオン Ph_4P^+ を 1:1 で含んでいることが分かった。これらに加えて、**1B**, **1C**, **1D** はそれぞれ THF (2 分子)、水 (0.5 分子)、 Et_2O (1 分子) を結晶溶媒として含んでおり、組成式は $(\text{Ph}_4\text{P})[\text{Au}(\text{catdt})_2] \cdot \text{X}$ (X = 結晶溶媒) となる。Fig. 2a, c に示すように、結晶 **1C**, **1D** はともに、 $[\text{Au}(\text{catdt})_2]^-$ 分子を基盤としたアニオン性の 3 次元フレームワーク構造を有しており、その内部には Ph_4P^+ が包摂されていた。さらに、フレームワーク中にはカテコール部位を介した多数の $[\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}]$ 水素結合が形成されていた。このように両者のフレームワーク構造は一見すると同様に見えるが、以下に示すように、含まれる溶媒分子の違いによる顕著な違いを有していることが分かった。

水を含む **1C** では、 $[\text{Au}(\text{catdt})_2]^-$ 分子のカテコール部位間に加えて、カテコール部位-水分子間にも水素結合が存在し、水分子がフレームワーク骨格内に含まれていた。これは水分子の立体的に小さく、水素結合ドナーかつアクセプターとして働く特性を反映した結果であると考えられる。これにより、 $[\text{Au}(\text{catdt})_2]^-$ 分子は隣接することが可能となり、さらに $[\text{Au}(\text{catdt})_2]^-$ 分子横方向の $\text{S} \cdots \text{S}$ 相互作用も加わることで、フレームワーク構造をより安定化していた (Fig. 2a, b)。一方、 Et_2O を含む **1D** では、 $[\text{Au}(\text{catdt})_2]^-$ は分子横方向で隣接しておらず、 $\text{S} \cdots \text{S}$ 相互作用は観測されなかった (Fig. 2c, d)。これは、 $[\text{Au}(\text{catdt})_2]^-$ と水素結合した Et_2O 分子の比較的大きな立体障害に起因すると考えられる。

さらに他の類縁結晶との比較から、水素結合に加えて、 $\text{S} \cdots \text{S}$ 相互作用やカチオン-アニオン相互作用などが共同的に働くことで 3 次元型フレームワーク構造が形成されていることが分かった。以上の結果は、この錯体分子が、これまで報告例の少ないアニオン性水素結合型フレームワークの構成要素として有望であることを示している。さらにこの 3 次元フレームワーク構造は、金属ジチオレン錯体系において初めての例であり、ジチオレン錯体に対する水素結合性置換基導入効果としても興味深い。

【参考文献】

[1] Q-L. Zhu et al. *Chem. Soc. Rev.*, **43**, 5468 (2014) [2] S-Y. Ding et al. *Chem. Soc. Rev.*, **42**, 548 (2013) [3] Y-F. Han et al. *Molecules*, **22**, 266 (2017) [4] D. Coucouvanis et al. *Inorg. Chem.* **48**, 8830 (2009). [5] 横森ら, 日本化学会第 98 回春季年会, 1E3-01 (2018) [6] A. Karmakar et al. *Coord. Chem. Rev.*, **307**, 313 (2016)

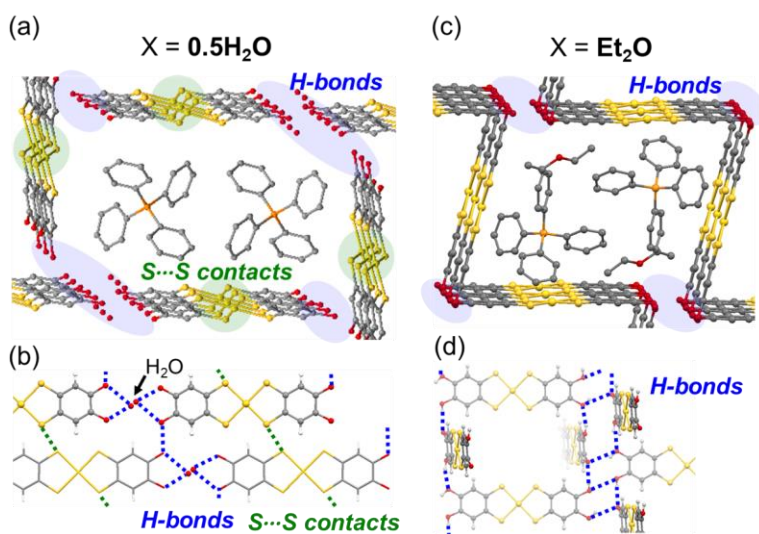


Fig. 2. 3D H-bonded framework in (a) **1C** and (c) **1D** and intermolecular interactions around $\text{Au}(\text{catdt})_2$ in (b) **1C** and (d) **1D**.

二重水素結合鎖の大規模再配列に起因する 2-ピロリドン-クロラニル酸錯体の相転移挙動

¹京大院理, ²JASRI/SPring-8, ³筑波大数理物質

○堂ノ下将希¹, 林幹大¹, 池田龍一¹, 吉田幸大¹, 河口彰吾²,
杉本邦久², 山村泰久³, 齋藤一弥³, 北川宏¹

Phase Transition Behavior of a [2-Pyrrolidone]-[Chloranilic Acid] Molecular Complex with Drastic Rearrangements of Double Hydrogen-Bonded Chains

○Masaki Donoshita¹, Mikihiro Hayashi¹, Ryuichi Ikeda¹, Yukihiro Yoshida¹, Shogo Kawaguchi²,
Kunihisa Sugimoto², Yasuhisa Yamamura³, Kazuya Saito³, Hiroshi Kitagawa¹

¹*Division of Chemistry, Graduate School of Science, Kyoto University, Japan*

²*Japan Synchrotron Radiation Research Institute, Japan*

³*Department of Chemistry, Faculty of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba, Japan*

【Abstract】 We investigated the structural phase transition behavior of a hydrogen-bonded co-crystal composed of 2-pyrrolidone (2-Py) and chloranilic acid (CA) molecules in a 2:1 molar ratio (**1**). 2-Py and CA work as proton acceptor and donor, respectively, so that crystal structure of **1** consists of hydrogen-bonded tapes with an alternating arrangement of a 2-Py dimer and a CA molecule (Fig. 1a). Using variable-temperature X-ray diffraction measurements, we found two phase transition pathways; one is a reversible transition between **High-A** and **Low-A** and the other is an irreversible transition from **High-A** to **High-B** via **Low-B**. The change in out-of-plane molecular motion of 2-Py is a main factor of the reversible transition. On the other hand, the change in the motion of 2-Py as well as the switching of intertape interactions through Cl \cdots π and π - π contacts is an important factor of the irreversible transition.

