

多重外場応答性を示す多孔性磁気格子の開発と機能発現

Construction of multi-responsive magnetic framework with functionality

研究代表者 熊本大学大学院先進機構 准教授 関根良博*

Yoshihiro Sekine

In this study, we have investigated the development of porous magnetic materials that can take on a variety of electronic states, and explore the function of multiple responsive magnets that can respond to a variety of stimuli. Molecular magnetic materials are expected to have a high degree of freedom in design, to provide multiple functions, and to behave as variable magnets in response to external fields. Electron donor-acceptor type building blocks are self-assembled to create redox-active compounds. The target materials are two-dimensional layered compounds consisting of magnetic and electronic lattices covalently linked by iron ions with magnetic spins and organic acceptor molecules, and novel functional magnetic materials are demonstrated.

要旨

本研究では、多様な電子状態を取りうる多孔性磁気材料を開発し、様々な刺激に対して応答可能な多重外場応答性磁石の機能開拓を行う。分子磁性材料は設計自由度が高く多重機能性の付与や外場に応じて可変磁石として振る舞うことが期待される。本研究では、電子ドナー(D)・アクセプター(A)型構築分子を自己集積化し、酸化還元活性な二次元層状化合物の創出した。その結果、安価でかつ磁気スピンを有する鉄イオンと有機アクセプター分子が共有結合的に連結した磁気・電子格子からなる集積型化合物であり、新規な機能性磁気材料を構築した。

1. まえがき

電荷移動錯体は、電子ドナー(D)・アクセプター(A)分子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ため、特異な電気伝導性や磁気特性を示す^{[1][2][3]}。πスタック等非共有結合により弱く集積したDA孤立分子系と比べ、DA分子が共有結合的に連結するDA型金属錯体は強固な電子的・磁氣的相互作用の発現や空孔の設計・制御が期待できる。さらに、DA分子のフロンティアオービタルを精密に設計することで外場誘起電子移動を制御し(図1)、電子状態変化を利用した多重安定性の創出、および物質物性変換が可能である。DA型金属錯体は、これまでに金属イオン間での電子の非局在化や多段階酸化還元挙動、強磁性/フェリ磁性的なスピン配列による量子磁性/バルク磁性について研究が行われてきた。応募者もまた、鉄-テトラオキソレンからなる二次元格子が、

温度変化及び結晶溶媒の吸脱着に伴い分子内電子移動を示し、低温で単一次元鎖磁石として振る舞うことを報告している(図2)。

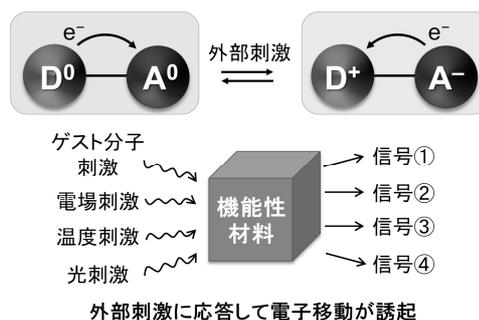


図1 DA型金属錯体における外場誘起電子移動の概念図。電子移動に基づいた双安定性や物性変換が可能。

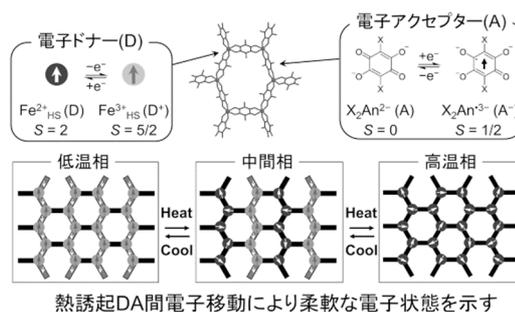


図2 Fe-テトラオキソレンからなるDA型金属錯体。温度変化によりDA間電子移動を示し、3つの熱力学的安定相を取りうる。

一方でDA型金属錯体の分野では、電子移動系の合理的合成法に着目した研究が主流であり、電子移動を起源とする電氣的性質の発現や制御に関しては未開拓であった申請者は、これまでに電子ドナー(D)・アクセプター(A)構築素子間の熱誘起電子移動を示し、低温で量子磁石として振る舞う電荷移動型集積体

* 東北大学金属材料研究所 助教

(D/A-MOF)を新たに開発し、新規物性を見出した^[4]. このD/A-MOFは、温度変化によりFeイオンと架橋有機配位子間の分子内電子移動を示し、電子状態・磁気状態が可逆に制御が可能である. さらに、低温では二次元層内の一次元鎖が磁石として振舞う単次元鎖磁石であることを明らかにした(図2). このような温度変化などの外部刺激によって電子状態や磁気状態が変化する分子性化合物は、将来の化学センサーや分子デバイスへと展開することができるため、優れた『外場応答性分子』の開発は精力的に研究されている分野の一つである. 複数の外場応答性を示す優れた分子性磁石となる物質群を設計性高く構築するためには、金属イオンと有機配位子の選択が非常に重要になる.

