

令和 5 年 6 月 4 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2021～2022

課題番号：21K18925

研究課題名(和文)ホスト-ゲスト間電子移動に基づくゲスト応答型多孔性分子格子材料の開発

研究課題名(英文)Development of porous molecular lattice materials showing guest-responsibility based on a mechanism of host-guest electron transfer

研究代表者

宮坂 等 (Miyasaka, Hitoshi)

東北大学・金属材料研究所・教授

研究者番号：50332937

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,900,000円

研究成果の概要(和文)：「特定のゲストに対して電気的・磁氣的信号を発信するゲスト応答型多孔性分子材料」の開発を目的として、ホスト-ゲスト間電子移動を起こす多孔性分子格子を創製することを目指した。水車型のルテニウム二核(II,II)錯体(電子ドナー;D)とTCNQ誘導体(電子アクセプター;A)の反応により、一電子移動型D2A型層状MOF(ゲストフリー体はTN = 84 Kの反強磁性体)を開発した。ヨウ素を反応させることにより、常磁性体に変換する磁気相変換を見出した。本系は、加熱脱気することにより元のゲストフリー体に戻る(磁気相スイッチング)。これは、ホスト-ゲスト間電子移動により磁気相変換を実現した初めての例である。

研究成果の学術的意義や社会的意義

「多孔性磁石」は、従来からよく知られた電場・磁場・光・圧力などの物理的な刺激とは異なり、「分子吸脱着」という化学的な刺激により駆動する材料である。化学物質の性質を磁化という物理量に換える、「化学物理変換」を可能にする材料と言い換えることもできる。本研究における、吸着分子とホスト骨格の間での直接的な電子授受により駆動する可逆磁気相変換は世界初観測であり、新たな駆動原理により「化学物質による物性制御」を実現したという点で、高機能分子デバイスの実現へ向けて、基礎・応用の両面から大変意義深い結果だと考えられる。

研究成果の概要(英文)：Host-guest electron transfer (HGET) in molecular framework systems, such as metal-organic frameworks (MOFs), is a critical trigger for implementing drastic changes in both the host framework and the guest, and can enable possible modulation of the electronic and magnetic properties of frameworks. Post-synthetic incorporation of redox-active guests into redox-active MOFs is a fascinating strategy for achieving guest-driven reversible HGET. Herein, we demonstrated an HGET-induced magnetic phase switch between an antiferromagnet for guest-free form and a paramagnet for I₂-loaded form. Furthermore, the I₂-loaded form exhibited a hundred-fold enhancement in electrical conductivity compared to that of guest-free form owing to the electron hopping. The regulation of magnetism and electrical conductivity via HGET, which was demonstrated for the first time in this study, can facilitate the design of new porous magnets.

研究分野：錯体化学

キーワード：ホスト-ゲスト相互作用 電荷移動型錯体格子 磁気変換 多孔性材料 ヨウ素 酸化還元

1. 研究開始当初の背景

今世紀に入って、Metal-Organic Framework (MOF)や Porous Coordination Polymer (PCP)といった、金属イオンと有機配位子の複合化で造られる多次元錯体骨格が創る“空間”を利用する化学が急速に発展してきた。これまでの MOF/PCP の化学は、その特異的な“空孔”に焦点を当てた研究・学問として位置づけられ、主に“空孔設計のための格子設計”によりその研究が達成されてきた。この研究方針からは、「格子=入れ物」であり、格子の電子的特性が空孔の特性と協奏的にカップリングした系、即ちゲストによる多次元格子の電子・スピン相関特性制御 (図1) に焦点を当てた研究は極めて少ないのが現状である。本研究者は、「空孔の化学物質の出し入れとそれに連動する格子の物理的性質をどのように設計・制御するか」を課題として、“ゲスト誘起磁気相変換”を研究してきた[1]。その中で、ゲスト分子の吸脱着による4つの磁気相変換機構 (図2) を想定してきたが、そのうちの最も興味深く、挑戦的な機構が本研究で取り上げる“ゲスト分子の格子付加反応による磁気秩序変換” (図2右上機構4) である。このような背景と研究の経緯から、本課題を重点的に行うことを提案するに至った。

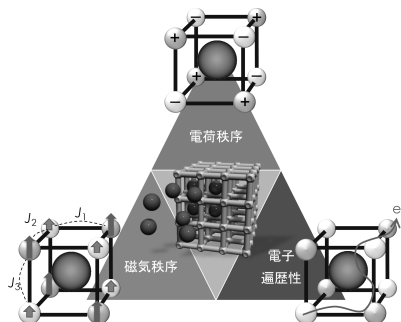


図1. 格子の電子的特性が空孔の特性と協奏的・有機的にカップリングした次世代多孔性材料.