【序】 分子性結晶は、分子間相互作用の僅かな変化によりその物性が大きく変化しうるため、構造相転移に関する研究が盛んである。我々は、プロトンアクセプターである2-ピロリドン(2-Py)とプロトンドナーであるクロラニル酸(CA)が2:1の組成比で構成された分子性錯体(**1**)に着目し、その構造相転移挙動を調査してきた[1]。1の結晶は、多重水素結合より形成した2-PyとCAの一次元テープ(Fig. 1a)が平行に並んだシート構造(Fig. 1b)を有する。室温では、積層方向のテープ間相互作用の違いにより2種類の結晶多形(準安定相 **High-A** 相と安定相 **High-B** 相)が存在する。**High-A** では、CA分子間のCl \cdots π 相互作用によりシートがダイマーを形成する一方、**High-B** では、2-Py分子間の π \cdots π 相互作用によりシートは一様に積層している(Fig. 2b,d)。さらに、**High-A** を用いた温度可変X線回折測定から、低温で2種類の結晶構造(**Low-A** 相、**Low-B** 相)が存在することを見出している。本研究では、粉末X線回折測定(PXRD)、単結晶X線回折測定(SCXRD)、

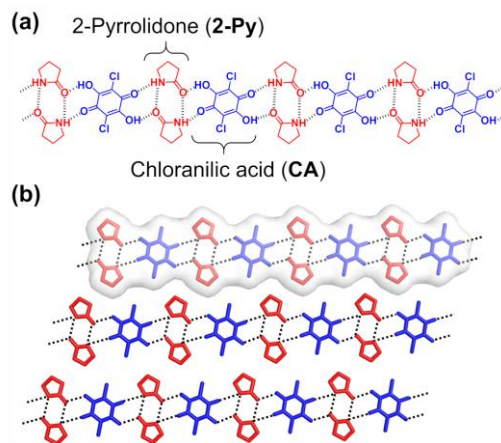


Fig. 1. (a) 1D hydrogen-bonded tape and (b) 2D assembly of **1**.

示差走査熱量測定(DSC)を行い、各相転移の発現機構ならびに各相の熱力学的安定性について検討した[2]。

【実験結果と考察】1の準安定相(High-A)は、2-PyとCAを熱アセトニトリルに溶解した後、冷却して得た。High-Aの単結晶試料を用いて温度可変SCXRD測定を行った結果、High-A → Low-B → High-Bの逐次転移とHigh-A ↔ Low-Aの互変転移の2種類の単結晶-単結晶相転移が観測された(Fig. 2)。High-A → Low-B転移では、シートダイマーが約7 Å平行移動することにより、積層様式が交互積層から分離積層に変化する(Fig. 2b,c)。この際、

High-Aでダイマー内のみ存在したCA分子間のCl⋯π相互作用が結晶全体に広がることで安定化に寄与し、転移が誘起されると考えられる。分子振動に着目すると、High-Aで見られた2-Pyの面外振動が転移に伴い凍結し、対応する炭素原子の等価等方性原子変位パラメーター U_{eq} の急激な減少が観測された。面外振動する2-Py分子はHigh-Aでは隣接ダイマーの空孔に位置しており、これが運動の凍結と共に空孔から外れることがこの転移の引き金となることを見出した。続くLow-B → High-B転移では、各シートが約2 Å一様に平行移動する(Fig. 2c,d)。この際、シート間の支配的な相互作用がCA分子間Cl⋯πから2-Py分子間π⋯πへと組み変わることが転移の主要因であると考えられる。得られたHigh-B単結晶は100 Kまで転移を示さない。High-Bにおける100 Kでの密度(1.64 g cm⁻³)はLow-B(1.59 g cm⁻³)より高く、High-Bが高い凝集エネルギーを有する熱力学的安定相であることが明らかになった。一方、High-A ↔ Low-A転移では、逐次転移で見られたシートの大規模な平行移動は見られない(Fig. 2a,b)。High-Aで見られた2-Pyの面外振動がLow-Aでは凍結することから、この分子運動の凍結が互変転移の主要因であると考えられる。

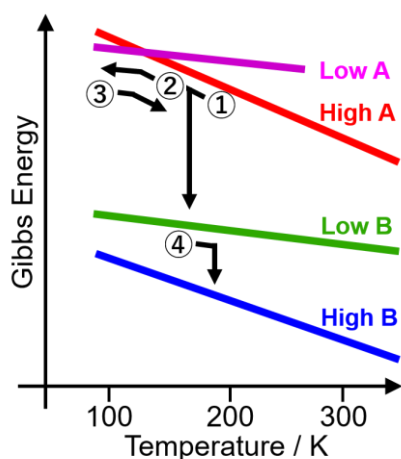


Fig. 3. Proposed Gibbs energy diagram of 1 versus temperature.

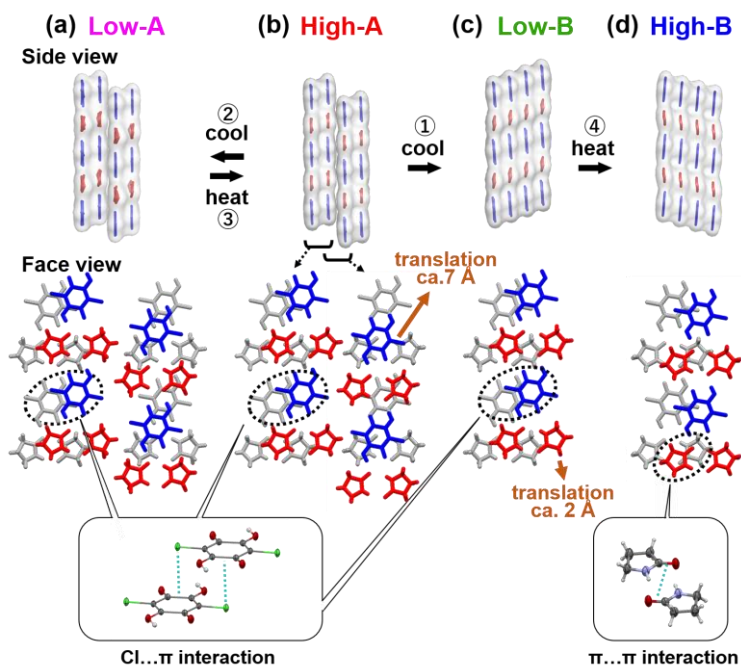


Fig. 2. Side view (top) and face view (bottom) of stacked tapes of (a) Low-A, (b) High-A, (c) Low-B, and (d) High-B.

転移挙動の全容を検討するため、多結晶試料を用いたPXRD測定を行った結果、逐次転移と互変転移の共存が観測された。降温過程ではHigh-A → Low-B転移が170 Kから、High-A → Low-A転移が130 Kで観測された。続く昇温過程では、Low-A → High-A転移が140 Kで、Low-B → High-B転移が190 Kから観測された。以上のことから、Fig. 3に示す定性的なエネルギーダイアグラムが示唆される。当日は、先行研究との比較も踏まえ、1の相挙動について詳細に議論する。

【参考文献】[1] 堂ノ下他、第11回分子科学討論会、4P037 (2017).
[2] M. Donoshita *et al.*, *Chem. Commun.*, in press (DOI: 10.1039/C8CC04376K).