2. 本文

2. 1. 1 ゲスト含有格子の熱誘起電子状態変換

固体状態で分子内・分子間電子移動を示す物質群の開拓は、構造や電子状態・スピン状態の変化に伴う諸物性の発現のみならず、外部刺激に応答し機能が可逆にスイッチングしうる機能性分子へと展開できるため、物質科学において重要なテーマの一つである. 近年我々は、電子ドナー(D)とアクセプター(A)型構築分子から組み上がる集積型化合物を合成し多様な磁気・電気的性質について明らかにしてきた^{[5][6]}. 特に、テトラオキソレン誘導体は酸化還元活性な配位子として有用で、また多様な次元性(0~3次元)の金属錯体・配位高分子の構築が可能であるために、これまで様々な機能性化合物が報告されてきた^{[7][8]}. 本講演では酸化還元活性な鉄イオンとテトラオキソレン誘導体を構築ユニットとする二次元層状集積化合物を新たに合成し、金属イオンと配位子間の格子内電子移動を外場によって制御することで、磁氣的/電気的性質の顕著な変化を伴う多様な電子状態変換を達成したので報告する.

本材料は金属-有機複合骨格(Metal-Organic Framework, 略称: MOF)と呼ばれる多孔性分子材料の一つである. 柔軟性に富んだ層状構造を持ち、有機溶媒や水などの小分子を“スポンジ”のように出し入れでき、それに応答して磁性をかえるため、“スポンジ磁石”とも呼ばれる. 小分子の出入りによる材料の構造変化は、磁性にも影響をもたらすので、この

特性は革新材料の開発に繋がると期待されている.

一方で、構造変化のみでは磁性をOn/Off制御できるくらいの明確な性質変化をもたらすことは難しく、スポンジ磁石の高性能化が求められていた. 本研究対象とするD/A-MOFは二次元層状分子で細孔を有し、小分子の出入りによって構造変化が期待できるため、ゲスト分子応答性を明らかにすることを目的とした. 予備的な実験により、化合物内に含まれる結晶溶媒分子の吸脱着が可能なることをすでに確認している.

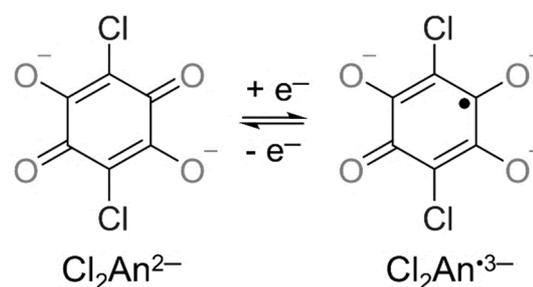


図3. クロラニル酸イオン(Cl_2An^m)の構造. 酸化還元に伴い電子状態が可逆に変化する.

酸化還元活性な電子アクセプターとして、クロラニル酸を本研究で用いた. クロラニル酸は、図3にあるように酸化還元に伴い可逆な電子状態変化を示し、 $\text{Cl}_2\text{An}^{\bullet}$ はラジカルスピンを有する. また、配位供与体として振る舞い、鉄イオンと配位結合を形成する.

下層(水層)を $\text{FeCl}_2(\text{D})$ 及び NPr_4Br , 上層にクロラニル酸($\text{H}_2\text{Cl}_2\text{An}$, A)を含むアセトン溶液を用いた液相拡散法により、ヘキサゴナル状の単結晶 **1**: $(\text{NPr}_4)_2[\text{Fe}_2(\text{Cl}_2\text{An})_3] \cdot 2(\text{acetone}) \cdot (\text{H}_2\text{O})$ を単離した. X線構造解析により、**1**は Fe^{III} に Cl_2An^m の酸素原子が結合した二次元 D_2A_3 型ハニカム構造を有することが分かった(図4). 単結晶X線構造解析の結果、**1**は二次元層状構造を形成しており、二次元層内および二次元層間に結晶溶媒として水およびアセトン分子がそれぞれ包摂されていた. 対イオンである NPr_4^+ は電荷中性を保持するために層内に包摂されていた.

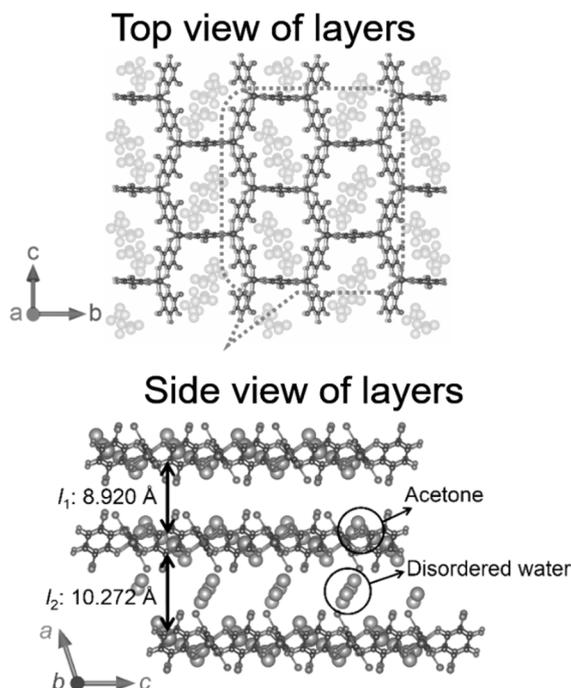


図4. Fe-テトラオキシレンからなる二次元層状分子 **1** の単結晶 X 線構造。(上) a 軸方向。(下) b 軸方向。ハニカム構造から構築される。溶媒分子は丸で強調しており、水素原子および対イオンである NPr_4^+ イオンは見やすさのために省略している。

