

## 溶媒脱着に依存した構造相転移を示す多孔性コバルト配位高分子の合成と磁気特性

(島根大院自然科学<sup>1</sup>・山形大学理学部<sup>2</sup>・金沢大国際基幹教育院<sup>3</sup>)

○松原 花波<sup>1</sup>・矢野 なつみ<sup>1</sup>・崎山 博史<sup>2</sup>・三橋 了爾<sup>3</sup>・半田 真<sup>1</sup>・片岡 祐介<sup>1</sup>

Synthesis and magnetic properties of porous cobalt coordination polymer exhibiting structural phase transition depending on the desorbed solvents(<sup>1</sup>*Shimane University*, <sup>2</sup>*Yamagata University*, <sup>3</sup>*Kanazawa University*)○Kanami Matsubara,<sup>1</sup> Natsumi Yano,<sup>1</sup> Hiroshi Sakiyama,<sup>2</sup> Ryouji Mitsuhashi,<sup>3</sup> Makoto Handa,<sup>1</sup> Yusuke Kataoka<sup>1</sup>.

Metal-Organic Frameworks (MOFs) incorporating 1,4-cyclohexanedicarboxylate (*trans*-chdc) as a bridging ligand are expected to exhibit structural phase transitions originating from adsorption and desorption of guest solvent molecules in their pores. However, there are no reports of functionality switching triggered by structural phase transitions in those MOFs. In this study, a new  $[\text{Co}_3(\text{trans-chdc})_3(\text{DMF})_{2.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}] \cdot \text{DMF}_{1.5}$  (**1**) constructed from cobalt ion and *trans*-chdc was synthesized and characterized on its coordination structure, magnetic property, and structural phase transition behavior. Single crystal X-ray structure analysis revealed that **1** forms a two-dimensional sheet structure with two different secondary building units (SBUs),  $[\text{Co}_3(\text{COO})_3(\text{DMF})_3]$  and  $[\text{Co}_3(\text{COO})_3(\text{DMF})_2(\text{H}_2\text{O})]$ . In the temperature-dependent magnetic susceptibility measurement, as-synthesized **1** exhibit ferromagnetic behavior at low temperatures, whereas activated **1**, which was dried at 433K, exhibited antiferromagnetic interactions.

**Keywords** : metal-organic frameworks, crystal structure, magnetic properties, phase transition

柔軟な *trans*-1,4-cyclohexanedicarboxylate (*trans*-chdc)を架橋配位子に使用した多孔性配位高分子(MOFs)は、細孔内のゲスト溶媒分子の吸脱着に由来する構造相転移の発現が期待できる。しかし、それらの MOFs において構造相転移がトリガーとなって機能性がスイッチングした様な報告例は無い。本研究では、コバルトイオンと *trans*-chdc から構築される新規の  $[\text{Co}_3(\text{trans-chdc})_3(\text{DMF})_{2.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}] \cdot \text{DMF}_{1.5}$  (**1**)を合成し、その構造解析、磁気的特性、構造相転移について調査を行った。単結晶 X 線構造解析の結果、**1** は  $[\text{Co}_3(\text{COO})_3(\text{DMF})_3]$  と  $[\text{Co}_3(\text{COO})_3(\text{DMF})_2(\text{H}_2\text{O})]$  の 2 つの異なる二次構成単位からなる 2 次元シート構造(Fig.1)を形成していることが明らかになった。この MOF の磁化率の温度依存性を測定したところ、as-synthesized 状態では極低温にて強磁性的な挙動を示すのに対して、細孔内の DMF を加熱脱着させた activated 状態では反強磁性的な挙動を示した。なお、activated 状態の MOF を DMF 溶媒中で加熱処理することで、as-synthesized 状態へと相転移することが確認できている。

1) Y. Kataoka et al., *Coordination Chemistry Reviews*, **472**, 214796 (2022).

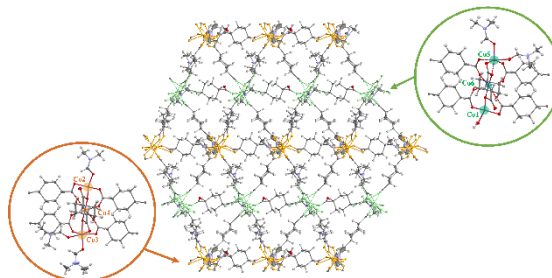


Fig.1 **1** の 2 次元構造