一次元鎖状構造を持つジチオレン鉄(III) およびニッケル(III)錯体の磁氣的性質

¹千葉大IGPR, ²千葉大院工, ³千葉大院融合, ⁴名大院理
○水津理恵^{1,2}, 花本大智³, 星野勝義², 坂本一之², 阿波賀邦夫⁴

Magnetic Properties of 1D Iron(III) and Nickel(III) Chain Complexes with Dithiolene Ligands

○Rie Suizu^{1,2}, Daichi Hanamoto³, Katsuyoshi Hoshino²,
Kazuyuki Sakamoto², Kunio Awaga⁴

¹ Institute for Global Prominent Research, Chiba University, Japan

² Department of Materials Science, Chiba University, Japan

³ Department of Nanomaterials Science, Chiba University, Japan

⁴ Department of Chemistry, Nagoya University, Japan

【Abstract】 The low dimensional magnet often shows the unique magnetism such as spin Peierls transition and Haldane gap. The new low dimensional magnets $[\text{NEt}_4][\text{M}^{\text{III}}(\text{dmtdap})_2]$ ($\text{M} = \text{Ni}$ (**1**), Fe (**2**)) formed dimers with face-to-face stackings, which are connected by side-by-side electrostatic interaction between the thiadiazole rings in the crystals. However, these complexes show completely different and specific magnetic behavior in spite of the isostructures. The nickel complex **1** is diamagnetic below 100 K arising from the strong dimerization, whereas the iron complex **2** has finite value at low temperature. It is caused by the difference of the spin state and the temperature dependence of the metal-metal distances. The crystal structures at very low temperature will be also discussed.

【序】 低次元磁性体は古くから研究されており、理論的に取り扱いやすいことから、Spin Peierls 転移[1]や Haldane gap 問題[2]などの興味深い物性が提案されている。有機ラジカルや金属錯体は、その分子の異方性に由来する低次元性ゆえに、低次元磁性体を構築しやすく、特異的な物性を示す。今回、配位子末端にチアジアゾール環を持つジチオレン錯体 $[\text{NEt}_4][\text{M}^{\text{III}}(\text{dmtdap})_2]$ ($\text{M} = \text{Ni}$ (**1**), Fe (**2**))は、結晶中において二量体化しており、一次元鎖状構造を形成するが、その磁化率の温度依存性は全く異なる(Fig. 1)。どちらも二量体化モデルではフィティング特異的である。そこでさまざまな温度における結晶構造解析を行い、構造と磁氣的挙動の相関について考察したので報告する。

【実験】 ニッケル錯体 **1** は $[\text{NEt}_4]_2[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{dmtdap})_2]$ を電解酸化することで、鉄錯体 **2** は dmtdap 配位子と $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ との反応によって得られた粉末を再結晶することで、それぞれ黒色針状結晶を得た。これらの結晶を用いて、結晶構造解析と磁化率測定を行った。

【結果と考察】 ニッケル錯体 **1** と鉄錯体 **2** の結晶構

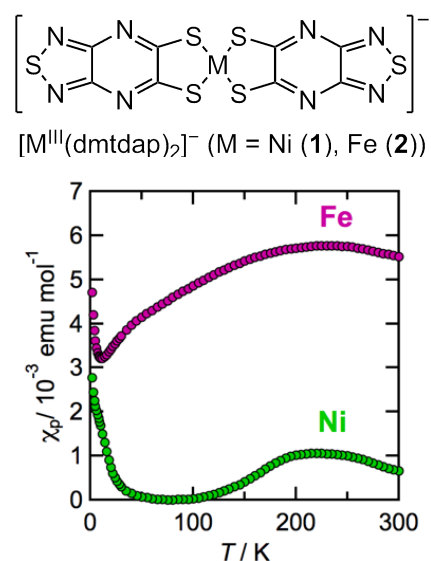


Fig. 1. Temperature dependence of the paramagnetic susceptibility χ_p of **1** and **2**.

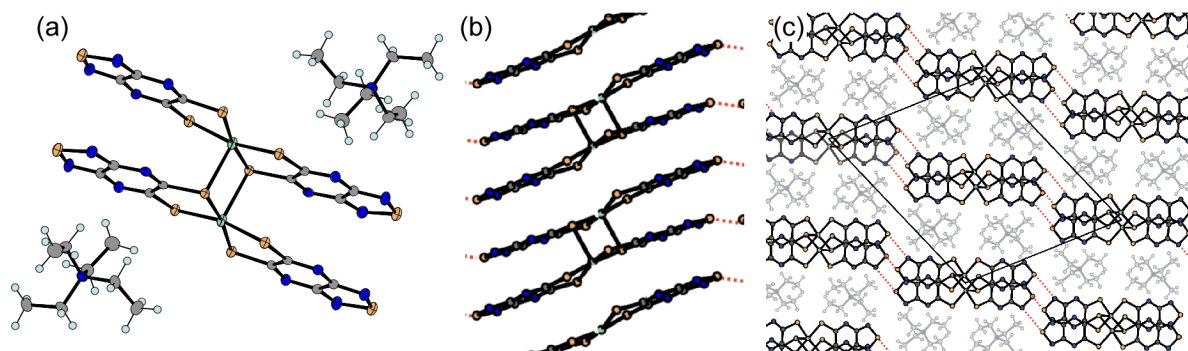


Fig. 2. Crystal structures of **1** at 150 K. (a) dimerized structure, (b) π -stacked dimers parallel to b axis, (c) column packing in the ac plane.

造は互いに同型であり、単斜晶系 $P2_1/n$ に属する。150 K における **1** の結晶構造を Fig. 2 に示す。分子は二量体構造(Fig. 2(a))を形成し、 b 軸方向に積層していた(Fig. 2(b))。

また ac 面内に van der Waals 半径[3]の和 (3.35 Å) よりも短い S...N 距離が存在し、それを介して 3 次元的なネットワークを形成していた(Fig. 2(c))。Fig. 3 に二量体内および二量体間の金属間距離 (d_1 および d_2) の温度依存性を示す。150 K にて二量体積層構造 (d_1 : 3.3 Å, d_2 : 4.2 Å) だったが、高温になるにつれ単純に均一構造に近づいているように見えた (d_1 : 3.7 Å, d_2 : 3.9 Å)。しかし磁化率の温度依存性(Fig. 1)の挙動が説明できない。すなわち **1** は $S = 1/2$ であるが、低温では強く二量化し反磁性となっている。温度を上げていくと 100 K から二量体融解による磁化率の上昇の後に、250 K あたりから磁化率の減少が観測されており、単純に均一構造に近づいている系では見られない現象である。これは高温において、熱振動による二量体の組み替えが起きた結果、生じた反強磁性相互作用によって磁化率が減少したと考えられ、均一構造は二つの二量体構造の時間平均の結果であることを示唆している。

一方、鉄錯体 **2** の結晶構造は **1** とほぼ同様であるが、磁化率の温度依存性の挙動は **1** と異なり、低温で反磁性にならない。この違いの理由としてはスピン状態および二量体内の金属間距離の違いが挙げられる。メスバウアー分光 (Fig. 4) と EPR 測定より、**2** は中間スピン状態 ($S = 3/2$) を取ることがわかっている。さらに **1** と比べて **2** の二量体内の金属間距離が若干長いいため、反強磁性相互作用が小さいことが予想される。そのため低温で反磁性にならず基底状態で有限の磁化を持ったと考えられる。当日は極低温における構造も併せて、物性と構造の相関について報告する。

【参考文献】

- [1] J. C. Bonner and M. E. Fisher, *Phys. Rev.*, **135**, A640 (1964). [2] F. D. M. Haldane, *Phys. Lett.*, **8**, 153 (1973). [3] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **68**, 441 (1964).

