

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 6 月 9 日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2021～2022

課題番号：21K18976

研究課題名（和文）外部摂動を利用した異方的MOFの創製

研究課題名（英文）Construction of anisotropic MOFs using external perturbations

研究代表者

河野 正規（Kawano, Masaki）

東京工業大学・理学院・教授

研究者番号：30247217

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：ピリジン基を有する配位子を用いて室温で磁場の影響を検討したところ、明確に磁場の影響を確認することができた。汎用のネオジウム磁石を用いて反応容器外部から容器内に磁場をかけ室温でMOF合成を検討したところ、磁場ありで結晶成長が促進されることを見出した。磁場下で結晶成長させた後、磁石を取り除き放置すると結晶が溶解し、再び磁場をかけると結晶が成長することを確認した。そこで、磁場あり・なしで結晶外形を顕微鏡で観察したところ異なる形の結晶が得られることを確認し、単結晶X線構造解析により構造を比較したところ配位子の配向が異なる構造が得られ、当初の第一目標を達成できた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

小分子を基調とするMOF合成への磁場の効果の研究は原理的な限界から前例がない。また、小分子でありながら相互作用性を分子に組み込むことにより分子集合体として磁場応答を誘起しようとする報告も皆無である。これまでMOFは配位子や金属イオンの結合の数・方向などの構成要素を考慮して設計されてきたが、分子集合体と磁場を利用することにより熱エネルギーに打ち勝ち通常の条件下では形成できないヒステリックなMOFを構築できれば、どのような特性を示すのか学術的に大変興味深く、細孔体としてこれまでにない応用が期待できる。今回得られた結果はその研究のための足掛かりになる成果である。

研究成果の概要（英文）：The effect of a magnetic field was examined at room temperature using a ligand with a pyridine group, and the effect of the magnetic field was clearly confirmed. MOF synthesis was examined at room temperature by applying a magnetic field from outside the reaction vessel into the vessel using a general-purpose neodymium magnet, and it was found that crystal growth was enhanced in the presence of a magnetic field. After crystal growth under a magnetic field, we confirmed that the crystals dissolved when the magnet was removed and the crystals grew when the magnetic field was applied again. Then, we observed the crystal outline with and without a magnetic field under a microscope and confirmed that crystals of different shapes were obtained, and compared the structures by single-crystal X-ray structural analysis.

研究分野：錯体化学、配位高分子、結晶化学

キーワード：MOF 磁場 結晶構造 結晶成長 配位高分子

1. 研究開始当初の背景

現在、磁場中における物質の配向は多くの例がある。例えば、多孔性配位ネットワーク(PCN)結晶だけでなく、ゼオライト、メソポーラス酸化物、液晶を鋳型とした多孔性ポリマーなどの配向や整列を磁場で制御できる場合がある[1-3]。磁束を制御して、化学的に穏やかで非接触・非破壊の方法である磁気アライメントの利点は明らかである。

しかし、その一方で、上記アライメントに使用する粒子の大きさには厳しい要求がある。集合体の直径が 10 nm 以下の場合、大きな構造配向を誘導するためには 10 T 以上の磁場強度が必要となる[4]。そのため、PCN 構築のための分子サイズのリガンドが、集合時に磁場中で配向できることはこれまで報告されていない。

一方、多くの生物種は、バイオコンパスの役割を果たす特定の磁性タンパク質の助けを借りて、長距離を移動するために磁場を感知している[5]。この種のタンパク質はサイズが非常に小さい(20 nm)ものの、はるかに弱い磁場(地磁気、25-65 μ T)に反応している[6]。このメカニズムを説明するために、ラジカルモデルが登場し、同様の化合物に適用して現象のシミュレーションに成功した。ラジカル状態の変換は、磁気的な超微細相互作用によって駆動され、外部磁場とのゼーマン相互作用によって変調される[9]。したがって、弱い外部磁場をかけることで超微細相互作用に影響を与え、さらに超微細相互作用から生じる交換結合相互作用に影響を与えることが可能であることがわかった。報告されているように、交換または超交換結合相互作用は、PCN を磁性化する最も重要な要因の 1 つである。[10-13] 本研究は PCN 集合体の磁気変調の可能性を提供するものである。

まとめると、PCN の集合体が磁性因子によって変調をきたすという前例はない。しかし、磁気配向の優位性、外部磁場によって変調できる交換結合と超微細相互作用によって決定されるメカニズムに基づき、磁気因子は PCN 構築の温度、湿度、[14] 反応剤の濃度[15]など、同様の合成に影響を与える因子であると予想される。

