

令和7年8月26日

報道機関 各位

熊本大学
名古屋大学

2.5 次元 MOF の開発に成功！
高品質な単結晶を合成し多機能物性を解明
— 電子・陽子の同時伝導と 1 次元反強磁性を示す MOF 材料 —

(ポイント)

- トリプチセン誘導体を用いて、2次元金属-有機構造体(MOF)の高品質単結晶(※1)合成に成功
- 電子・陽子の異方的な同時伝導と、水素結合による一方向反強磁性を実証
- 高精度な構造解析により、プロトン化カテコールの存在と水素結合ネットワークを初めて確認
- 構造は 2 次元でも、物性は層間方向に広がる「2.5 次元 MOF」という新概念を提唱

(概要説明)

熊本大学大学院先端科学研究部の張中岳(Zhongyue Zhang)准教授と、名古屋大学の阿波賀邦夫教授(現豊田工業高等専門学校校長)の共同研究グループは、2次元導電性 MOF の研究において、長年の課題であった「高品質単結晶の合成」と「構造と物性の因果関係の解明」に世界で初めて成功しました。本研究では、三次元構造を持つトリプチセン誘導体を用いて層間の π - π 相互作用を抑制し、ガラス管内での緩やかな拡散法により、0.3mm 超の高品質単結晶の育成を実現しました。また、詳細な構造解析の結果、プロトン化されたカテコール部位が水素結合ネットワークを形成し、それが電子・陽子の異方的な同時伝導や、層間方向に生じる 1 次元反強磁性といった特異な物理特性を生み出していることを明らかにしました。

以上より、構造は 2 次元でありながら、電荷・スピンの相関が 3 次元的に広がる新しい「2.5 次元 MOF」という概念を新たに打ち出しました。本成果は、構造-

物性相関の理解を大きく前進させるものであり、将来的には量子情報デバイスや化学センサー、次世代電池材料などへの応用が期待されます。

本成果は令和7年7月23日にアメリカ化学会雑誌「Journal of the American Chemical Society」にオンライン掲載されました。なお、本研究は日本学術振興会、公益財団法人ヒロセ財団、アメリカ国家科学財団(NSF)の支援を受けました。

【背景】

金属-有機構造体(MOF)は、金属イオンと有機配位子からなる多孔性材料であり、これまでにガス吸着、分離、触媒、電池材料など幅広い応用が期待されてきました。中でも、2次元導電性 MOF(2D cMOF)は、 π 電子共役系を持つ有機配位子と金属との相互作用によって、高い電子・陽子伝導性やトポロジカル磁性などのユニークな物理特性を示すことが報告されており、次世代の量子材料やエネルギーデバイス材料として注目されています。

しかしながら、2D cMOF の研究においては、強い層間 π - π 相互作用により結晶成長が急速かつ無秩序に進むため、高品質な単結晶の合成が難しく、構造解析や物性評価を精密に行うことが困難でした。このため、MOF 内における電子構造やスピン相互作用のメカニズムに関して、多くの未解明な点が残されていました。

こうした課題を解決するため、本研究では、3次元的な剛直構造を持つトリプチセン誘導体を有機配位子として導入することで、層間の π - π 相互作用を抑制し、結晶成長を制御する新たなアプローチを開発しました。さらに、従来の加熱による溶媒熱合成ではなく、ガラス管内での緩やかな拡散法を用いることで、大型で高品質な単結晶の育成に成功し、精密な構造解析と物性評価を可能としました。

【研究の内容および成果】

研究グループは、トリプチセンベースの有機配位子(TripH₂および TripMe₂)を用いて、Cu(II)金属イオンとの反応により2種類のMOF結晶を合成しました。従来のMOFに比べて成長速度が遅く、0.3 mm以上の大きさを持つ高品質単結晶の作製に成功しました。

X線結晶構造解析(※2)、赤外・XPS・UV-vis分光分析の結果、MOF中のカテコール部位がプロトン化状態を保ち、水素結合によって層構造を安定化していることが初めて実験的に確認されました。

さらに、単結晶試料を用いた物性評価では、電子および陽子が主に a 軸方向(層間)に伝導することが分かり、それぞれ最大で 4.5×10^{-7} S/cm(電子)、 4.4×10^{-3} S/cm(陽子)に達しました。これは、従来の π 共役 MOF とは異なる

り、水素結合を経由するホッピング伝導が主要な伝導経路であることを示しています。

また、EPR および磁化測定の結果、両 MOF において 1 次元的反強磁性(※3)的スピン相互作用が存在することが判明しました。これは、通常 2D MOF で見られる層内フラストレーションとは異なる、層間方向でのスピン相関を示しており、新たな磁性制御の可能性を拓きます。(図1)

このような特徴を持つ材料は、物理構造は 2D ながらも電子的・磁気的には「2.5 次元(2.5D)」と呼べる性質を持ち、量子情報デバイスやイオンセンサー、次世代電池材料への応用が期待されます。

【展開】

本研究は、2D MOF研究における根本的な課題である「高品質単結晶の合成」と「構造-物性相関の実証」に対して大きな前進をもたらすものであり、今後の機能性MOF設計に新たな指針を提供します。水素結合を活用した電子・スピン制御戦略は、今後、量子スピントロニクスや水素伝導性材料の開発においても重要な役割を果たすと考えられます。