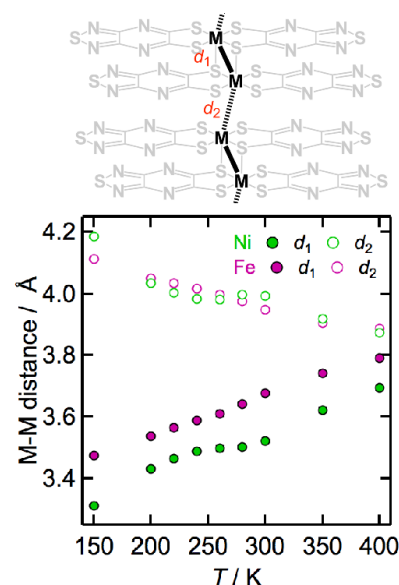


Fig. 3. Temperature dependence of the intradimer and interdimer metal-metal distances of **1** and **2**.

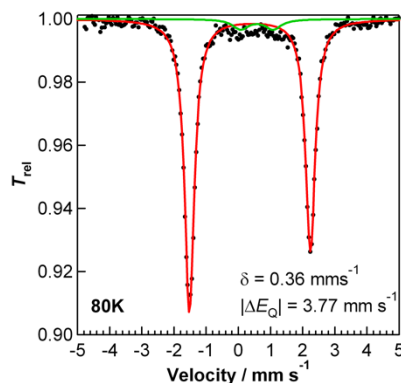


Fig. 4. Mössbauer spectrum of **1**.

[M(CN)₄]²⁻ (M = Pd, Pt) ユニットを有する平面四配位鉄配位高分子の合成と層構造の解明

¹熊本大院自然, ²熊本大院先端
○松成大夢¹, 大谷 亮², 速水真也²

Development of square planar iron coordination polymers consisting of [M(CN)₄]²⁻ (M = Pd, Pt) units

○Hiromu Matsunari¹, Ryo Ohtani², Shinya Hayami²

^{1,2}Department of Chemistry, Graduate School of Science and Technology, Kumamoto Univ.

【Abstract】

Iron(II) ion is not expected to have Jahn-Teller distortion and therefore the report about synthesis and physical properties of square-planar iron(II) compounds is limited, though it has potentials leading to novel functions. Here, we synthesized two types of square planar type iron(II) coordination polymers FeM(CN)₄ (M = Pd, Pt) (1)', (2)' by thermal treatments to remove interlayer ligands for two types of cyano-bridged CPs Fe(L)[M(CN)₄] (L¹ = H₂O(1); L² = pyrazine(2)). We investigated the structural distortion of (1)' and (2)' by powder X-ray diffraction measurements. This analysis showed (1)' had bond-angle distorted square planar coordination in the phase-shifted stacking structure, while (2)' had anisotropy in the Fe-N bond lengths of square planar coordination with AA stacking structure (**Fig.1**). We investigated the correlation between structural distortion and physical properties in resultant 2D layers.

【序】平面四配位を強く好むヤーン・テラー活性な金属イオンや、結晶場の大きい d⁸ 配置をもった遷移金属イオンに対し、ヤーン・テラー不活性な Fe²⁺ は一般的に平面四配位を好まない。そのため、平面四配位鉄の報告は限られており、その知見は未だ数少ない。その一方で、これまでに報告のあった平面四配位鉄酸化物においては、平面四配位を安定化する電子配置や、構造特異的な層間相互作用の存在が明らかになっている。三次元性の強いその鉄酸化物は、高いネール温度や、圧力誘起相転移を示し、平面四配位鉄の可能性を示している。このように、これまでにない新たな機能を発現しうる平面四配位鉄の合成と電子構造解明は、機能性材料の開発において重要な課題であるといえる。そこで我々は、当研究室で精力的に研究されている Fe²⁺ などの金属イオンと平面四角形型錯体配位子からなる二次元ホフマン型シートに着目し、平面四配位鉄の実現を試みた。熱重量測定の結果から、いくつかのホフマン型配位高分子が配位子脱離後に安定相を有していることに着目し、層構造の異なる 2 種類のホフマン型配位高分子 [Fe(L)[M(CN)₄] (L¹ = H₂O(1); L² = pyrazine(2); M = Pd, Pt) を原料として、熱処理により層間の配位子を

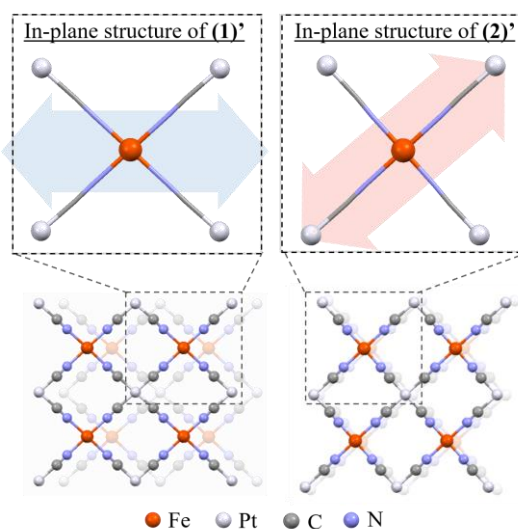


Fig. 1. In-plane structures of (1)' and (2)'.

取り除くことで、同じ組成の平面四配位鉄配位高分子 $\text{FeM}(\text{CN})_4$ を合成した。また、前駆体の層構造に由来した物性が発現することを期待し、ホフマンレイヤーの層構造制御を検討した。

【方法 (実験・理論)】 Ar 雰囲気下で $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ と $\text{K}_2[\text{M}(\text{CN})_4]$ を水溶液中で混合することで(1)を、そこに pyrazine を加えた溶液から(2)を合成した¹⁾。熱重量測定により明らかにした配位子の脱離温度で $\text{Fe}(\text{L})[\text{M}(\text{CN})_4]$ を加熱することで、同じ組成をもつ2種類の平面四配位鉄配位高分子 $\text{FeM}(\text{CN})_4$ (1)', (2)' を合成した。

【結果・考察】 走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて、加熱前後のパウダーサンプルを比較すると、ピラジン架橋錯体(2)では、骨格から配位子が取り除かれることで、シートが剥がれていくようなモルフォロジーの変化が観測された。加熱後のサンプルについて、粉末 X 線回折測定(PXRD)を行ったところ、得られた回折パターンより、異なる前駆体から合成された(1)', (2)'は、異なる層構造を有していることが分かった。更に、(1)'の回折パターンをもとにリートベルト解析を行ったところ、得られた結晶構造より、(1)'は結合角歪みのある平面四配位鉄ユニットを有しており、二次元レイヤーは各層がずれて積層していることが分かった(Fig.1)。一方で、(2)'のホフマンレイヤーは、PXRD と透過電子顕微鏡(TEM)の電子回折パターンから、(1)'とは対照的に鉄周りの結合距離が異なる平面四配位鉄ユニットをもち、二次元レイヤーは位相がずれることなく、積層していることが分かった(Fig.1)。また、HAADF-STEM 像の観察からは、(2)'の square net の存在も確認できた(Fig.2)。更に、(1)', (2)'の鉄周りの配位環境を明らかにするために、エックス線吸収スペクトルを測定したところ、その両方で、7115.5 eV 付近に平面四配位鉄の存在を示唆する shoulder-edge peak が観測された。また、(1)'においては、7110 eV 付近に 1s 軌道から 3d4p 混成軌道への電子遷移に帰属される pre-edge peak が強く現れた²⁾。これは、(1)'のもつ大きな結合角歪みに起因するものであると考えられる(Fig.3)。更に、得られたサンプルに対し、磁化測定を行った。得られた磁化率の値から、合成した平面四配位鉄錯体においては、大きな面内の歪みを伴った d_{xz}/d_{yz} 軌道の縮退の解消が平面四配位の安定化をもたらしていることが示唆された。このような大きな面内構造の歪み効果による安定化は、高い柔軟性を有する配位高分子ならではのものであると考えている。

