

研究成果報告書

(国立情報学研究所の民間助成研究成果概要データベース・登録原稿)

研究テーマ (和文) AB		多孔性導電性分子磁石を用いた分子吸着の電気・磁気信号によるモニタリング			
研究テーマ (欧文) AZ		Monitoring of molecular absorption based on variable electronic and magnetic responses in porous conducting molecule-based magnets			
研究氏 代 表 名 者	カカナ CC	姓) ミヤサカ	名) ヒトシ	研究期間 B	2011 ~ 2012 年
	漢字 CB	宮坂	等	報告年度 YR	2013 年
	ローマ字 CZ	MIYASAKA	HITOSHI	研究機関名	金沢大学
研究代表者 CD 所属機関・職名		東北大学 金属材料研究所・教授			
概要 EA (600 字～800 字程度にまとめてください。) 本研究では、エネルギー的に精密制御された電子ドナー・アクセプターからなる導電性分子磁石に着目し、小分子吸着が可能な多孔性の導電性分子磁石を開発する。また、その特異な酸化還元能を有する高次分子格子を用い、各種ガスの吸着と格子間の電荷移動相互作用をシグナルとして、それらの吸着と活性度を電氣的・磁氣的に <i>in situ</i> でモニターする次世代システムを考案する。上記の“配位空間利用”と“格子の機能活性化”という、この二つの方向性を合わせることで、新しい物質系の開発のみならず、その物性を活かした新しいガス吸着／反応評価が可能である。 今回、多孔性導電性分子磁石の開発を行うと共に、二酸化炭素や高活性ガスの吸着とそのモニタリングを目指し、分子レベルでの電子的制御と構造制御について重点的に研究を行った。paddlewheel 型二核ルテニウム(II, II)錯体 (以下 $[\text{Ru}_2^{\text{II,II}}]$ と略記) を電子ドナー、TCNQ 誘導体 (以下 TCNQR_x と略記) や DCNQI 誘導体を電子アクセプターに用いた多孔性の一次元、二次元、三次元ネットワーク化合物を見出し、その多くがガス分子を吸着させることを明らかにした。特に、$[\text{Ru}_2^{\text{II,II}}]$ をフェナジンやピラジンで架橋した一次元鎖からなる多孔性電子ドナー鎖化合物は、特異的に CO_2 を選択的に吸着させるものや、NO を選択的に吸着させるものが見出された。その中でも、活性分子である NO は、格子との電子的な相互作用の程度により、擬可逆的な履歴現象を伴って吸着させることに成功した。この電子的な相互作用やガス吸着におけるゲート開閉運動は格子に大きな摂動を与えると予想され、電子輸送や誘電応答などのアウトプットとして <i>in situ</i> モニターすることが可能であるとが分かりつつある。					
キーワード FA	多孔性物質	導電性分子磁石	電子ドナー・アクセプター	ガス吸着	

(以下は記入しないでください。)

助成財団コード TA					研究課題番号 AA								
研究機関番号 AC					シート番号								

発表文献（この研究を発表した雑誌・図書について記入してください。）									
雑誌	論文標題 _{GB}	Honeycomb frameworks with a very large mesh of 39×29 Å diameters stabilized by p-stacked coronene molecules							
	著者名 _{GA}	T. Nozaki et al.	雑誌名 _{GC}	<i>CrystEngComm</i>					
	ページ _{GF}	5398—5401	発行年 _{GE}	2	0	1	2	巻号 _{GD}	14
雑誌	論文標題 _{GB}	Donor/acceptor neutral aggregation of a paddlewheel-type [Ru ₂ ^{II,II}] complex and TCNQ							
	著者名 _{GA}	W. Kosaka et al.	雑誌名 _{GC}	<i>Polyhedron</i>					
	ページ _{GF}	1213—1218	発行年 _{GE}	2	0	1	3	巻号 _{GD}	52
雑誌	論文標題 _{GB}	CO ₂ superabsorption in a paddlewheel-type Ru dimer chain compound: gate-open performance dependent on inter-chain interactions							
	著者名 _{GA}	W. Kosaka et al.	雑誌名 _{GC}	<i>Chem. Commun.</i>					
	ページ _{GF}	1594—1596	発行年 _{GE}	2	0	1	3	巻号 _{GD}	49
雑誌	論文標題 _{GB}	Polyoxometalate-based frameworks with a linker of paddlewheel diruthenium(II, III) complexes							
	著者名 _{GA}	A. Hashikawa et al.	雑誌名 _{GC}	<i>CrystEngComm</i>					
	ページ _{GF}	4852—4859	発行年 _{GE}	2	0	1	3	巻号 _{GD}	15
雑誌	論文標題 _{GB}	Control of Charge Transfer in Donor/Acceptor Metal–Organic Frameworks							
	著者名 _{GA}	H. Miyasaka	雑誌名 _{GC}	<i>Acc. Chem. Res.</i>					
	ページ _{GF}	248—257	発行年 _{GE}	2	0	1	3	巻号 _{GD}	46
雑誌	論文標題 _{GB}	Axial-Site Modifications of Paddlewheel Diruthenium(II, II) Complexes Supported by Hydrogen Bonding							
	著者名 _{GA}	W. Kosaka et al.	雑誌名 _{GC}	<i>Inorg. Chem.</i>					
	ページ _{GF}	9908—9914	発行年 _{GE}	2	0	1	3	巻号 _{GD}	52
雑誌	論文標題 _{GB}	Modification of charge transfer in a two-dimensional donor/acceptor framework by the insertion of another donor-type molecule into electronegative interlayer pockets							
	著者名 _{GA}	M. Nishio et al.	雑誌名 _{GC}	<i>Dalton Trans.</i>					
	ページ _{GF}	– in press	発行年 _{GE}	2	0	1	4	巻号 _{GD}	

欧文概要 _{EZ}

In this project, we aim the design of porous conducting molecular magnets using electron donors and acceptors of which HOMO/LUMO energies were accurately tuned. Furthermore, we research a new molecular system such as a sensitive gas sensor in which electronic and magnetic modifications in the frameworks caused by interactions with inserted molecules are in situ monitored as an output signal. To design such materials, paddlewheel-type diruthenium(II, II) complexes ([Ru₂^{II,II}]) as donors and TCNQ and DCNQI derivatives as acceptors were assembled, and multi-dimensional frameworks exhibiting magnetic and conducting properties were synthesized. Some of them had porous characters which revealed selective adsorption/desorption properties for CO₂ or NO, and we found a proof that the guest molecules interacted with frameworks to give electronic perturbations in the frameworks.