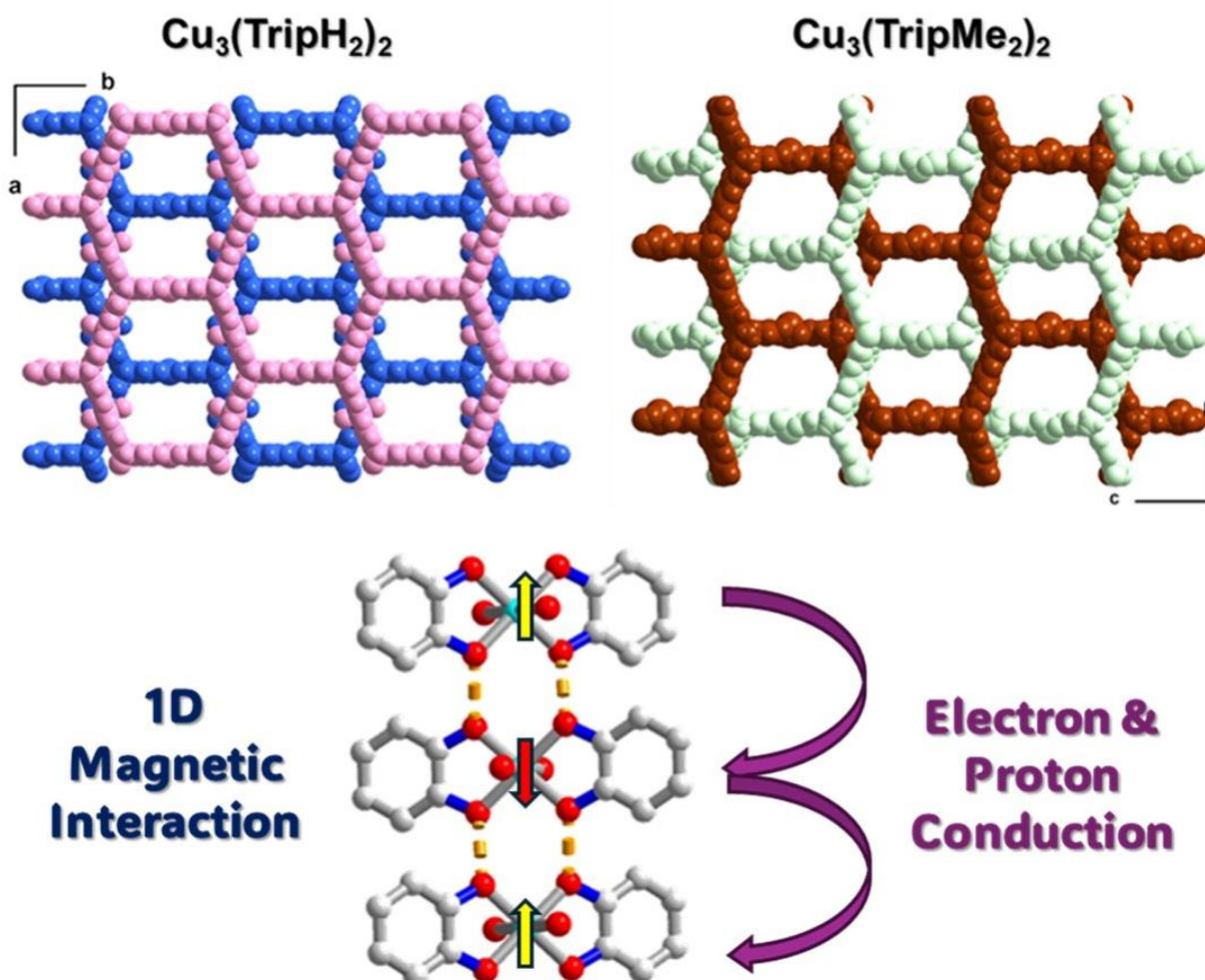


図1. 新しい2.5次元MOF ($\text{Cu}_3(\text{TripH}_2)_2$ および $\text{Cu}_3(\text{TripMe}_2)_2$)の構造。3次元方向にも物理特性が観測されました。

【用語解説】

※1 単結晶:原子や分子が3次元空間において規則正しく並んだ、連続的かつ一体的な結晶構造を持つ固体を指します。全体がひとつの結晶格子で構成されており、結晶内に粒界(グレインバウンダリ)が存在しません。単結晶は物理特性が全体にわたって均一であることから、物性の正確な評価には単結晶試料が不可欠です。

※2 X線結晶構造解析:高品質な単結晶にX線を照射し、その回折パターンから原子の三次元配置(結晶構造)を決定する手法です。化学・物理・材料科学の分野で広く使われており、分子や固体の構造を最も精密に決定できる分析技術の一つとされています。

※3 1次元的な反強磁性:1次元的な反強磁性とは、磁気スピンの一次元の鎖状(チェーン状)構造に沿って、隣接するスピン同士が互いに反平行(逆向き)に配列するような磁気相互作用を指します。スピンの配列方向が一次元に制限されている点が特徴です。量子スピン鎖(Heisenberg鎖、Ising鎖など)のモデル系としても知られ、量子磁性や低次元物理の研究で重要な対象です。

(論文情報)

論文名:Triptycene-Based 2.5-Dimensional Metal-Organic Frameworks: Atomically Accurate Structures and Anisotropic Physical Properties from Hydrogen-Bonding Bridged Protonated Building Units

著者:Qi Chen, Amos Afugu, Yoshiaki Shuku, Zhen-Fei Liu, Kunio Awaga,* and Zhongyue Zhang*

掲載誌:Journal of the American Chemical Society

doi:10.1021/jacs.5c08703

URL:https://doi.org/10.1021/jacs.5c08703

【お問い合わせ先】

熊本大学大学院先端科学研究部(理学系)

担当:張 中岳(准教授)

電話:096-342-3392

e-mail:zhongyuezhang@kumamoto-u.ac.jp

豊田工業高等専門学校

担当:阿波賀 邦夫(校長)

電話:0565-32-5800

Email: awaga@toyota-ct.ac.jp