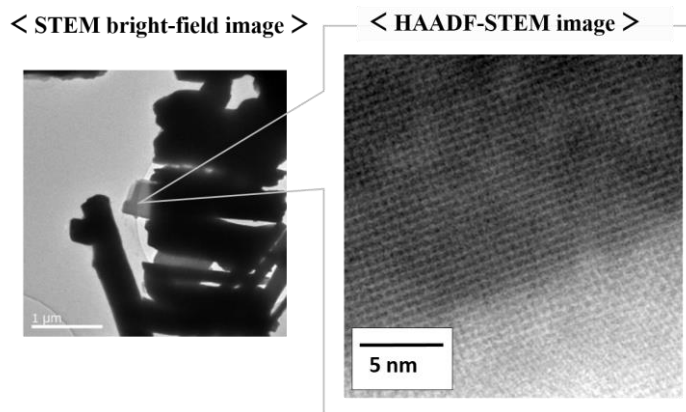


Fig. 2. The bright-field and HAADF image in STEM of (2)'.

(1)'の回折パターンをもとにリートベルト解析を行ったところ、得られた結晶構造より、(1)'は結合角歪みのある平面四配位鉄ユニットを有しており、二次元レイヤーは各層がずれて積層していることが分かった(Fig.1)。一方で、(2)'のホフマンレイヤーは、PXRD と透過電子顕微鏡(TEM)の電子回折パターンから、(1)'とは対照的に鉄周りの結合距離が異なる平面四配位鉄ユニットをもち、二次元レイヤーは位相がずれることなく、積層していることが分かった(Fig.1)。また、HAADF-STEM 像の観察からは、(2)'の square net の存在も確認できた(Fig.2)。更に、(1)', (2)'の鉄周りの配位環境を明らかにするために、エックス線吸収スペクトルを測定したところ、その両方で、7115.5 eV 付近に平面四配位鉄の存在を示唆する shoulder-edge peak が観測された。また、(1)'においては、7110 eV 付近に 1s 軌道から 3d4p 混成軌道への電子遷移に帰属される pre-edge peak が強く現れた²⁾。これは、(1)'のもつ大きな結合角歪みに起因するものであると考えられる(Fig.3)。更に、得られたサンプルに対し、磁化測定を行った。得られた磁化率の値から、合成した平面四配位鉄錯体においては、大きな面内の歪みを伴った d_{xz}/d_{yz} 軌道の縮退の解消が平面四配位の安定化をもたらしていることが示唆された。このような大きな面内構造の歪み効果による安定化は、高い柔軟性を有する配位高分子ならではのものであると考えている。

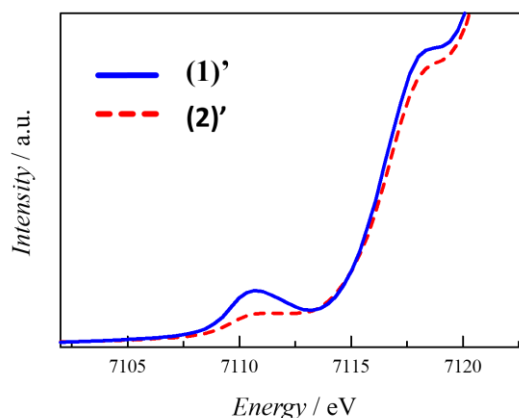


Fig. 3. Fe-K edge XANES spectra of (1)' and (2)'.

【参考文献】

- [1] J. A. Real *et al*, *Inorg. Chem.*, **40**, 3838-3839 (2001).
 [2] M. Nakamura *et al*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **88**, 410-418 (2015).

一次元チャンネルを持つ配位高分子錯体の 極性分子吸蔵と誘電応答

¹北大院総化, ²北大院理

○荻啓太朗¹, 丸田悟朗², 景山義之², 武田定²

Polar molecule absorption into one dimensional channels of coordination polymer and their dielectric response

○Keitaro Ogi¹, Goro Maruta², Yoshiyuki Kageyama², Sadamu Takeda²

¹ Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido University, Japan

² Department of Chemistry, Faculty of Science, Hokkaido University, Japan

【Abstract】

In this research, we focused on MOF (metal-organic frameworks) with one-dimensional channels. It can be expected for molecules occluded into one dimensional channels to show collective behavior. In addition, when polar molecules are occluded into the MOF in which the channel itself has chirality, it may be expected that the molecules are arranged to exhibit a specific dielectric response.

The dielectric response was measured by incorporating CH₂F₂, a polar molecule, into crystal of yttrium (Y) complex with benzene tricarboxylic ions (BTC) as ligand. This crystal has chiral space group and one-dimensional channel. As a result, we found anomaly in permittivity which is considered to be the phase transition of the incorporated CH₂F₂ aggregate.

【序】

近年, MOF (metal-organic frameworks) の研究が盛んに行われている. MOF は多孔性の物質であり, その孔を利用したガスの分離, 吸着・脱離といった機能が広く知られている.

本研究では, 一次元チャンネルのみをもつような MOF に着目した. 一次元のチャンネルに分子を取り込ませると分子の集合状態がある程度整列するという特異な挙動を示すことが期待できる. また, チャンネルがキラルな MOF に極性分子を取り込ませたとき, チャンネルの構造によって分子が配列し特異な誘電応答を示すことが期待できる.

一次元チャンネルをもつことが報告されているベンゼントリカルボン酸イオン (BTC) を配位子とするイットリウム (Y) 錯体を用意した. チャンネルを作る配位構造はらせん状になっている. この錯体結晶に極性分子を取り込ませて, その分子集合体の挙動を誘電率測定の結果から考察することを目的とした.

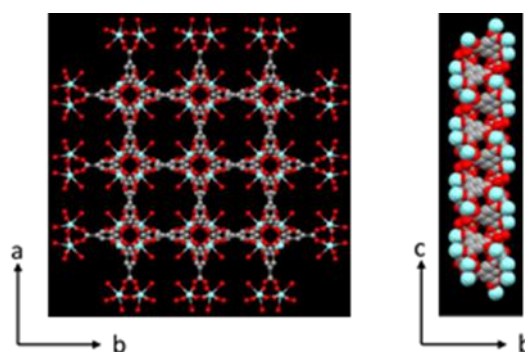


Fig. 1. Structure of Yttrium Complex.^[1]

【方法 (実験・理論)】

硝酸イットリウム六水和物とトリカルボン酸からソルボサーマル合成より目的物 Y(BTC)を得て、XRDにて同定を行った。示差走査熱量分析(DSC)より、Y(BTC)が極性分子である CH_2F_2 を吸蔵することを確認した。Y(BTC)の粉末状ペレットを作製して、 170°C で一時間熱処理して水を取り除いた後 Fig.2 のような装置を用いて誘電率測定を行った。また、Y(BTC)は空气中に置いておくと水を取り込むことが報告されていることから、室温の飽和水蒸気圧下で水分子(極性分子)を吸蔵させて同様に誘電率測定を行うことにより極性分子の違いによる誘電応答の違いを比較した。

