

令和3年4月26日

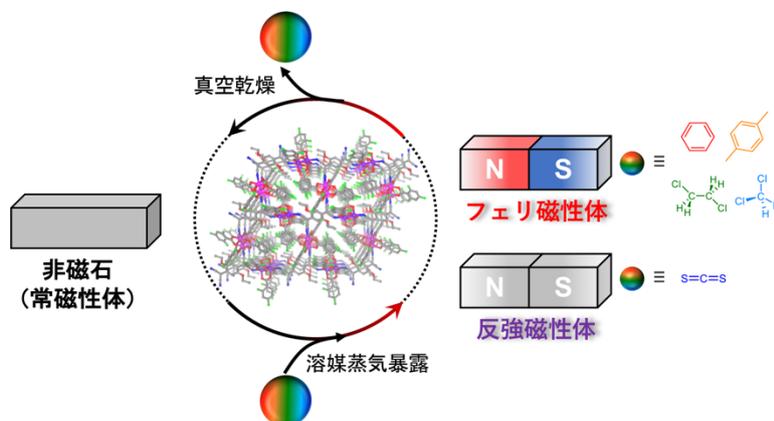
報道機関各位

国立大学法人東北大学金属材料研究所
国立大学法人東北大学学際フロンティア研究所

分子の吸着で磁石を創る 吸着分子に依存した磁気相変換の実現

【発表のポイント】

- 小分子の吸着により、磁石でない状態から磁石へと変換可能な多孔性材料の開発に成功しました。
- 吸着させる化学種に応じて得られる磁石の性質（相転移温度・磁気秩序）が多様に変化することを明らかにしました。
- 吸着化学種に依存して複数の磁気相間変換を実現する材料は世界初です。



【概要】

磁石本来の単なる性能向上にとどまらず、従来の磁性体では実現不可能であった機能を発現する磁石や、磁石の ON/OFF 機能を併せ持つ磁石の開発が注目されています。東北大学学際科学フロンティア研究所の張俊 助教と金属材料研究所の高坂亘 助教、宮坂等 教授の研究グループは、株式会社リガクの佐藤寛泰博士との共同研究により、ベンゼンなどの小分子を吸着させることで、磁石でない状態から磁石へと変換する新たな多孔性材料の開発に成功しました。

今回開発された材料は分子性多孔性材料*¹の一種で、層状構造になっており、その層の間にベンゼンなどの小分子を出し入れできるのが特徴です。元々、この分子性多孔性材料は磁石としての性質を持ちません（常磁性状態*²）。しかし、ベンゼンやジクロロメタン、キシレンなどの有機小分子を吸着させるとフェリ磁性体*³になることを確認しました。逆に、吸着させた小分子を脱着させることにより元の常磁性体に戻ります。一方で、二硫化炭素を吸着させた場合には、反強磁性体*⁴という、ベンゼン等の場合とは異なる磁気秩序状態*⁵へと変わることも見出しました。本現象は、小分子が分子格子の構造変位を伴って包摂状態を安定化させることにより、分子格子の電子状態が包摂前後で変化することにより生じます。これまでに小分子の吸着により、磁石でないものを磁石へと変換した例はありません*⁶。このような材料は、化学的刺激により駆動する新たな分子デバイス創製に繋がると期待されます。本研究成果は、2021年4月14日付け（現地時間）で米オンライン科学誌「Journal of the American Chemical Society」にオンライン掲載されました。

【詳細な説明】

○研究の背景

「磁石」としての性質を持たない物質を、外部から刺激を加えることにより「磁石」に変える。そんな、錬金術を想起させるかのような材料の実現は、決して不可能ではありません。磁石は、玩具からモーターなどの駆動系を有する大小さまざまな家電製品や機器、スマートフォンから医療機器まで、広範囲にわたって身の回りで使われており、快適な日常生活を送る上で必要不可欠な材料となっています。強力な磁力を持つ磁石の開発は素子の小型化や安定化へとつながるため、常に社会から要求される重要な課題の一つです。ここでいう磁石とは、上記のように日常的に使われる一般的な磁石のことを指しています。一方で近年、違った角度からの「磁石の高機能化」も求められるようになってきました。ここでの“高機能化”とは、単に磁石本来の性能向上にとどまらず、従来の磁性体では実現不可能であった新たな機能の発現や、その機能の磁石機能との協奏を指しています（以下、多機能性磁石*7）。そのような付加的な機能を設計するには“分子の持つ柔軟性”^{*8}が利用できます。

