

令和 3 年 6 月 8 日現在

機関番号：17401

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2020

課題番号：19K15518

研究課題名(和文)電気化学的な手法による電荷移動型集積体薄膜の創製と磁気機能制御

研究課題名(英文) Fabrication of charge-transfer assembled thin films by electrochemical methods and control of magnetic property

研究代表者

関根 良博 (Sekine, Yoshihiro)

熊本大学・大学院先導機構・准教授

研究者番号：40733465

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)：本研究では、電子ドナー(D)とアクセプター(A)が共有結合的に連結した電荷移動型集積体(D/A-MOF)を研究対象化合物として、薄膜化の構築と電子・磁気的性質のスイッチングを目的として行った。D/A-MOFは、電荷・スピン・格子を協奏的に制御可能な化合物群である。カルボン酸架橋ルテニウム二核錯体(D)とTCNQ誘導体(A)を用いた電気化学的析出法により、電荷移動型集積体薄膜の構築に成功した。さらに、置換基の異なるD/A構築分子を用いることでさまざまなD/A-MOF薄膜の最適な創出法を開拓した。また、電気化学的酸化還元によりD/A-MOF薄膜の電子状態変化の可逆的・高速なスイッチングを達成した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

外場応答性分子としてエレクトロクロミック分子やスピン転移化合物、pH応答発光分子など数多く報告されているが、電気化学的刺激によって磁気機能変換を示す分子性化合物は稀有である。本研究の対象物質が酸化還元活性な磁気格子であるため、電気化学的な電子輸送・イオン輸送に伴って高速な磁気機能変換が期待できる点は意義深い。

研究成果の概要(英文)：In this study, we have investigated the charge-transfer assemblies (D/A-MOFs), in which the electron donor (D) and acceptor (A) are covalently linked, for constructing thin films materials and switching their electronic and magnetic properties. We have successfully constructed charge-transfer aggregate thin films by electrochemical deposition method using a carboxylate-bridged diruthenium complex (D) and a TCNQ derivative (A). Furthermore, we have fabricated a series of various D/A-MOF thin films. We also achieved reversible and fast switching of electronic states in D/A-MOF thin films by electrochemical redox reaction.

研究分野：錯体化学

キーワード：金属錯体化学 電子ドナー・アクセプター 磁性 薄膜

1. 研究開始当初の背景

電荷移動錯体は、電子ドナー(D)・アクセプター(A)間の電荷移動に伴い電子や磁気スピンの相乗的に機能する為、良好な電気伝導性や特異な磁気特性を示す。 π - π スタック等の非共有結合によって弱く集積した DA 孤立分子系と比較して、DA ユニットが共有結合により連結する DA 集積体系は『磁気格子の構築』や『空孔の設計・制御』が期待できる。

申請者は、D/A 間の熱誘起電子移動を示し低温で量子磁石として振舞う電荷移動型集積体を開発し、新規物性を見出した (ACIE, 2018, VIP)。近年ルテニウム二核(II, II)錯体([Ru₂^{II,II}])を D とし、TCNQ や DCNQI などのアクセプター(A)と自己集積させることで、一次元から三次元までの電荷移動型集積体(Donor/Acceptor-Metal-Organic Framework, D/A-MOF)が構築できることを報告している。A 部位がラジカルの場合のみ磁石として振舞うため、置換基(R)の化学修飾によって D/A 間の電荷移動量を制御し、磁石(1 電子移動体)と非磁石(中性及び 2 電子移動体)を化学的に作り分けできる。このように D/A-MOF は電子状態と磁性が強く相関し、高い磁気転移温度をもつ興味深い化合物群である。

分子磁性が発展して約 30 年経過し、これらの学理は成熟しつつある。磁石として振舞う化合物はこれまで多数報告されてきたが、未だ多くの磁気転移温度は極低温(十数 K 程度)であり、さらに系統的な合成法がなく偶発性に頼るものが大半であった。一方で、申請者が取り組む電荷移動型集積体(D/A-MOF)は、電荷移動可能な共有結合を介して磁気格子が構築されるため極めて高い磁気転移温度(液体窒素温度以上、100K 程度)をもつ多孔性磁石であり、電荷・スピン・格子を協奏的に制御可能なため、合理的に多重機能や機能応答を構築できる。

分子性磁石は、無機物からなる磁石では困難な外場応答するスイッチング磁石として展開できる。バルクと比較して薄膜は、電気化学に対するレスポンスが高く、透過性を持つため光に対する感受性がよく波長を利用できる。すなわち、分子性薄膜磁石を設計的に構築できれば、素早い磁気変換を分光学的にその場観測できる。さらに、従来の分子磁性体の学理は、バルク(結晶や粉末)が対象であり、薄膜は極めて少ない。これは薄膜化を目指す磁性分子の開発が不十分で、対象分子に適した薄膜構築手法が検討されなかったためである。

ガス分離膜や化学センサーへの展開を目指して、金属有機構造体(MOF)からなる薄膜の構築が近年盛んに研究されている。一方で従来の MOF は、骨格格子における『格子内電気伝導性』や『磁気スピン種の導入』に着目していないため、ほとんどが絶縁体・反磁性(非磁石)化合物である(論文 6)。バルクにおいて高い磁気転移温度を有する多孔性磁石(D/A-MOF)を薄膜化することができれば、従来のバルクでは実現が困難な サイズ制御が可能であり 電極に直接固定化でき、外場に対する高速磁性スイッチングを実現できる。新たな物質群の開発や新規現象の観測が期待できるため、本研究計画を着想した