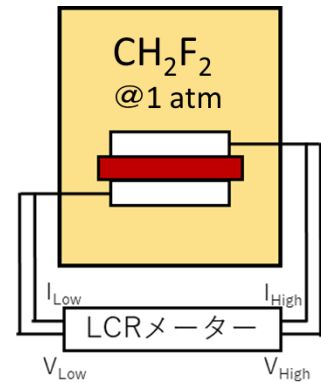


Fig. 2. Equipment for dielectric constant measurement

【結果・考察】

誘電率測定を行った結果、虚部 ϵ'' において水(Fig.3)と CH_2F_2 (Fig.4)の場合のそれぞれに周波数が高くなるごとに高温側にシフトしていくピークを見出した。これらのピークはチャンネル内での取り込まれた分子の回転運動に由来すると考え、横軸を温度の逆数、縦軸を緩和時間の逆数とするアレニウスプロットを作成した。これより、それぞれの活性化エネルギーは水の場合 38 kJ/mol 、 CH_2F_2 の場合 53 kJ/mol と見積もった。

さらに、 CH_2F_2 を吸蔵させた試料の虚部 ϵ'' の低温側のピークに注目した(Fig.4)。これらのピークは周波数によらず一定の温度約 75 K に現れた。この約 75 K 以下では温度が下がるにつれて、実部 ϵ' は急激に減少することを見出した。このことから、 75 K 付近では取り込まれた CH_2F_2 の集合体は強誘電的相転移を起こしたと思われる。

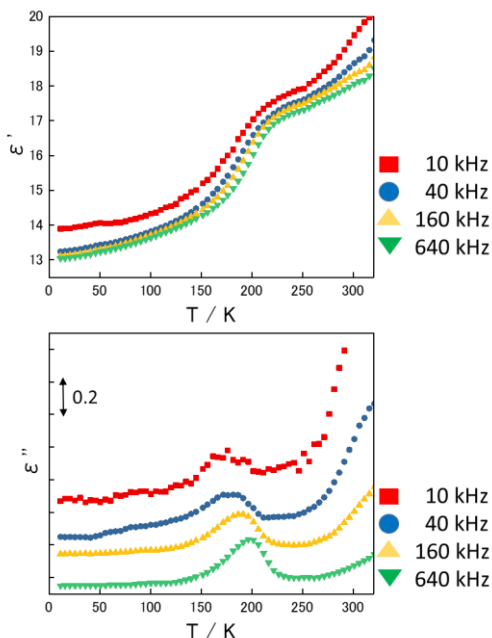


Fig. 3. Result of complex permittivity measurement for $\text{H}_2\text{O}@Y(\text{BTC})$

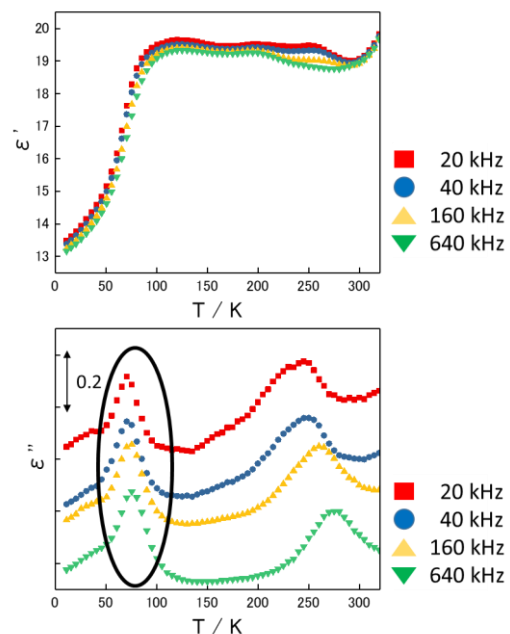


Fig. 4. Result of complex permittivity measurement for $\text{CH}_2\text{F}_2@Y(\text{BTC})$

【参考文献】

[1] Hai-Long Jiang *et al*, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 10001.

一次元鎖型Cu錯体による混合ガスフローからの選択的CO₂吸脱着と誘電応答

¹北大電子研, ²東北大多元研, ³北大院地球環境
○高橋仁徳¹, 星野哲久², 野呂真一郎³, 芥川智行², 中村貴義¹

Selective CO₂ sorption and dielectric responses of one-dimensional copper coordination polymer

○Kiyonori Takahashi¹, Norihisa Hoshino², Shin-ichiro Noro³, Tomoyuki Akutagawa², Takayoshi Nakamura¹

¹ *Research Institute for Electronic Science, Hokkaido University, Japan*

² *Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University, Japan*

³ *Faculty of Environmental Earth Science, Hokkaido University, Japan*

【Abstract】

Gate-opening/closing gas sorption behavior has been attracting much attention in coordination polymers (CPs), where specific gas pressure triggers structural phase transition and changes the gas sorption amount drastically. Herein, the gate-opening/closing point was detected by dielectric change in copper coordination polymer of $\{[\text{Cu}_2(2\text{-TPA})_4(\text{pz})] \cdot [\text{Cu}_2(2\text{-TPA})_4(\text{CH}_3\text{CN})_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}\}_n$ (**1**), where 2-TPA and pz are 2-thiophenecarboxylate and pyrazine, respectively. Crystal structure of **1** was constructed by the pyrazine-bridged paddle-wheel unit of $[\text{Cu}_2(2\text{-TPA})_4]$, forming one-dimensional chain. Between the chains, discrete $[\text{Cu}_2(2\text{-TPA})_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ complex and two CH_3CN molecules were observed. The gas sorption isotherms for CO_2 and N_2 showed the selective sorption behavior only for CO_2 with gate-opening/closing behavior. Effective change in the dielectric constants upon CO_2 sorption was observed under the mixed CO_2/N_2 flow. The enthalpy of CO_2 gas sorption from dielectric measurements was consistent with that from DSC.

【序】

配位高分子 (CPs) は、金属イオンが有機配位子によって連結された金属錯体であり、一次元鎖型、二次元シート型、三次元格子型など、多様な構造体を与える。CPs の空隙には気体が吸脱着可能であり、気体の貯蔵・分離や触媒への応用など、様々な観点から研究が進展している。また、活性炭やゼオライトなど、従来の多孔体と異なる CPs の顕著な特性として、気体吸脱着の過程で、特定の圧力下において構造が転移することで空孔が伸縮し、吸脱着量が劇的に変化するゲート型吸着挙動があげられる。筆者らは一次元鎖型 CPs である $[\text{Cu}_2(\text{R-benzoate})_4(\text{pz})]_n$ (R = ハロゲン置換基、pz = pyrazine) が、 CO_2 に対しゲート型吸脱着を示し、構造変化に伴う誘電応答が観測されることを報告した。^[1] Ru を金属イオンとする類似の一次元鎖型 CPs においても、各種気体吸脱着に伴う誘電応答が報告されている。^[2] 本研究では、選択的なガス吸着に伴うゲート吸脱着を利用して、混合ガスフロー下での CO_2 分圧を誘電率の変化により検出する系の構築を目指した。

【結果・考察】

$\{[\text{Cu}_2(2\text{-TPA})_4(\text{pz})] \cdot [\text{Cu}_2(2\text{-TPA})_4(\text{CH}_3\text{CN})_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}\}_n$ 結晶 (**1**) (2-TPA = 2-thiophenecarboxylate) は、 $[\text{Cu}(\text{acetate})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ と 2-thiophenecarboxylic acid の CH_3CN 溶液に pz を拡散する事で得た。X 線結晶構造解析より、結晶 **1** は paddle-wheel 型