本研究グループでは、金属イオンと有機配位子の複合化によって合成される金属錯体を基にした多次元格子「金属・有機複合骨格 (Metal-Organic Framework, 略称: MOF)」と呼ばれる分子性多孔性材料^{*1}に着目しました。MOF は、構成する金属イオンや有機物における付加的要素の高設計性、格子と空間の両方の特性を利用可能、などといった多くの利点を持つため、より戦略的な多機能性磁石の開発が可能です。このような MOF の特徴である“空間”という概念を付加して磁石を作ると、本研究で報告する「多孔性分子磁石 (MOF 磁石)」となります。MOF 磁石では、その空孔内部に合成時に使用された有機溶媒や水などの小分子を含みます（吸着状態）が、その小分子を MOF の基本骨格を維持したまま脱離させることが可能であり（脱離状態）、その過程が可逆であることが“多孔性”の所以となっています。この MOF 磁石を用いて、我々はこれまでに、酸素や二酸化炭素の吸脱着による磁石の ON-OFF 制御^{*6}、すなわち「小分子吸着に伴う磁石オフ」に成功してきました。しかしながらこの逆の変化である、「小分子吸着に伴う磁石オン」はこれまで達成されていませんでした。また、吸着分子により磁石の状態（磁気秩序状態）を変える多孔性材料はありませんでした。

○成果の内容

本研究の成果で重要なポイントは、以下の4点です。

1. 今回合成した層状化合物は、小分子を吸着する前は、常磁性体^{*2}(磁化の OFF 状態)であり、磁石としての性質は示しません。
2. この層状化合物に、ベンゼンやジクロロメタンなどの小分子を吸着させると、フェリ磁性体^{*3} (磁化 ON の状態) になります。吸着小分子を除去すれば元の常磁性体に戻り、何回も変換可能です。また、小分子の種類に応じて磁気相転移温度^{*9}が変

われます。

3. 小分子として二硫化炭素を吸着させた場合には、反強磁性体*⁴へと変化します。
4. この機構は、小分子が吸着することで、小分子の性質に応じて格子の構造が変形し、格子内の電子状態が変化することに因ります。

以下、成果の詳細です。

本研究グループは、電子供与性分子*¹⁰として振る舞うカルボン酸架橋水車型ルテニウム二核(II, II)金属錯体と、電子受容性分子*¹¹として振る舞う TCNQ (7,7,8,8-tetracyano-*p*-quinodimethane) 誘導体からなる層状分子化合物を開発しました(図1)。本グループではこれまで、同様の組み合わせから磁石としての性質を示す層状化合物を見出してきましたが、今回得られた化合物は、小分子を吸着する前の空の状態(ドライ状態と記します)では、電子スピンを持つものの、磁石としての性質を示さない化合物(常磁性体*²)でした。そこにベンゼン、*p*-キシレン、ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタンといった、有機小分子の蒸気を導入していくと、いずれの小分子の場合でも磁石としての性質を示す(フェリ磁性体*³となる)ことが分かり、吸着物質により異なる磁気相転移温度*⁹を示しました(図2)。小分子を脱着させると化合物の磁化は再び消失し、磁化の ON-OFF サイクルは小分子吸脱着に対して繰り返し観測されました(図3)。一方、二硫化炭素を吸着させた場合には、反強磁性体*⁴という異なる磁気秩序相*⁵へと変化することが分かりました(図2)。