2. 研究の目的

本挑戦的研究では、「特定のゲスト分子捕捉に対して電氣的・磁氣的信号を発信するゲスト応答型多孔性分子材料」の開発を目指し、酸化還元活性なゲスト分子に対してホスト-ゲスト間電子移動を起こす多孔性分子格子を創製することを目的とする。

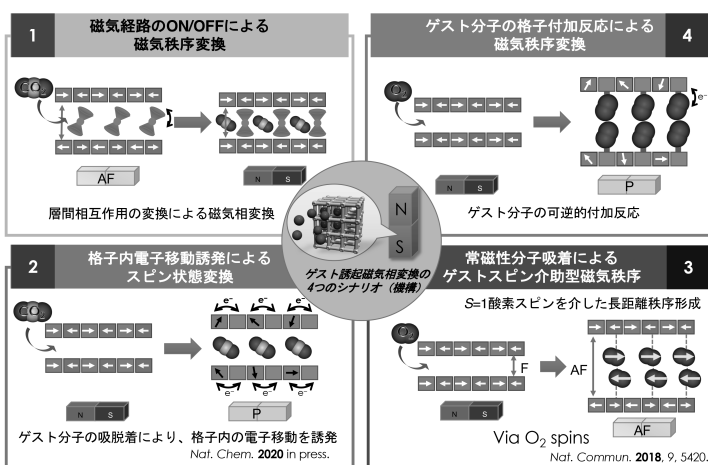


図2. ゲスト誘起磁気相変換の4つの機構.

3. 研究の方法

本研究では、これまでに本研究者が開発してきた電子ドナー(D)である水車型 Ru 二核(II, II)錯体と電子アクセプター(A)である TCNQ 誘導体からなる電荷移動型 D₂A 二次元層状分子格子 (D₂A-MOF と略記する) を基盤となる分子格子に用い、以下の方法論の異なる2つの戦略(I)と(II)により、ホスト-ゲスト間電子移動を起こす分子格子を設計する。

- (I) TCNQ^{•-}を有する一電子移動型とTCNQ²⁻を有する二電子移動型のD₂A-MOFにおける、ヨウ素挿入によるTCNQ^{•-}→I₂ (I₃⁻)のホスト-ゲスト間電子移動誘発 (図3)
- (II) N,7,7-tricyanoquinomethanimine (TCQMI)のD₂A-MOFへのサイト置換による部分欠陥格子の設計と酸素分子との反応による物性制御

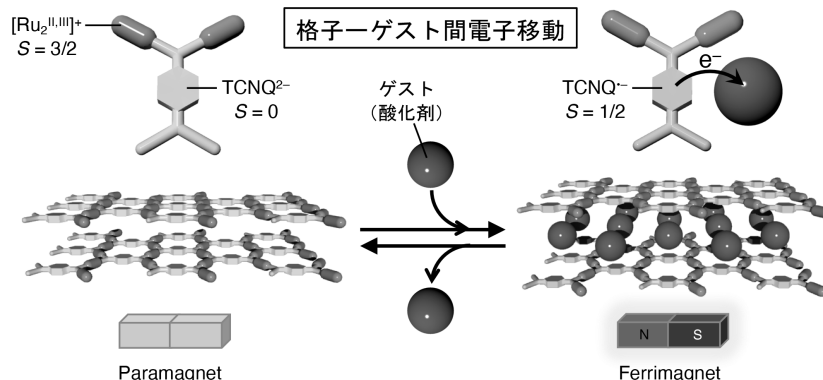


図3. D₂A-MOF における格子-ゲスト間電子移動による磁気相変換.