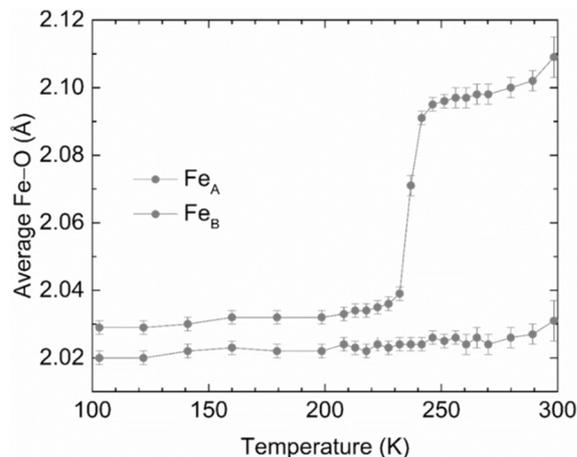


図5. 二次元層状分子 **1** における Fe イオン周りの配位結合長の温度変化。240 K 近傍において結合長が変化し、構造変化が示唆される。温度可変磁化率、237 K 近傍においてスピン状態変化が観測。

1 の温度可変単結晶 X 線構造解析の結果、240 K 近傍で D/A ユニットにおいて顕著な結合長変化が見られた。磁気測定の結果、冷却に伴い $\chi_m T$ 値は急激に上昇し、電子状態変化が示唆された(図 5)。単結晶 X 線構造解析、分光測定、およびメスバウア分光測定結果と併せて検討すると、温度変化に伴い Fe イオンと Cl_2An 間で格子内電子移動を示し、**1** における二次元

層の電子状態が $[(\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{HS}})_2(\text{Cl}_2\text{An}^{2-})(\text{Cl}_2\text{An}^{3-})_2]^{2-}$ ($T < T_{1/2a}$) と $[(\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{HS}}\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{HS}})(\text{Cl}_2\text{An}^{2-})_2(\text{Cl}_2\text{An}^{3-})]^{2-}$ ($T_{1/2a} < T$) で可逆に変換可能なことを見出した。原子価互変異性を示す Co/キノロン誘導体からなる物質群はこれまで数多く報告されているが、Fe イオンを基盤とした二次元層状分子における分子内電子移動の発現はこれまでに報告例がなく、本化合物が初めての例である[4]。

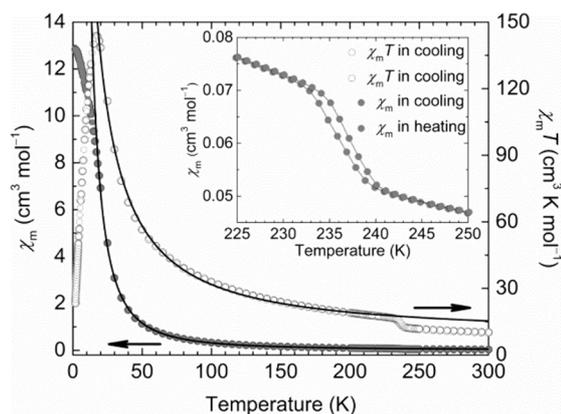


図6. 二次元層状分子 **1** の温度可変磁化率。237 K 近傍においてスピン状態変化が観測。

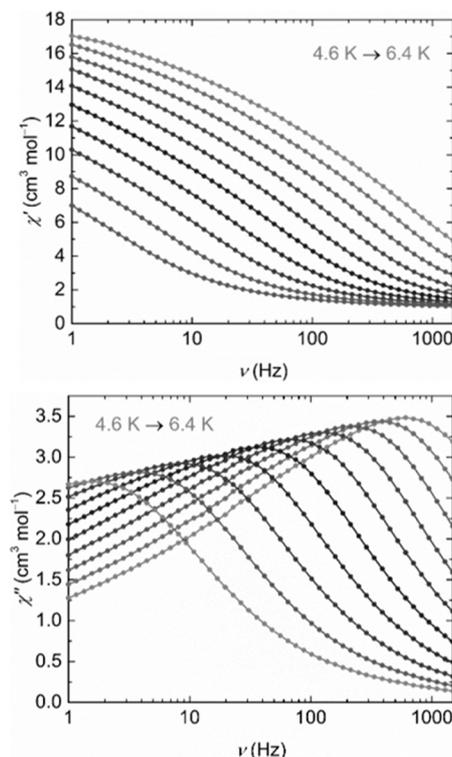


図7. 二次元層状分子 **1** の交流磁化率測定。(上)実部、(下)虚部。

$\text{Cl}_2\text{An}^{3-}$ は磁気スピンを有する配位子であり、**1** は低温で $[\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{HS}}(\text{Cl}_2\text{An}^{3-})]_{\infty}$ からなる一次元鎖由来の

磁気特性を示した(図7). 単一次元鎖磁石 (Single-Chain Magnet, SCM) と呼ばれる量子磁石の一つで, 機能性分子としてみなすことができる.