吸着状態および脱離状態の結晶構造等を精査した結果、MOF の構成分子であるルテニウム二核錯体と TCNQ 誘導体の電子状態が、小分子吸脱着の前後で変化していることが分かりました(図4)。つまり小分子の吸脱着に伴い、構造変化だけでなく、構成分子の電子状態も変化したため、磁気格子の構成分子である TCNQ 誘導体上にスピンの発生し、磁気相互作用パスが繋がったため*¹²に磁化の ON-OFF 制御が実現していません(図4)。骨格構造は吸着小分子との相互作用を通じてそれぞれ微妙に異なる構造となっており、そのために磁気相転移温度に差異が生じています。特に二硫化炭素を吸着した場合は層間距離が小さい構造となっており、他の小分子吸着の場合とは異なる磁気秩序*⁵が発生したものと考えられます。

○意義・課題・展望

「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す。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ます。生体系の機能にも似ています。本研究の結果は、MOF のチューニングにより、従来の“分子吸着による磁石 OFF”だけでなく、“分子吸着による磁石 ON”も可能であることを示しており、多孔性磁石と分子吸脱着による物性変換の自在性を強く裏付けるものです。また、常磁性相から、吸着分子に応じてフェリ磁性相、あるいは反強磁

性相のように複数の磁気相へと変換可能な材料は世界初となります。加えて本結果は、化学物質の持つ多様性が直接その物理特性に反映される、すなわち“物質による物性制御”を実現したという点で、基礎・応用の両面から大変意義深い結果だと考えられます。今後は“化学—物理変換”のコンセプトを用い、多成分認識などの応用研究へと展開していく予定です。

○発表論文

雑誌名: Journal of the American Chemical Society

英文タイトル: Magnet Creation by Guest Insertion into a Paramagnetic Charge-Flexible Layered Metal-Organic Framework

全著者: Jun ZHANG, Wataru KOSAKA, Hiroyasu SATO, Hitoshi MIYASAKA

DOI: 10.1021/jacs.1c01537

○専門用語解説（注釈や補足説明など）

*1 分子性多孔性材料 ゼオライトや活性炭、シリカゲルのような無機物のみから構成される従来の多孔性材料に対して、金属イオンと有機配位子から構成される多孔性材料の総称です。金属—有機複合骨格（Metal-Organic Framework; MOF）や多孔性配位高分子（Porous Coordination Polymer; PCP）などと呼称されます。金属イオンの配位環境と有機物の持つ高い分子設計性に特徴があり、ナノサイズの細孔を利用した気体吸蔵・分離・触媒・センサーなどの分野での応用が期待されています。

*2 常磁性状態 物質の電子スピンのバラバラの方向を向いているために非磁性であるが、磁場を印加すると、その方向に弱く配列する性質を常磁性と言います。常磁性を示す物質を常磁性体といい、常磁性体は、強力な磁石を近づけるとそちらに引き寄せられます。しかし、磁場を取り除くとスピンはまたバラバラの方向を向いてしまうため、常磁性体は、いわゆる磁石としての性質は持ちません。

*3 フェリ磁性体 隣接スピン同士が逆方向を向く相互作用が働いている場合でも、スピンの大きさが異なるため、その差分により物質全体としては磁石になる物質をフェリ磁性体と言います。

*4 反強磁性体 物質中の電子スピン間に磁気的な相互作用が働き、それが三次元的に長距離に及ぶことにより磁石となります。一般的な磁石は通常、強磁性体、あるいはフェリ磁性体*3のどちらかです。磁石には磁気相転移温度*9が存在し、それより高い温度領域では常磁性体*2となります。しかし、隣接する電子スピン同士が逆方向を向く相互作用（反強磁性的相互作用）が働き互いに打ち消し合う場合には、物質全体としては磁化を持たず、通常の意味での磁石とはなりません。このような物質のことを反強磁性

体といいます。反強磁性体にも磁気相転移温度*9が存在し、それより高い温度領域では常磁性体*2となります。

*5 磁気秩序状態 常磁性、強磁性、反強磁性、フェリ磁性をはじめとする様々な電子スピンの配列の様式（磁気秩序状態）を総称して磁気相といいます。常磁性は秩序を持たない状態であり、強磁性、反強磁性、フェリ磁性は磁気秩序を持つ状態です。一般的な自発磁化を示す“磁石”として機能するのは、強磁性、フェリ磁性の磁気秩序状態であり、反強磁性は、通常の意味での磁石としての機能は持たない磁気秩序状態になります。