戦略(I)では、これまでに見出してきた一電子移動型および二電子移動型 D₂A-MOF について、気相拡散によるヨウ素の層間挿入を試みる。

戦略(II)では、金属(Ru)空きサイトを部分的に創り出すことにより、その Ru 空きサイトに酸素分子を結合させ、電子移動を誘起することによって、周辺ドメインの電子状態を変化させることを狙う。この部分欠陥格子は、Ru 空きサイトを利用した反応や触媒反応にも期待が持たれ、ドーピング量(格子欠陥量)とゲスト補足量に依存した磁気変化が期待できる。

上記2つの戦略以外にも、ゲストに対して柔軟な電荷状態を持つ二次元層状 MOF を設計することを目指し、新しい[Ru]ユニットの開発を行う。以下の2つの計画を行う。

1) Benzamidine 系の配位子を用いた水車型 Ru 二核(III,III)錯体、もしくは Ru 二核(II,II)錯体を用いた新たな D/A-MOF の設計を行い、ホスト-ゲスト相互作用による磁気変換を図る。Benzamidine 系の配位子を用いた水車型 Ru 二核は、置換基の種類により酸化状態を自在に変えることができるため、電子的に高活性な格子を設計可能であると予想している。

2) 分子内水素結合により HOMO レベルが調整される電子ドナー錯体を用いた D/A-MOF の設計とホスト-ゲスト相互作用による磁気変換。格子の水疎結合にアプローチするゲストを用いることで、電子ドナーの HOMO レベルを調整して格子内電荷移動を制御することを目指す。

4. 研究成果

[戦略 I] 本挑戦的研究では、「特定のゲスト分子に対して電氣的・磁氣的信号を発信するゲスト応答型多孔性分子材料」の開発を目指し、酸化還元活性なゲスト分子に対してホスト-ゲスト間電子移動を起こす多孔性分子格子を創製することを目的としている。電荷移動型の錯体格子としては、これまで当研究室で研究展開されてきた水車型のルテニウム二核(II,II)錯体(電子ドナー; D)と TCNQ 誘導体(電子アクセプター; A)からなる D₂A 型二次元層状材料をターゲットとしてサーチし、TCNQ^{•-}を有する一電子移動型または TCNQ²⁻を有する二電子移動型の D₂A 層状 MOF における、ヨウ素挿入による TCNQ^{•-}のホスト-ゲスト間電子移動誘発を計画した。その結果、[Ru₂^{III,III}(2,6-F₂PhCO₂)₄]と BTDA-TCNQ との反応から得られる一電子移動型 D₂A 層状 MOF、[Ru₂(2,6-F₂PhCO₂)₄]₂(BTDA-TCNQ) (2,6-F₂PhCO₂⁻ = 2,6-difluorobenzoate; BTDA-TCNQ = bis[1,2,5]dithiazolotetracyanoquinodimethane)を見出した[2]。この化合物は、合成時には結晶内に結晶溶媒のジクロロメタンを2分子取り込んでいるが、加熱脱気することで簡単に得ることができる。電子状態は一電子移動型であるため、層内で{[Ru(1)^{II,III}]⁺-(BTDA-TCNQ)⁻-[Ru(2)^{II,III}]⁰}のように電荷配置し、層内でフェリ磁性的にスピン秩序を作っていた。一方、層間で反強磁性的な双極子相互作用が働いたため、結果として T_N = 84 K の反強磁性体であった。

本化合物にヨウ素を気化吸着させることで、[Ru₂(2,6-F₂PhCO₂)₄]₂(BTDA-TCNQ)(I₃)の組成をもつ同様な層状 MOF を得た。結晶構造からは、二次元層の BTDA-TCNQ に挟まれるように I₃⁻が位置しており、[Ru^{II,III}]₂⁺-(BTDA-TCNQ)⁰-[Ru^{II,III}]₂⁰(I₃⁻)の状態に変化していた。このヨウ素吸収体は常磁性体である。すなわち、細孔内で 2(BTDA-TCNQ) + 3I₂ → 2BTDA-TCNQ + 2I₃⁻のホスト-ゲスト間電荷移動反応が起こっていることが確認された。その結果、反強磁性体である元の一電子移動型 D₂A-MOF がヨウ素を吸着させることにより、常磁性体に変換する磁気相変換を見出した。その場測定を含めた詳細な検討を行っているが、ヨウ素吸着体は、加熱脱気することにより元のゲストフリー体に戻る(磁気相スイッチング)。本系は、ホスト-ゲスト間電子移動により磁気相変換を実現した初めての例である。