Cu二核ユニット[Cu₂(2-TPA)₄]がpzによって架橋された一次元鎖構造と、ディスクリートな銅二核構造[Cu₂(2-TPA)₄(CH₃CN)₂]および組成あたり2分子のCH₃CNによって構成されていた (Fig. 1)。

結晶 **1** を真空下、383 K で保持することでCH₃CNを脱離させた結晶 **1'** を得て、そのN₂ (77 K) およびCO₂ (250, 260, 270 K) の吸脱着等温線の測定を行った (Fig. 2)。N₂ 吸着が観測されないのに対して、CO₂ 吸脱着はいずれの温度においても確認された。またCO₂ 吸脱着等温線において、特定のCO₂ 分圧において吸着量 (n_{ads}) が急激に増大し、脱着過程でヒステリシスが見られるゲート吸着メカニズムの存在が示唆された。温度上昇に伴うゲート圧の上昇が見られた事から、ゲート吸脱着に伴う構造変化を熱測定によって評価した。N₂ およびCO₂ ガスフロー下での示差走査熱量測定 (DSC) を行ったところ、CO₂ フロー下でのみ、冷却および加熱過程に、それぞれ280、290 K にピークを有する熱異常が出現した。

CO₂ 分圧を変えたCO₂/N₂ 混合ガスをフローさせながら誘電率 (ϵ') の温度依存性を1 K min⁻¹ 冷却速度で320 K から測定した (Fig. 3)。N₂ フロー下では冷却に伴って、 ϵ' は単調に増加した。一方、CO₂ 存在下では、 ϵ' の急激な減少が見られ、そのon-set温度は、CO₂ 分圧が101.3、75.90、50.65、25.33 kPa のとき、それぞれ273、268、262、251 K であった。CO₂ 分圧 (P_{CO_2}) の減少に伴って ϵ' が低下する温度も減少することから、誘電率変化はゲートオープンに伴う構造変化に由来すると考えられる。そこで、DSC から見積もられる吸着と構造相転移によるエンタルピー変化 (ΔH) と、誘電率変化から見積もられる ΔH の比較を行った。DSC 測定における熱異常から、 ΔH は41.48 kJ mol⁻¹ と見積もられた。一方、CO₂ の吸脱着等温線および混合ガスフロー下における誘電率変化から、Clausius-Clapeyron の式を用いて ΔH を求めたところ、40.9 および35.8 kJ mol⁻¹ と算出され、熱測定の結果と一致した。以上より、混合ガスフロー下でのCO₂ のゲート吸脱着が、誘電応答として検出可能であることが明らかになった。

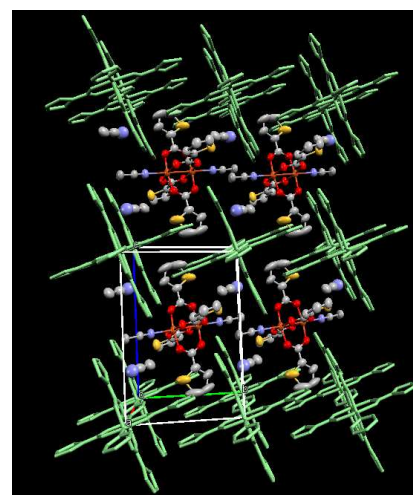


Fig. 1. Crystal structure of **1** viewed along the *a* axis. One-dimensional chains were represented by green colour.

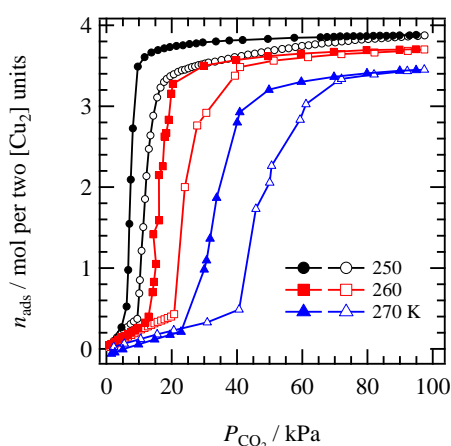


Fig. 2. CO₂ adsorption-desorption isotherms at 250 (black), 260 (red), and 270 K (blue). Filled and open symbols correspond to adsorption and desorption process, respectively.

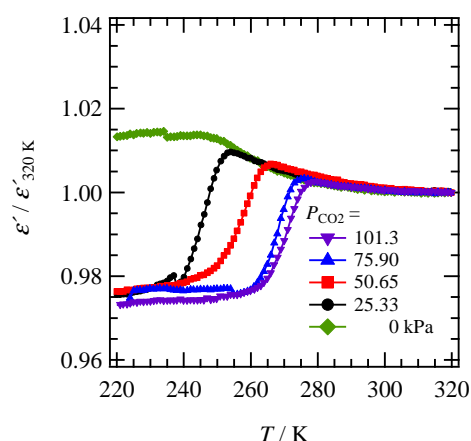


Fig. 3. Temperature-dependent ϵ' under CO₂/N₂ mixed flow, normalized by the each value of ϵ' at 320 K ($\epsilon'_{320\text{K}}$).

- 【参考文献】 [1] K. Takahashi *et al.* *Dalton Trans.*, **2014**, 43, 9081–9089.
[2] W. Kosaka *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136, 12304–12313.

ナフタレンジイミド型配位子を用いた多孔性分子導体の開発

¹東北大院理, ²東北大AIMR, ³南海大

○井口弘章¹, 瞿李元¹, 宮田百香¹, 上野健太¹, 高石慎也¹, 山下正廣^{1,2,3}

Syntheses of Porous Molecular Conductors by Using Naphthalenediimide-Based Ligands

○Hiroaki Iguchi¹, Liyuan Qu¹, Momoka Miyata¹, Kenta Ueno¹, Shinya Takaishi¹, Masahiro Yamashita^{1,2,3}

¹ Department of Chemistry, Tohoku University, Japan

² Advanced Institute for Materials Research, Tohoku University, Japan

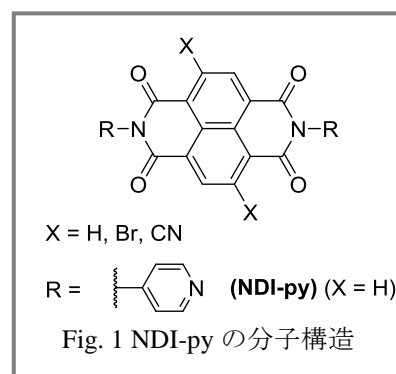
³ School of Materials Science and Engineering, Nankai University, China

【Abstract】 Despite the numerous research of metal-organic frameworks (MOFs), the rational design of electron conductive MOFs has still been missing. We believe that the fusion of these two unique materials should achieve the rational design of electron-conductive MOFs capable of functional switching. Herein, we report the self-assembly of coordination polymers induced by the interaction between π -radicals in naphthalenediimide (NDI) ligands. The products are named porous molecular conductors (PMCs) in this work. Electrochemical reduction of *N,N'*-bis-(4-pyridyl)naphthalenediimide (NDI-py; Fig. 1) with metal salts produced PMCs as the self-assembled linear coordination polymers. These PMCs have three-fold periodicity along π -stack direction. The typical electrical conductivity of PMCs are 10^{-4} to 10^{-2} S cm^{-1} .