2. 1. 2 ゲストフリー格子の熱誘起電子状態変換

1は結晶溶媒を含んでおり, 減圧操作によって結晶性を保持したまま, 脱溶媒体 1-d を作成できる. 1-d の構造解析の結果, 鉄イオンとクロラニル酸イオンからなる二次元ハニカム構造は変わらず, 結晶溶媒が除かれたことで層間距離が減少していた. 1-d の電子状態変化について明らかにするため, 温度可変構造解析に伴う結合長変化を確認したところ, 300 K 以下では顕著な構造変化は観測されず, 熱誘起電子移動が起こらないことが分かった. さらに, 300 K 以上の高温領域における電子状態について明らかにするため, 300 K 以上での磁化率測定を行った(図8).

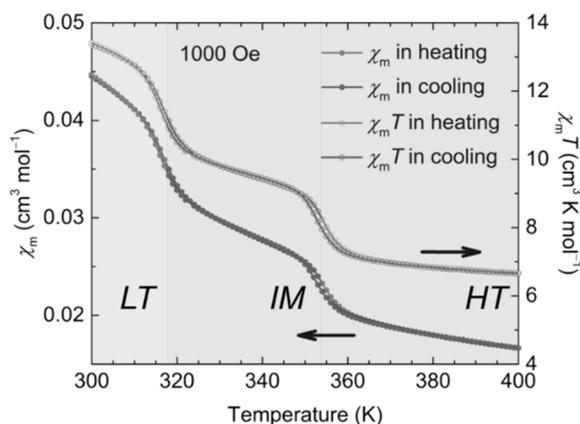


図8. 二次元層状分子 1-d の温度可変磁化率. 315 K および 355 K 近傍においてスピン状態変化が観測. 低温相(LT), 中間相(IM), 高温相(HT)の3安定状態をとらる.

図8にあるように, 1-d は 300 K~400 K において特異な磁気異常が観測され, 加熱方向において磁化率は 315 K および 355 K 近傍で急激な現象を示し, 二段階の相転移を示した(低温相⇄中間相⇄高温相). この変化は1と同様に分子内電子移動を示し, 1-d は高温側において相転移を示すことが分かった.

また熱測定からも 1-d の電子移動に伴う相転移現象が観測された(図9). 図10のように 1-d は低温において反強磁性体として振る舞い, スピングラスの挙動を示すことが分かった.

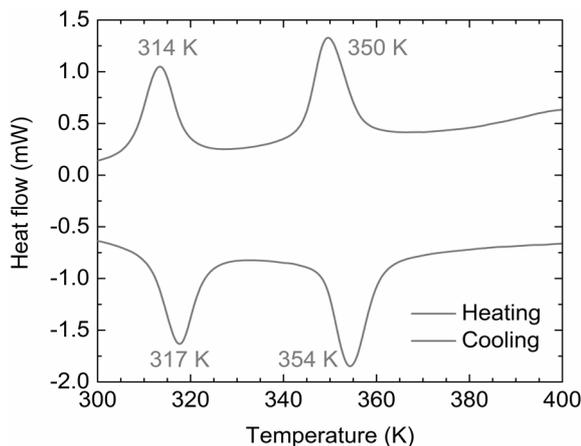


図9. 1-d の DSC 測定結果. 加熱過程・冷却過程においてそれぞれ2段階のピークが観測される.

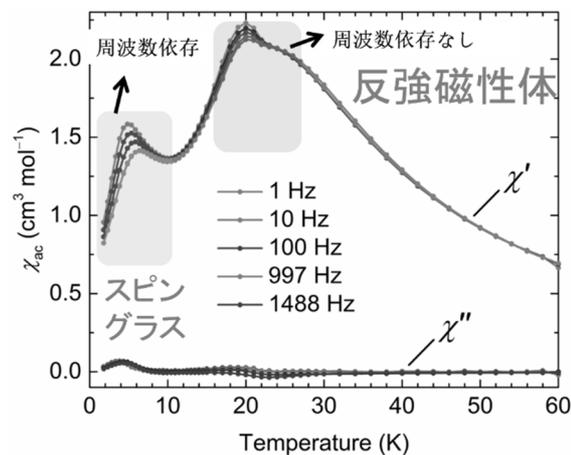


図10. 1-d の交流磁化測定結果. 周波数依存および依存性のないピークが観測され, 1-d は低温で反強磁性体として振る舞い, スピングラス挙動が観測された.

2. 1. 3 ゲスト分子応答性磁気格子の電子状態変換

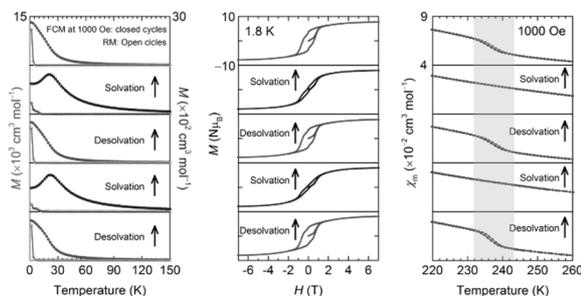


図11. 1-d の交流磁化測定結果. 周波数依存および依存性のないピークが観測され, 1-d は低温で反強磁性体として振る舞い, スピングラス挙動が観測された.