「ホスト-ゲスト間電子移動をトリガーとする多孔性分子磁石を創製」を目標として、ヨウ素を吸着させることで、反強磁性相から常磁性相へと変換可能な新たな多孔性材料の開発に成功した。今回開発された材料は分子性多孔性材料の一種で、層状構造になっており、その層の間にジクロロメタンやヨウ素などの小分子を出し入れできる。この分子性多孔性材料は反強磁性体であり、ヨウ素を吸着させると磁石ではなくなる(常磁性状態)ことを確認した。逆にこの材料は、真空加熱処理でヨウ素を脱離させることにより、元の状態へと戻る。本現象は、吸着されたヨウ素分子が分子格子から電子を受け取ることで、分子格子の電子状態を変化させ、磁気秩序を持たない状態になることで生じたものである。このような吸着分子とホスト骨格の間で直接電子の授受を行うことで駆動する可逆磁気相変換はこれまでに例がなく、本研究者が提案した4つの磁気相変換機構のうちの1つに当てはまる。本結果は、東北大学からプレス発表された。今回のヨウ素をゲストに用いた磁気変換システムは、ヨウ素という非常に酸化還元能力の高いゲストを用いて実現している。それ自体は極めて重要な結果であるが、今後の戦略として、より一般的な酸素のようなガス分子に対して電荷移動を起こすような錯体格子、錯体磁気格子の設計を目指したい。

[戦略 II] 現在、N,7,7-tricyanoquinomethanimine (TCQMI)を合成して D₂A-MOF へのサイト置換による部分欠陥格子の設計を行っている段階である。ドーピングした D₂A-MOF の構造的な同定が難しく、その点に時間を要している。しかし、近い将来新しい結果を報告できると確信している。

[その他] (1) 高活性なホスト格子 D₂A-MOF の開発を目指し、R 基置換型 2-hydroxypyridinate (R-hp)を架橋配位子とする様々な Ru 二核(II,II)錯体を配位子置換基を変えて合成することにより、新たな電子ドナーの開発を行った。Hp 系の[Ru₂]錯体は、カルボン酸架橋水車型錯体と比べて非常に酸化されやすい (Ru 二核(II,III)錯体を作りやすい、すなわち高い電子ドナー性をもつ)。今回、5位にニトロ基を付した(2,2)配位形態が比較的 Ru 二核(II,II)錯体を安定化することが明らかとなった。新たな電子ドナーとして期待され、TCNQ 誘導体の電子アクセプターとの反応による

D/A-MOF の設計を行っている。

(2) 水車型 Ru 二核(II,II)錯体は Ru を架橋するカルボン酸、特に安息香酸誘導体に置換基を導入することでその酸化還元特性を細かく制御可能であるが、置換基として OH 基を導入した化合物は単離が難しく、これまでほとんど報告例がなかった。本研究では、以前に報告した異種架橋カルボン酸からなる[Ru₂]錯体の合成法 (heteloreptic [Ru₂] [3])を適用することで、様々な OH 基置換安息香酸で架橋された[Ru₂]錯体を合成することに成功し、OH 基が[Ru₂]の酸化還元能に与える影響の系統的な検討が可能となった。その結果、オルト位に置換された OH 基はかなり強い電子求引性を示すことが分かった(Hammett 定数 $\sigma_o=+0.667$ に相当)。OH 基は OMe 基など同様に、通常は電子供与性の置換基として知られているが($\sigma_p=-0.370$)、量子化学計算による検討より、オルト位に置換された場合は架橋カルボキシル基の酸素原子と分子内水素結合を形成するために、電子求引性の置換基として働く事が示唆された[4,5]。今後、この *o*-OH 基を有する [Ru₂]ユニットを用いた D/A-MOF の設計を行う予定である。

¹ H. Miyasaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2021**, *94*, 2929–2955.

² J. Zhang, W. Kosaka, Y. Kitagawa, H. Miyasaka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202115976 (1–9).

³ Y. Sekine, K. H. Aliyah, T. Shimada, J. Zhang, W. Kosaka, H. Miyasaka, *Chem. Lett.* **2018**, *47*, 693–696.

⁴ W. Kosaka, Y. Watanabe, K. H. Aliyah, H. Miyasaka, *Dalton Trans.* **2022**, *51*, 85–94.