*6 多孔性磁石 磁石を磁石ではなくする例としては、酸素や二酸化炭素の吸脱着を利用した磁石の ON-OFF（磁気相*9変換）が可能な材料が、これまでの研究において見出されていました。東北大学プレスリリース 2019年1月16日および2020年12月1日

*7 多機能性磁石 （本研究で扱う材料の他に）一例として、強誘電強磁性体をはじめとするマルチフェロイクス材料などが挙げられます。強誘電特性と強磁性特性を併せ持つ材料においては、外部磁場の印加により、磁気分極の方向だけでなく、自発電気分極の方向も制御できる可能性があり、磁気分極、電気分極の組み合わせにより、4通りの情報を読み書きできるメモリ材料としての応用が期待されています。

*8 分子の持つ柔軟性 日常で用いている磁石に代表されるように、多くの磁性体は合金や酸化物などの無機物で構成されています。これに対し、分子を用いて作成した磁性体を総称して分子磁性体（分子磁石）と呼んでいます。分子磁性体は無機物の磁石にはない「やわらかさ」や「設計性や機能性付加の多様性」を有しており、盛んに研究が進められています。

*9 磁気相転移温度 その材料が磁石として機能する上限温度のことを磁気相転移温度と呼びます。それより高い温度領域では常磁性体*2となります。

*10 電子供与性分子 ある種の分子は、自身の持つ電子を他の分子に与えることが可能です。このような性質を持つ分子を電子供与性分子といいます。

*11 電子受容性分子 電子供与分子とは逆に、電子を受け取ることが可能な分子も存在します。このような性質を持つ分子を電子受容性分子といいます。電子供与性分子と電子受容性分子を組み合わせることで、分子間での電荷移動等を実現することができます。

*12 磁気相互作用パス 脱離状態では図 4 で示している通り、スピンを持つ[Ru₂]分子が、スピンを持たない TCNQ 誘導体によって架橋されているために、磁気相互作用が途切れており、磁石としての性質を持ちません（常磁性体*2）。一方、小分子吸着状態では電子状態変化の結果、TCNQ 誘導体にスピが生じており、磁気相互作用の繋がりが途切れることなく構造全体に広がるため磁石となります。*4

○共同研究機関および助成

本成果は、東北大学金属材料研究所・先端エネルギー材料理工共創研究センター（E-IMR）、および研究教育助成基金事業「クリエイト」（代表：張俊 No. J190001232）、池谷科学技術振興財団単年度研究助成、住友財団基礎科学研究助成、科学研究費基盤研究（A）（代表：宮坂等、20H00381）、基盤研究（C）（代表：高坂亘、No. 18K05055）、若手研究（代表：張俊、No. 20K15294）、特別推進研究（代表：腰原伸也、No. 18H05208）、および日本学術振興会特別研究員奨励費（代表：張俊、No. 17J02497）の助成を受けました。