2. 1. 1 と 2. 1. 2 において溶媒含有格子, および溶媒

フリー格子の電子状態について明らかにした. これらの構造変化は安定であり, 電子状態・スピン状態・磁気特性が柔軟に変化する特異な格子としてみなすことができる. 溶媒分子の吸脱着に伴う磁気特性について明らかにするため, 溶媒の脱離・暴露を繰り返した試料の磁気測定を行った(図11). 図11の結果, 溶媒の脱離, 暴露によって可逆に磁気機能がスイッチングできることを見出した. さらに, in-situ 測定としてその場観測を行った結果, 多様な磁気機能変換を達成した(図12). このような多重安定状態を同一格子でとりうる物質は極めて少なく, 新しい多重外場応答性分子の開発の指針を確立することができた.

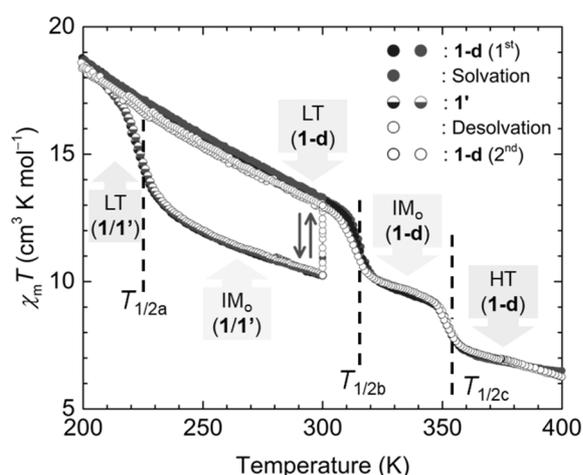


図12. 1の温度可変磁化率. 溶媒の脱離・再吸着と熱刺激によって5つの熱力学的安定な状態を示す.

2.2 リチウムイオン電池を用いた磁気機能変換

酸化還元活性な分子は, 外部からの電子ドーピングに伴い電子状態の変化のみならず, 劇的な磁性変換が期待される^{[9][10][11][12]}. 本研究では, 開発した酸化・還元活性種を構成要素とする金属-有機構造体(MOF)をリチウムイオン電池(LIB)システムの正極として用いることにより, 充放電操作と連動してON-OFFスイッチが可能な新たな電磁石の開発に成功した. LIBシステムを“イオン挿入を介したバルク物質のフィリング制御デバイス”として利用することで, 放電時の正極への電子ドーピングにより, 人工的な磁石を創製していることを意味する. 充放電により誘起された磁性相は電気化学平衡状態にあり, 外部から電圧等を印加し続けなくとも状態が維持される為(不揮発性), 低消費電力の電磁石としての応用

等が期待される.

対象とする化合物は1-dであり, 酸化還元活性な構築分子からなる二次元層状格子である. 層間および層内に空孔を有しており, リチウムイオンを取り込むスペースがあるため, 本実験に適した物質系と言える. LIBシステムは, 主に電解質, 正極と負極から構築しており, 酸化還元活性な1-dを正極に組み込み, 充放電操作によって正極にリチウムイオンと電子を組みこむことができる(図13).

リチウムイオンコインセルの正極に1-dの微結晶粉末, 導電性補助剤としてカーボンペースト, またバインダーとしてポリテトラフルオロエチレン(PTFE)を混合したものを使用し, アルゴン雰囲気下で作成した. 金属リチウムを負極とした. 放電過程における自然電位の変化を測定したところ(図14a, b), 2.5 V (vs. Li⁺/Li)付近にピークが観測され, 化合物の酸化還元が示唆された. 図14cにあるように, 放電前のx=0のときには自発磁化は観測されず, 常磁性の非磁石として振る舞う. 放電に伴い, 格子にLiイオンと電子が格子に挿入されたLi_x(NPr₄)₂[Fe₂(Cl₂An)₃] (X=1)は, 60 K近傍に自発磁化を示し, フェリ磁性体として振る舞うことが分かった. さらに放電させ, X=3では100K近傍まで磁気相転移温度が上昇し, 分子性磁石としての性能が向上することが分かった. 充電することでもとの非磁石へと可逆にスイッチング可能なことが分かった.

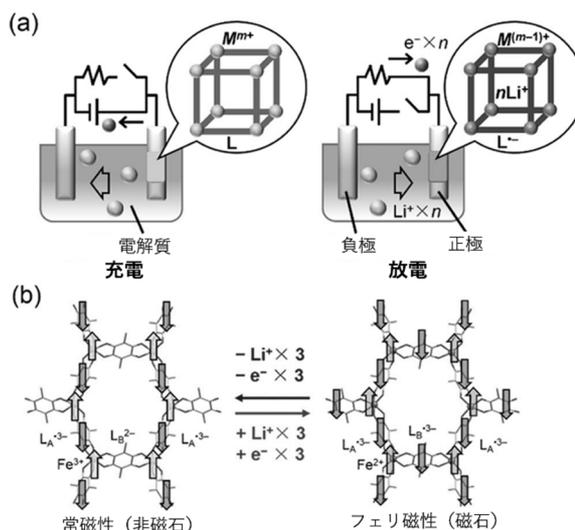


図13. (a) 1-dのLIBシステムにおける模式図. (b) LIBシステムにおける充放電に伴う電子・スピン状態変化.