2. 研究の目的

本研究では電子状態と磁性が強く相関した電荷移動型集積体(D/A-MOF)の薄膜方法を確立し、電子状態の外場変換可能な物質群を創出することを目的とする。

3. 研究の方法

バルクと比較して薄膜は電子/イオン輸送能が優れており、電場による電子状態・磁性制御が容易

で、さらにその変換速度の向上が可能という特徴を持つ。D/A-MOF が酸化還元活性な D/A 分子により構築される点に着目し、本研究では電気化学的析出法を適用する。これは、酸化/還元により電極表面上に生成した化学種をきっかけに分子間電子移動と Coulomb 相互作用によって錯形成が生じることで、薄膜が形成される手法である。作成した電荷移動型集積体薄膜について、X 線回折測定及び組成分析により同定する。薄膜について、電気化学的刺激を用いた電子状態変換を明らかにする。

4 . 研究成果

本研究では、電子ドナー(D)と電子アクセプター(A)が共有結合的に連結した電荷移動型多孔性磁石(D/A-MOF)を研究对象化合物として、薄膜化の構築と電子・磁氣的性質のスイッチングを目的として行った。D/A-MOF は、電荷・スピン・格子を協奏的に制御可能な化合物群である。電子ドナーであるカルボン酸架橋ルテニウム二核錯体とアクセプターである TCNQ 誘導体を用いた電気化学的析出法により、電荷移動型集積体薄膜の構築に成功した。さらに、置換基の異なる D/A 構築分子を用いることでさまざまな D/A-MOF 薄膜の最適な創出法を開拓した。また、電気化学的酸化還元により D/A-MOF 薄膜の電子状態変化の可逆的・高速なスイッチングを達成した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Chen Jian, Sekine Yoshihiro, Okazawa Atsushi, Sato Hiroyasu, Kosaka Wataru, Miyasaka Hitoshi	4. 巻 11
2. 論文標題 Chameleonic layered metal organic frameworks with variable charge-ordered states triggered by temperature and guest molecules	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemical Science	6. 最初と最後の頁 3610 ~ 3618
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0SC00684J	査読の有無 有
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)	国際共著 -
1. 著者名 Chen Jian, Taniguchi Kouji, Sekine Yoshihiro, Miyasaka Hitoshi	4. 巻 494
2. 論文標題 Electrochemical development of magnetic long-range correlations with $T_c = 128$ K in a tetraoxolene-bridged Fe-based framework	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Magnetism and Magnetic Materials	6. 最初と最後の頁 165818 ~ 165818
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jmmm.2019.165818	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 Huang Po-Jung, Natori Yoshiki, Kitagawa Yasutaka, Sekine Yoshihiro, Kosaka Wataru, Miyasaka Hitoshi	4. 巻 48
2. 論文標題 Strong electronic influence of equatorial ligands on frontier orbitals in paddlewheel dichromium(ii,ii) complexes	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 908 ~ 914
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c8dt04347g	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 Sekine Yoshihiro, Nishio Masaki, Shimada Tomoka, Kosaka Wataru, Miyasaka Hitoshi	4. 巻 60
2. 論文標題 Ionicity Diagrams for Electron-Donor and -Acceptor Metal/Organic Frameworks: DA Chains and D2A Layers Obtained from Paddlewheel-Type Diruthenium(II,II) Complexes and Polycyano-Organic Acceptors	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 3046 ~ 3056
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.0c03335	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 Sekine Yoshihiro, Chen Jian, Eguchi Naoki, Miyasaka Hitoshi	4. 巻 56
2. 論文標題 Fine tuning of intra-lattice electron transfers through site doping in tetraoxolene-bridged iron honeycomb layers	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 10867 ~ 10870
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0CC03808C	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 -

[学会発表] 計4件(うち招待講演 0件/うち国際学会 0件)

1. 発表者名 関根 良博, 陳 健, 岡澤 厚, 宮坂 等
2. 発表標題 テトラオキソレン架橋鉄二次元層状化合物における分子内電子移動制御
3. 学会等名 第13回分子科学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Sekine Yoshihiro, Jian Chen, Kosaka Wataru, Miyasaka Hitoshi
2. 発表標題 Multi-responsive charge state switching in tetraoxolene-bridged Fe two-dimensional honeycomb layered frameworks
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 Sekine Yoshihiro, Jian Chen, Okazawa Atsushi, Miyasaka Hitoshi
2. 発表標題 Control of intra-lattice electron transfers in tetraoxolene-bridged two-dimensional layers
3. 学会等名 The 69th Conference of Japan Society of Coordination Chemistry
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 SEKINE, Yoshihiro, MIYASAKA, Hitoshi
2. 発表標題 Control of Magnetism for Electrochemical Responsive thin film constructed by charge-transferred assembly of paddlewheel-type diruthenium complex and TCNQ derivatives
3. 学会等名 日本化学会 第99春季年会
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