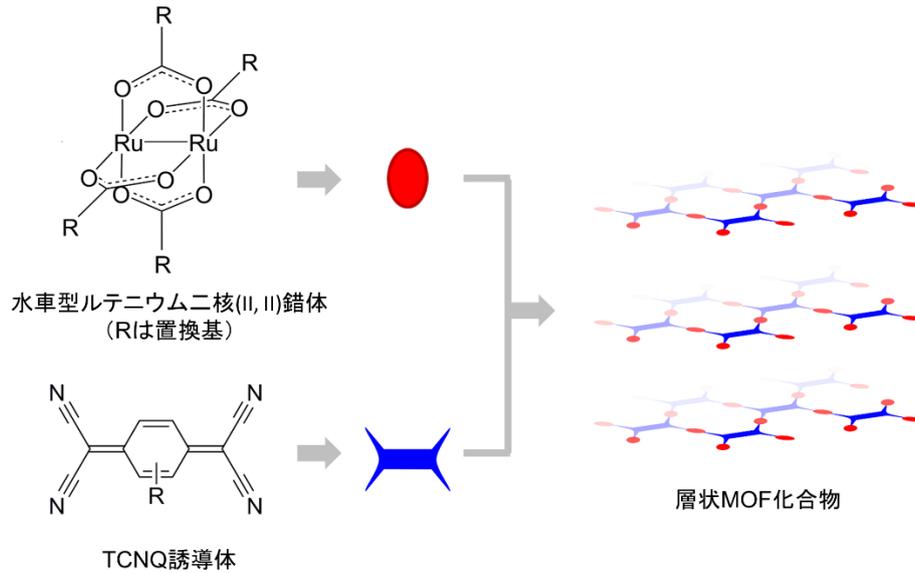


図1. 電子供与性分子（水車型ルテニウム錯体）と電子受容性分子（TCNQ 誘導体）から合成される層状化合物の模式図。

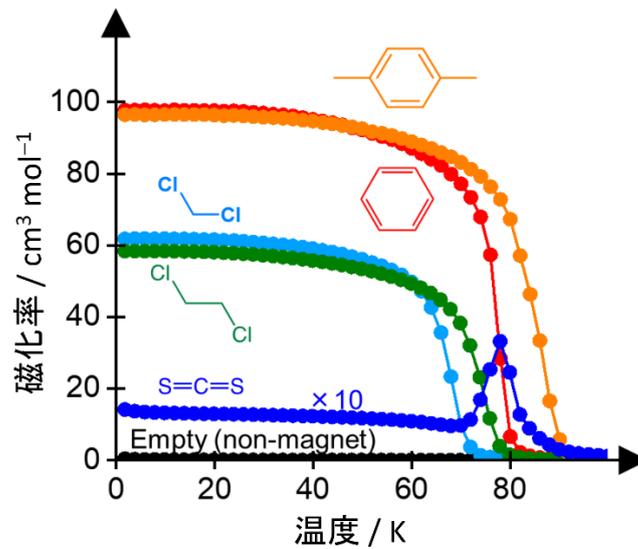


図2. 小分子の吸着下における磁化率の温度依存性（外部磁場 100 Oe）。小分子吸着前（黒）は磁化率がほぼゼロであり磁石としての性質を持たないが、小分子としてベンゼン（赤）、*p*-キシレン（橙）、ジクロロメタン（水色）、1,2-ジクロロエタン（緑）を吸着すると磁石になる。また、吸着小分子の種類によって磁化率が立ち上がる温度（磁気相転移温度）が異なっている。小分子として二硫化炭素（青）を吸着させた場合には、78 K にて磁化率にピークを持つ反強磁性相へと変化している（見やすくするため、二硫化炭素吸着の場合のみ、縦軸のスケールを 10 倍にしている）。