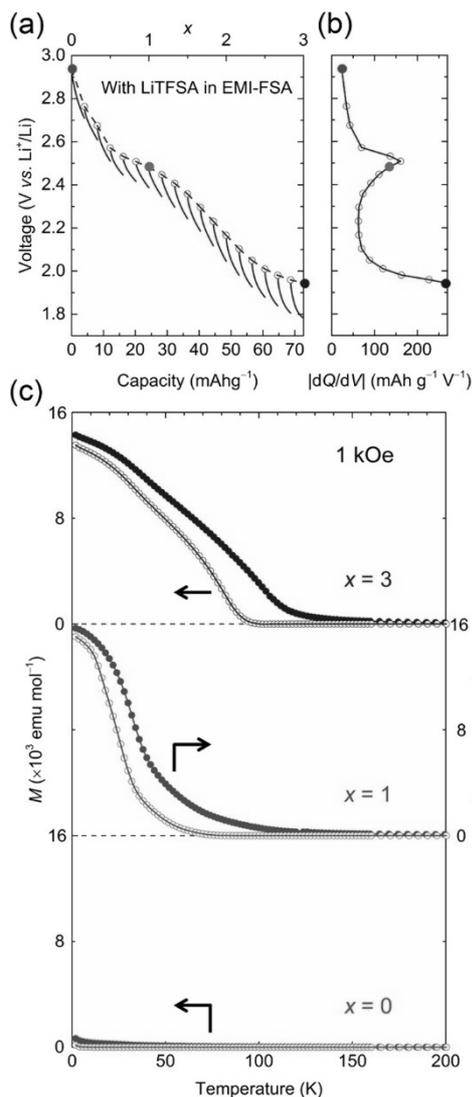


図 14. LIB コインセルにおける放電変化 (a) 電気容量の自然電位変化 (b) (a) の微分. (c) **1-d** の放電過程に伴う磁気機能変化

2.3 化学ドーピングにおける電子移動制御効果

D_{2d} 型二次元ハニカム層状化合物 $(NPr_4)_2[Fe_2(Cl_2An)_3] \cdot (solvent)$ 及びその脱溶媒体は、溶媒の吸脱着で結晶-結晶転移を起こすばかりか、多様な熱誘起格子内電子移動を起こす。これらの電子受容部位に対して電子受容能性の異なるユニット X_2An ($X = F, Br$) を部分ドーピングすることで、それぞれの同形構造を有する固体型錯体を合成した。それにより、 X の種類及び添加量に応じて、オリジナル錯体を基準として高温側 ($X = F$) 及び低温側 ($X = Br$) の双方向へ転移温度を 184~365 K の温度領域で線形的に移動可能であることを見出した。

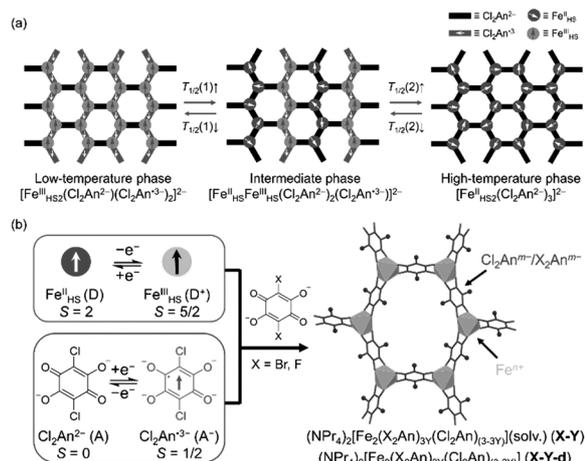


図 15. (a) **1** および **1-d** の電子状態・スピン状態の温度変化 (b) **1** および **1-d** の電子アクセプター変化に伴う化学ドーピング格子 $X-Y$ および $X-Y-d$ の模式図。放電過程に伴う磁気機能変化 $X=Br$ のときプロマニル酸が、 $X=F$ のときフロラニル酸が部分的に二次元格子に包摂されていることを意味する。

1 および **1-d** は、温度変化にともなって格子内の電子状態を柔軟に変化する (図 15(a))。この相変化は、DA 間の分子内電子移動によって引き起こされるが、この電子移動温度の制御は困難であり、本研究を通じて適切な分子設計手法を開発することを目的とした。**1** および **1-d** は、電子アクセプター分子としてクロラニル酸を用いており、置換基は Cl 原子である： $(NPr_4)_2[Fe_2(Cl_2An)_3] \cdot (solvent)$ (**1**) および脱溶媒体 $(NPr_4)_2[Fe_2(Cl_2An)_3]$ (**1-d**) (図 15b)。ここで熱誘起分子内電子移動は Fe イオンと電子アクセプター分子であるクロラニル酸との間で生じているが、ここで両者の酸化還元電位の差が熱誘起電子移動の生じる温度に関する重要な因子である。そこで、Cl 基に対してより電気陰性度よりも小さい Br 基とより大きい F 基をもつプロマニル酸 (Br_2An) またはフロラニル酸 (F_2An) を格子内に部分的にドーピングした化合物 ($X-Y$, $X-Y-d$) を新たに合成し、その外場応答性を明らかにした。