2. 研究の目的

本研究は、磁場がネットワークの結晶化や構造変調に与える影響を調べるとともに、そのメカニズムを特徴づけ、解析することを目的とした。

3. 研究の方法

配位子である 2,5,8-tri(4'-pyridyl)-1,3,4,6,7,9-hexaazaphenalenate (TPHAP-) と異なる金属塩を用いて、磁場のある場合とない場合においてどのようなネットワークが構築されるか検討した。今後、さらに新しい配位子を合成し磁場の影響を検討する予定である。本研究で得られた磁性因子によって変調された、新しいネットワークの構造が得られると期待される。

4. 研究成果

Cd(NO₃)₂ と TPHAP- を用いて PCN を構築した[15]。磁場中(B_{max} = 411 mT)において、硝

酸カドミウム配位の新構造(B)が生成し、単結晶 XRD で構造を決定できた (Fig. 1a)。しかし、配位子が湿度や温度に敏感なため、バルクレベルでは新しい構造の再現性はまだ低く、PXRD パターンと一致していないため、反応条件をより厳密に制御し、連続的にプロセスを繰り返し返して再現性を探ることが今後必要である。

$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ の代わりに、 $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$ を用いて同様に検討した。この場合、形態と結晶性の異なる 2 種類の結晶が得られた。磁場印加の場合は不定形結晶が大半を占め、それ以外の結晶 (三角形結晶) が共存する (Fig.2a 左)。一方、弱い磁場を当てた (消磁が不完全な) グループでは、三角形の結晶が多数派となり (Fig.2a 中)、コントロールグループでは不規則な結晶しか得られない (Fig.2a 右)。コントロールグループでは三角形の結晶がほとんど見られなかった。磁束密度を 500mT 以上にすると、三角形の結晶の代わりに、結晶性の悪い結晶しか得られなかった。同時刻、同じ場所、同じ溶液を用いて合成したにもかかわらず明らかな違いを認めた。残念ながら、この不定形結晶は結晶性が悪いので、SXR D で特性評価を行うことができていない。Fig.3a は三角形の結晶の構造を示しており、A と非常によく似ている。粉末パターンもこれらのグループの違いを示している (Fig.2b)。 $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$ の場合、満足のいく再現性で、特殊なセルを採用することで磁石の表面効果を排除している (Fig.3b)。以上のことから、磁場が PCN の結晶化およびモルフォロジーに影響を与えることが示唆されたが、そのメカニズムはまだ解明されていない。

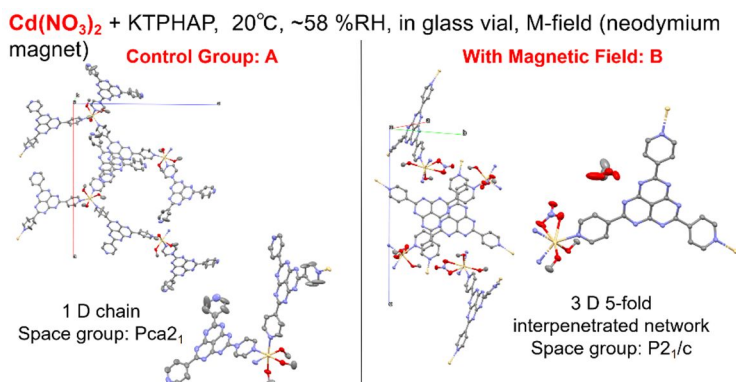


Fig.1 Two structures, **A** (left, known PCN) and **B** (right, new structure), obtained in the $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ case.

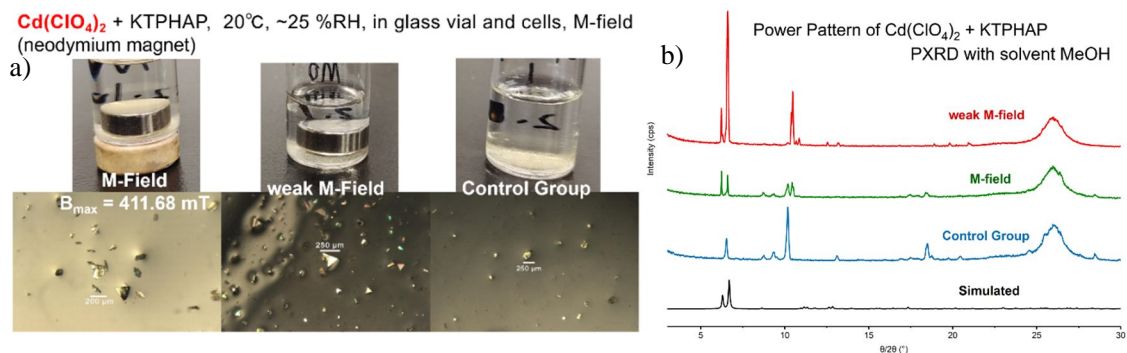


Fig. 2 PCN formation with/without magnetic field. a) Two kinds of crystals and b) the irregular and the triangle, obtained in the $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$ case from the three groups and the corresponding powder patterns. The triangle crystals simulated in the powder patterns.