【序】 多孔性配位高分子 (MOF または PCP) は、頑強な骨格と分子サイズの細孔を有することから、近年盛んに研究されているが、電子材料への応用が期待される伝導性 MOF¹ の合理的な設計は、未だに困難な課題となっている。一方、低次元電子系由来の多彩な電子物性を有する分子性導体では、光・圧力・熱といった外場による物性制御が数多く試みられてきたが、分子を外場とする物性制御はほとんど知られていない。本研究では、この MOF と分子性導体を融合させることで、それぞれの短所を長所で補い合った新しい物質群「多孔性分子導体 (Porous Molecular Conductor; PMC)」の開発を目的とした。

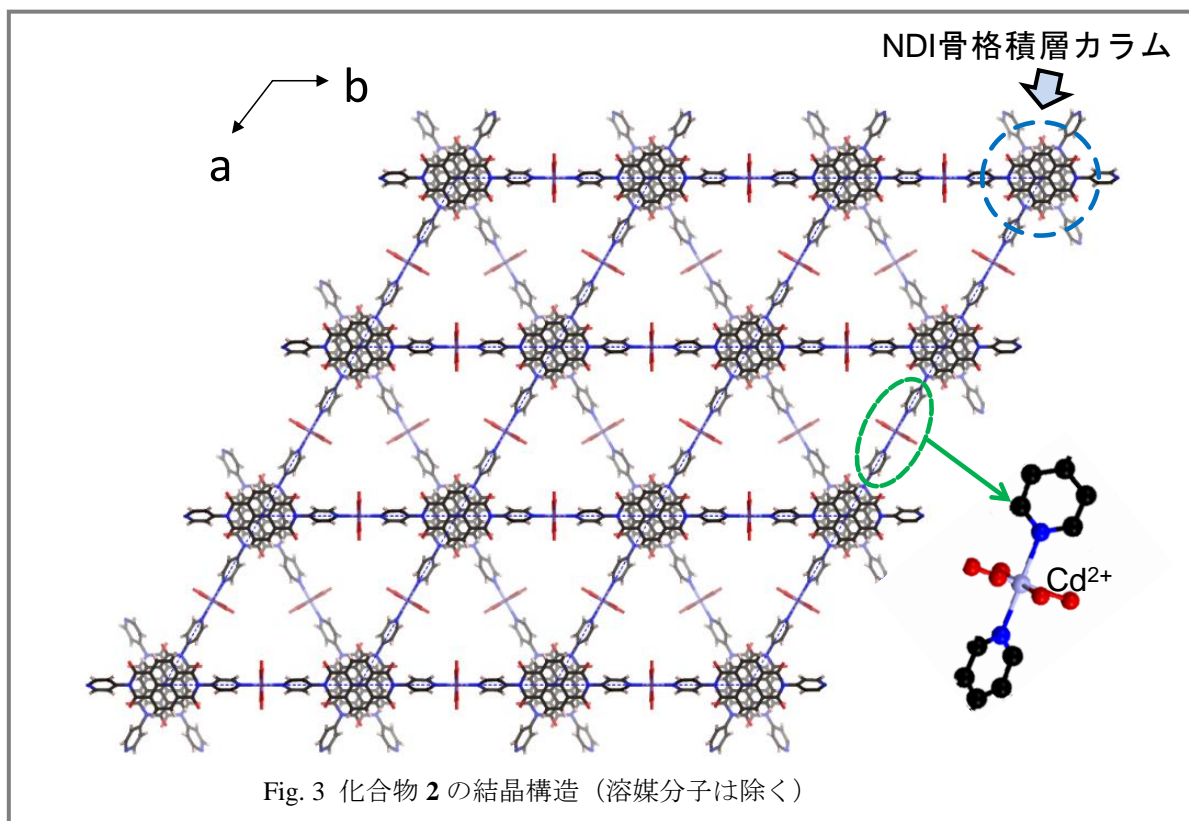
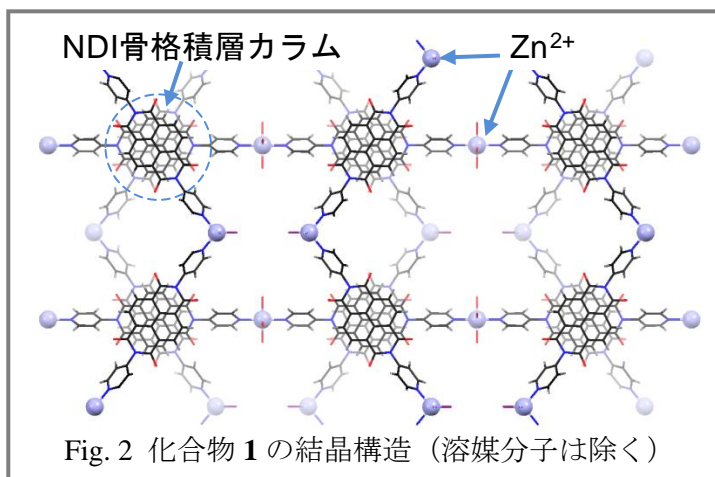
【方法 (実験・理論)】

PMC の合成では、 π 共役平面を有する配位子と金属イオンとの反応による MOF 形成と同時に、配位子同士の π - π スタッキングによる一次元カラム構造を構築させる必要がある。このような条件に適した配位子として、広い π 共役平面と高い電子受容能を有するナフタレンジイミド (NDI) 誘導体 (Fig. 1) を利用した。金属イオンとして、比較的柔軟な配位構造を有し、結晶化が容易と考えられる Zn^{2+} 、 Cd^{2+} を選び、この配位子と金属イオンの混合溶液を電解還元することで、電極状に直接 PMC 結晶を析出させた。



【結果・考察】

まずピリジル基を導入したNDI系配位子 (NDI-py) と ZnI_2 または $Cd(NO_3)_2$ を極性溶媒中で混合し、電解還元を行うことで、 $\{[ZnI_2(NDI-py)]_2[Zn(OH_2)_4(NDI-py)] \cdot solvent\}$ (**1**) と $[Cd(NDI-py)(OH_2)_4](NO_3)_x \cdot solvent$ (**2**) という2種類の単結晶を得ることができた。それぞれの結晶構造を Fig. 2 及び Fig. 3 に示した。**1** は、2種類のジグザグ型一次元配位高分子(四面体型 $[ZnI_2(NDI-py)]$ を含む)と1種類の直線型一次元配位高分子(八面体型 $[Zn(OH_2)_4(NDI-py)]$ を含む)が自己組織化してできており、分子式からNDI骨格の平均電荷は -0.67 と非整数であり、高い電気伝導性が期待された。**2** は、**1**とは異なり、 $[Cd(NDI-py)(OH_2)_4]$ を含む1種類の直線型一次元配位高分子が3通りの方向に配列して自己組織化してできており、六方晶系の高い対称性を有していた。PMCの室温電気伝導率は空気酸化や溶媒脱離による劣化の影響で $10^{-4} \sim 10^{-2} S cm^{-1}$ 程度にとどまっているが、今後の分子構造の最適化によりより安定な結晶を得ることで、さらなる高伝導化が期待される。いずれの結晶構造でも、NDI骨格部位が約 60° 回転しながら積層した一次元カラム構造と、溶媒が含まれるナノ細孔を有していることから、目的のPMCが合成できたといえる。



【参考文献】

[1] M. Dincă et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **55**, 3566 (2016).