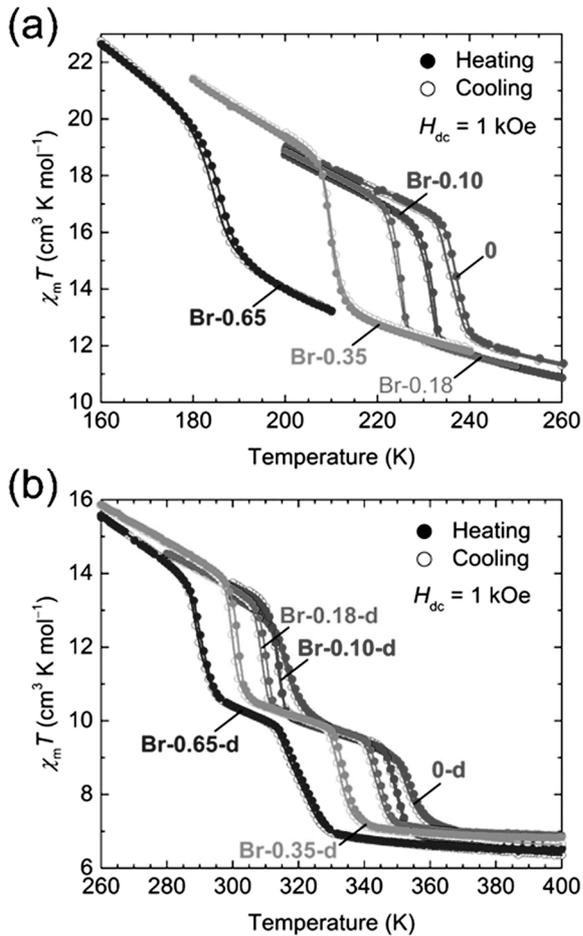


図16. Br-YおよびBr-Y-dの温度依存磁化率。Br₂Anのドーピング率が高くなると、電子移動温度は低温側へとシフトする。

Br-YおよびF-Yは、いずれも1と同様に合成し、任意の割合でクロラニル酸(Cl₂An)にBr₂AnもしくはF₂Anを添加して単結晶試料を作成した。得られた試料は、粉末X線構造解析及び元素分析によって構造および組成を決定し、いずれも1と同様の骨格構造を保持していることが分かった。温度依存磁化率測定の結果(図16a), Br-YにおけるBr₂Anのドーピング量が増加するに従い、電子移動温度が変化し、線型に低温側にシフトすることが分かった。脱溶媒体1-dの作成法と同様、Br-Yを減圧操作するとBr-Y-dを合成することができる。Br-Y-dの温度依存磁化率測定を行ったところ(図16b), いずれの試料においても二段階の分子内電子移動を示し、その電子移動温度が低温側にシフトすることが分かった。Br-YおよびBr-Y-dにおけるBr₂AnはCl₂Anよりも電子アクセプター能力が弱く、高温相の電子状態を安定化できるため、相転移温度が低温側にシフトしていた。

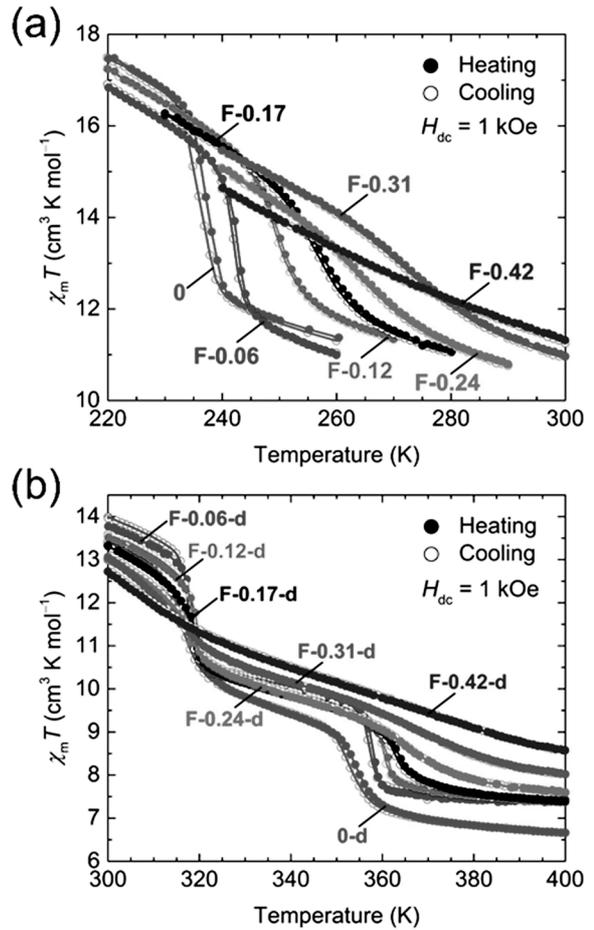


図17. (a) F-Yおよび(b) F-Y-dの温度依存磁化率。F₂Anのドーピング率が高くなると、電子移動温度は高温側へとシフトする。

温度依存磁化率測定の結果(図17), F-YおよびF-Y-dにおけるF₂AnはCl₂Anよりも電子アクセプター能力が強く、低温相の電子状態を安定化できるため、相転移温度が高温側にシフトしていた。これら転移温度($T_{1/2}$)はドーピングの種類によって顕著に変化する(図18)。