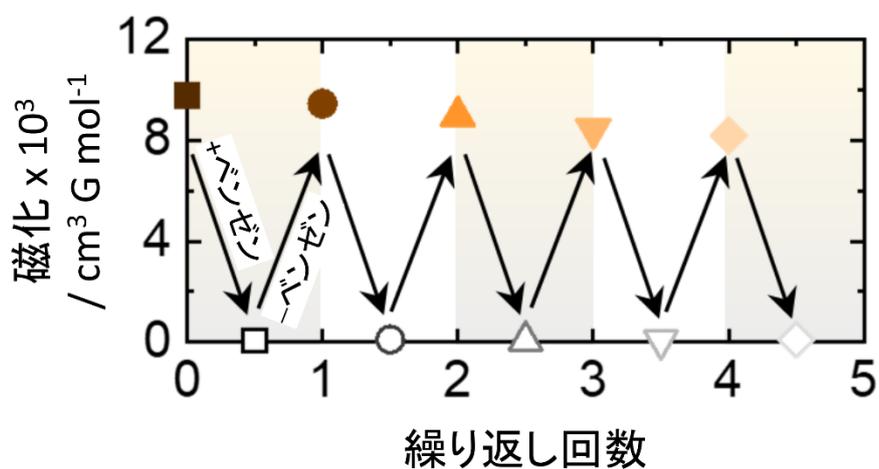


図3. 小分子（ベンゼン）吸脱着サイクルに対する磁化(1.8 K、外部磁場 100 Oe)の変化。小分子の吸脱着による磁化の変化は非常に良い可逆性を示している。

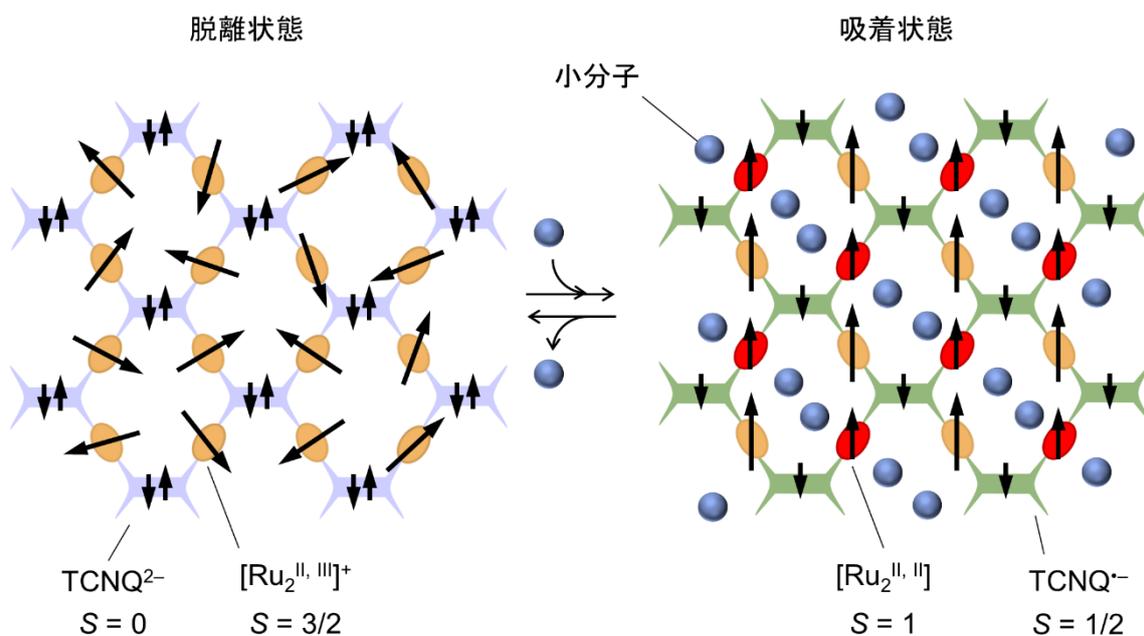


図4. 小分子吸脱着に併せて起こる電子状態変化の模式図。ルテニウム二核錯体の電子状態も変化しているが、いずれの状態も不対電子が存在する ($S \neq 0$)。一方のTCNQ 誘導体は、脱離状態においては非磁性 ($S = 0$) であり、不対電子が存在していない。この非磁性のTCNQ 誘導体の所で磁気相互作用の繋がりが途切れてしまうため、脱離状態は磁石としての性質を示さない。一方、吸着状態ではTCNQ 誘導体に不対電子が生じる電子状態に変化し、磁気相互作用の繋がりが結晶全体に広がるため、磁石としての性質を示すようになる。

本件に関するお問い合わせ先

◆研究内容に関して

東北大学金属材料研究所

錯体物性化学研究部門 教授

宮坂 等 (ミヤサカ ヒトシ)

TEL : 022-215-2030

Email : miyasaka@imr.tohoku.ac.jp

◆報道に関して

東北大学金属材料研究所 情報企画室広報班

TEL : 022-215-2144 FAX:022-215-2482

Email : imr-press@imr.tohoku.ac.jp

東北大学学際科学フロンティア研究所 企画部 URA

鈴木一行

TEL : 022-795-4353

Email : suzukik@fris.tohoku.ac.jp