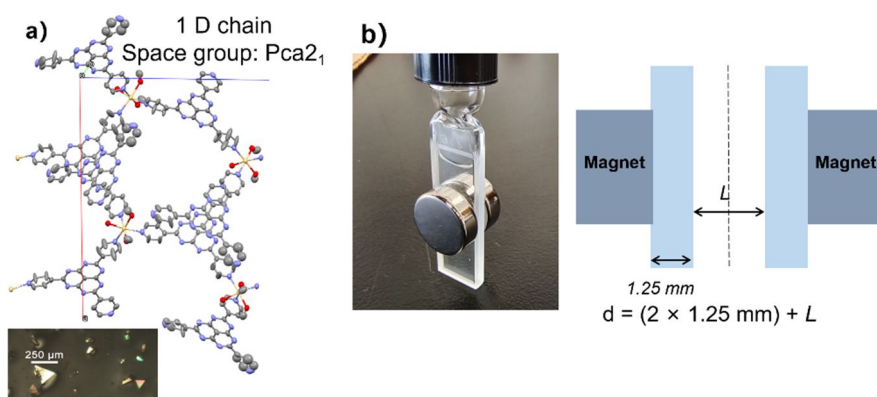


Fig. 3 a) The structure of the triangle crystal obtained in the $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$ case from the weak M-field and M-field groups. b) The quartz cell excluding the surface effect of the magnets.

さらに、PCN の構造には多くの $\text{Co}(\text{II})$ 塩が使用されている。溶媒組成の異なる $\text{Co}(\text{SCN})_2$ 基から 2 種類の新しい構造が得られ (Fig. 4)、再現性が高い。コバルト(II)の配位は八面体と四面体の間で非常に変化しやすく、ゲスト分子の影響を受けやすいため[10,16-18]、さらに磁気特性に影響を与える[17,18]、これら二つのネットワークは今後、磁場中で溶媒分子の交換材料として期待している。今後、さらに多くの金属塩や配位子が研究されることが期待される。

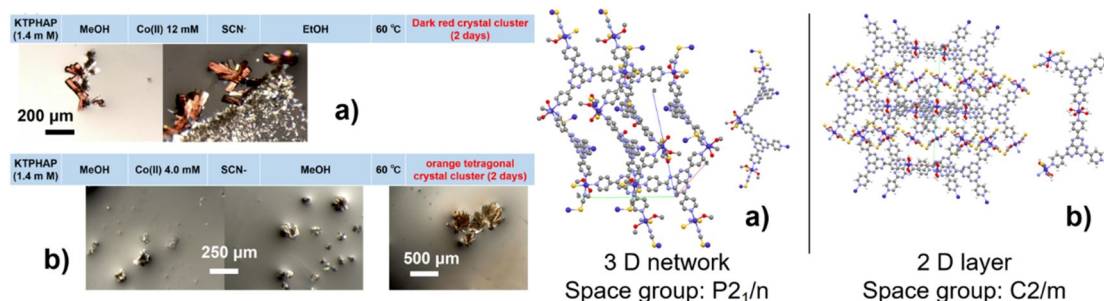


Fig. 4 Crystal pictures, reaction conditions and structures of the two different new networks given from $\text{Co}(\text{SCN})_2$ cases, with different solvent composition, a) with ethanol and a higher concentration of $\text{Co}(\text{SCN})_2$ compared to b).

参考文献

- [1] *Chem. Eur. J.* **2017**, 23,15578–15582.
- [2] *Adv. Mater.* **2017**, 29, 1605974.
- [3] *Nanoscale.* **2014**, 6, 14064.
- [4] *Appl. Phys.* **1985**, 57, 143.