⁵ W. Kosaka, Y. Watanabe, C. Itoh, H. Miyasaka, *Chem. Lett.* **2022**, *51*, 731–734.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計8件（うち査読付論文 8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 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 Huang Po Jung, Taniguchi Kouji, Shigefuji Masato, Kobayashi Takatsugu, Matsubara Masakazu, Sasagawa Takao, Sato Hiroyasu, Miyasaka Hitoshi	4. 巻 33
2. 論文標題 Chirality Dependent Circular Photogalvanic Effect in Enantiomorphic 2D Organic-Inorganic Hybrid Perovskites	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Advanced Materials	6. 最初と最後の頁 2008611 ~ 2008611
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/adma.202008611	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 Zhang Jun, Kosaka Wataru, Sato Hiroyasu, Miyasaka Hitoshi	4. 巻 143
2. 論文標題 Magnet Creation by Guest Insertion into a Paramagnetic Charge-Flexible Layered Metal-Organic Framework	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 7021 ~ 7031
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.1c01537	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 Taniguchi Kouji, Nishio Masaki, Abe Nobuyuki, Huang Po Jung, Kimura Shojiro, Arima Takahisa, Miyasaka Hitoshi	4. 巻 60
2. 論文標題 Magneto Electric Directional Anisotropy in Polar Soft Ferromagnets of Two Dimensional Organic-Inorganic Hybrid Perovskites	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 14350 ~ 14354
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202103121	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, Tomokage Narumi, Mishima Akio, Le Ouay Benjamin, Ohtani Ryo, Kosaka Wataru, Miyasaka Hitoshi, Ohba Masaaki	4. 巻 57
2. 論文標題 Guest-selective and reversible magnetic phase switching in a pseudo-pillared-layer porous magnet	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 5211 ~ 5214
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d1cc01526e	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 Chen Jian, Taniguchi Kouji, Sekine Yoshihiro, Miyasaka Hitoshi	4. 巻 60
2. 論文標題 Magnetic Phase Switching Performance in an Fe-Tetraoxolene-Layered Metal-Organic Framework via Electrochemical Cycling	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 9456 ~ 9460
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.1c00576	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 Chida Mayumi, Takahashi Satoru, Konishi Ryunosuke, Matsumoto Takeshi, Nakada Akinobu, Wakizaka Masanori, Kosaka Wataru, Miyasaka Hitoshi, Chang Ho Chol	4. 巻 27
2. 論文標題 Tunable Synchronicity of Molecular Valence Tautomerism with Macroscopic Solid Liquid Transition by Molecular Lattice Engineering	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemistry- A European Journal	6. 最初と最後の頁 16354 ~ 16366
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.202103090	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 Miyasaka Hitoshi	4. 巻 94
2. 論文標題 Charge Manipulation in Metal-Organic Frameworks: Toward Designer Functional Molecular Materials	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 2929 ~ 2955
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20210277	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 -

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 8件 / うち国際学会 4件）

1. 発表者名 Hitoshi Miyasaka
2. 発表標題 Manipulation of Charge and Spin in Metal-Organic Frameworks
3. 学会等名 2021 Nankai International Mini-Symposium on Advanced Materials (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Hitoshi Miyasaka
2. 発表標題 Phase Switchable Porous Magnets
3. 学会等名 17th International Conference on Molecule-Based Magnets 2021 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 宮坂等
2. 発表標題 金属錯体格子の電荷とスピンを操る
3. 学会等名 第15回分子科学討論会 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 宮坂等
2. 発表標題 低次元金属錯体格子で電荷とスピンを操る
3. 学会等名 日本磁気学会・スピントロニクス専門研究会「化学におけるスピン材料」(招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 宮坂等
2. 発表標題 金属錯体格子における化学 物理情報変換設計
3. 学会等名 東京大学物性研究所短期研究会「分子性固体研究の拡がり：新物質と新現象」（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Hitoshi Miyasaka
2. 発表標題 Dynamic electronic states in Fe-tetraoxolene honeycomb networks
3. 学会等名 Pcifichem2021 Pacifichem Symposium #245 “Frontiers of Molecular Magnetism”（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Hitoshi Miyasaka
2. 発表標題 Phase switchable porous magnets
3. 学会等名 Pcifichem2021 Pacifichem Symposium #232 “Advanced multifunctional molecular materials based on dynamic spin”（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 宮坂等
2. 発表標題 多孔性錯体格子材料と物性科学
3. 学会等名 分子研研究会「エネルギー科学の最前線：階層横断的な理解に向けて」（招待講演）
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

宮坂研HP
<http://www.miyasaka-lab.imr.tohoku.ac.jp>

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