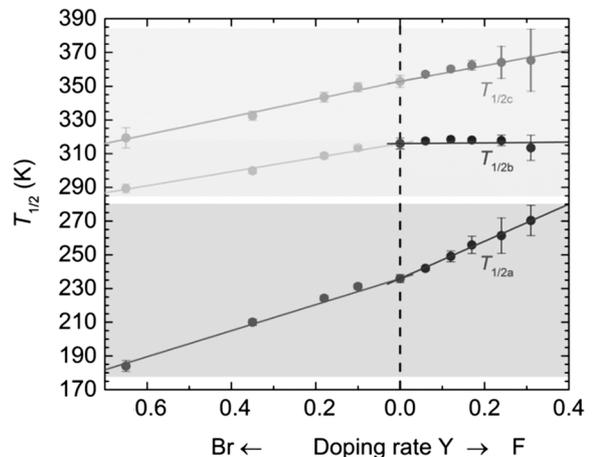


図18. 熱誘起分子内電子移動のドーピング依存性

3. まとめ

本研究課題を通じて、特異な磁気機能を示す分子性化合物の開発と機能創出を目指して実験を行った。その結果、有機溶媒の吸脱着によって磁石のON/OFFを変換可能なスポンジ磁石の開発に成功した。また、酸化還元活性な格子状化合物の特徴を生かして、リチウムイオン電池システムを利用した磁気相転移温度を精密にかつ可逆に制御することに成功した。また格子の構築分子の置換基を化学ドーピングすることで、相転移温度を制御することに成功した。

外場応答性磁気格子は、ゲスト分子の吸脱着やリチウムイオン電池システムによってその磁気機能のスイッチングやON/OFFが可能であり、従来の無機化合物や金属酸化物からなる磁石とは異なる性質を有している。スイッチング可能な分子性磁気化合物の開発は、近未来の分子デバイスへの展開が期待される。

発表論文

- [1] Y. Sekine, J. Chen, N. Eguchi, H. Miyasaka, *Chem. Commun.*, 2020, 56, 10867-10870.
- [2] Y. Sekine, M. Nishio, T. Shimada, W. Kosaka, H. Miyasaka, *Inorg. Chem.*, 2021, 60, 3046-3056.
- [3] J. Chen, K. Taniguchi, Y. Sekine, H. Miyasaka, *Inorg. Chem.*, 2021, 60, 9456-9460.

口頭発表, 受賞等

- (1) Control of intra-lattice electron transfers in tetraoxolene-bridged two-dimensional honeycomb layers, Yoshihiro Sekine, Jian Chen, Hitoshi Miyasaka, The 1st Asian Conference on Molecular Magnetism, 2020年3月.
- (2) Multi-responsive charge state switching in tetraoxolene-bridged Fe two-dimensional honeycomb layered frameworks, Yoshihiro Sekine, Chen Jian, Wataru Kosaka, Hitoshi Miyasaka, 日本化学会第100回春季年会, 2020年3月
- (3) The development of stimuli-responsive metal complex, Yoshihiro Sekine, Shinya Hayami, 日本化学会第101回春季年会
- (4) 電子移動を鍵とする外場応答性金属錯体の創出, 九州錯体化学懇談会 第260回例会, 関根良博
- (5) Controlled Intra-lattice Electron Transfers in Tetraoxolene-bridged Two-dimensional Layers by Temperature and Guest Molecules, Yoshihiro Sekine, Shinya Hayami, Hitoshi Miyasaka, 17th International

参考文献

- (1) O. Sato, *Nat. Chem.*, 2016, 8, 644-656.
- (2) M. E. Guillermo and E. Coronado, *Chem. Soc. Rev.*, 2018, 47, 533-557.
- (3) E. Coronado, *Nat. Rev. Mater.*, 2019, 5, 87-104.
- (4) J. Chen, Y. Sekine, Y. Komatsumaru, S. Hayami and H. Miyasaka, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2018, 57, 12043-12047.
- (5) Y. Sekine, K. H. Akkiyah, T. Shimada, J. Zhang, W. Kosaka, H. Miyasaka, *Chem. Lett.*, 2018, 47, 693-696.
- (6) Y. Sekine, M. Tonouchi, T. Yokoyama, W. Kosaka, H. Miyasaka, *CrystEngComm*, 2017, 19, 2300-2304.
- (7) M. Mitsumi, T. Nishitani, S. Yamasaki, N. Shimada, Y. Komatsu, K. Toriumi, Y. Kitagawa, M. Okumura, Y. Miyazaki, N. Görska, A. Inaba, A. Kanda, N. Hanasaki, *J. Am. Chem. Soc.* 2014, 136, 7026-7037.
- (8) C. Carbonera, A. Dei, J. F. Létard, C. Sangregorio, L. Sorace, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004, 43, 3136-3138.
- (9) K. Taniguchi, K. Narushima, J. Mahin, W. Kosaka, and H. Miyasaka, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2016, 55, 5238-5242.
- (10) K. Taniguchi, K. Narushima, H. Sagayama, W. Kosaka, N. Shito, H. Miyasaka, *Adv. Func. Mater.*, 2017, 27, 1604990(1-10).
- (11) K. Taniguchi, K. Narushima, K. Yamagishi, N. Shito, W. Kosaka, H. Miyasaka, *JJAP*, 2017, 56, 060307(1-4).
- (12) K. Taniguchi, J. Chen, Y. Sekine, H. Miyasaka, *Chem. Mater.*, 2017, 29, 10053-10059.