- [5] *Cell*. **2011**, 147, 1171–1185.
- [6] *Nature Materials*. **2016**, 15, 217–226.
- [7] *Chem. Soc. Rev.* **2002**, 31, 301–311.
- [8] *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* **2004**, A.
- [9] *Nature*. **2008**, 453, 387–390.
- [10] *Chem. Rev.* **2020**, 120, 8716–8789.
- [11] *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 3065–3066.
- [12] *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 3182–3212.
- [13] *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 303–349.
- [14] *Chem. Commun.* **2015**, 51, 6828.
- [15] *Chem. Eur. J.* **2019**, 25, 15182–15188.
- [16] *Nature Chemistry*. **2023**, 15, 542–549.
- [17] *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 9890–9901.
- [18] *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 4680–4688.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 H. Ohtsu, M. Okuyama, T. Nakajima, M. Iwamura, K. Nozaki, D. Hashizume, M. Kawano	4. 巻 60
2. 論文標題 Through-Space Charge Transfer in Copper Coordination Networks with Copper-Halide Guest Anions	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Inorg. Chem.	6. 最初と最後の頁 9273-9277
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.1c01451	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 H. Ohtsu, J. Kim, T. Kanamaru, D. Inoue, D. Hashizume, M. Kawano	4. 巻 60,17
2. 論文標題 Stepwise Observation of Iodine Diffusion in a Flexible Coordination Network Having Dual Interactive Sites	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Inorg. Chem.	6. 最初と最後の頁 13727-13735
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.1c02100	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 Y. Wada, H. Ohtsu, P. M. Usov, B. Chan, K. Deekomwong, M. Kawano	4. 巻 60
2. 論文標題 Multi-interactive coordination network featuring a ligand with topologically isolated p-orbitals	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Inorg. Chem.	6. 最初と最後の頁 17858-17864
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.1c02468	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 M. Nakahara, H. Ohtsu, M. Kawano, K. Hanaya, T. Sugai, S. Higashibayashi	4. 巻 51
2. 論文標題 Synthesis of 1H-2-Benzopyran-5,8-dione Skeleton through a Cascade Reaction between Benzoquinone and -Ketoester	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chem. Lett.	6. 最初と最後の頁 356?359
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.210817	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13件(うち招待講演 0件/うち国際学会 1件)

1. 発表者名 Yuki Wada, Pavel Usov, Hiroyoshi Ohtsu, Masaki Kawano
2. 発表標題 Adaptable water networks for capturing bioactive molecules inside the pores of a coordination network
3. 学会等名 日本化学会 第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 祝 伊穎、Pavel Usov、和田 雄貴、大津 博義、田所 誠、河野 正規
2. 発表標題 四面体ホスフィンオキシド配位子を基盤とした新規配位高分子の合成とその光特性評価
3. 学会等名 日本化学会 第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 鈴木 啓朗、芳賀 正明、和田 雄貴、Pavel Usov、浅田 七海、大津 博義、河野 正規
2. 発表標題 両性をもつアザフェナレニル類の酸化還元挙動
3. 学会等名 日本化学会 第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 嶋田 光将、Pavel Usov、和田 雄貴、大津 博義、渡邊 卓、松本 隆也、河野 正規
2. 発表標題 選択的CO ₂ 吸着のための孤立空間の設計
3. 学会等名 日本化学会 第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 JOONSIK KIM, Pavel M Usov, Yuki Wada, Hiroyoshi Ohtsu, Takaya Matsumoto, Masaki Kawano
2. 発表標題 Energy-efficient olefin separation by coordination networks using tetrahedral ligands
3. 学会等名 日本化学会 第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 和田 雄貴、Usov Pavel、大津 博義、河野 正規
2. 発表標題 ネットワーク錯体包接による医薬品成分の構造解析
3. 学会等名 日本結晶学会 2021年度年会および総会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 嶋田 光将、Usov Pavel、和田 雄貴、松本 隆也、大津 博義、河野 正規
2. 発表標題 孤立空間を利用した選択的な CO ₂ 貯蔵能を有するネットワーク錯体
3. 学会等名 日本結晶学会 2021年度年会および総会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Yuki Wada, Hiroyoshi Ohtsu, Pavel Usov, Masaki Kawano
2. 発表標題 Multi-interactive porous coordination network featuring a ligand with topologically isolated p-orbitals
3. 学会等名 錯体化学会第 71 回討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 嶋田 光将、Usov Pavel、和田 雄貴、松本 隆也、大津 博義、河野 正規
2. 発表標題 孤立空間を利用した特異的なCO2捕集能力を持つネットワーク錯体
3. 学会等名 錯体化学会第 71 回討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 田上 優、和田 雄貴、Krittannun Deekamwong、Pavel Usov、大津 博義、河野 正規
2. 発表標題 ヘキサアザフェナレニル骨格を有する細孔性ネットワーク錯体の合成とその光触媒活性
3. 学会等名 錯体化学会 第71回討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Pavel Usov, Terumasa Shimada, Yuu Tagami, Yuki Wada, Krittannun Deekamwong, Hiroyoshi Ohtsu, Masaki Kawano
2. 発表標題 Functional pore space in coordination networks
3. 学会等名 錯体化学会第 71 回討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Hiroyoshi Ohtsu, Jin Young Koo, Akimitsu Shimizu, Pavel M Usov, Masa-aski Haga, Takaya Matsumoto, Masaki Kawano
2. 発表標題 Extended Creutz-Taube Type Coordination Frameworks
3. 学会等名 錯体化学会第 71 回討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Yuki. Wada, Hiroyoshi Ohtsu, Pavel M. Usov, Masaki Kawano
2. 発表標題 Multi-interactive coordination network featuring a ligand with topologically isolated p-orbitals
3. 学会等名 IUCr 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021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