

# ラジカル共有結合性有機構造体の形成

## — 不対電子を組み込んだ有機構造体の形成による擬 1 次元反強磁性体への展開 —

### 概要

新しい多孔性の材料として注目を集めている金属有機構造体 (Metal Organic Frameworks : MOFs) や水素結合性有機構造体 (Hydrogen-bonded Organic Frameworks : HOFs) と並び、注目を集めている材料に共有結合性有機構造体 (Covalent Organic Frameworks : COFs) があります。京都大学大学院工学研究科 Rajendra P. Paitandhi 博士研究員、Madhurima.Giri 博士課程学生、小八重 良輔 修士課程学生、信岡 正樹 博士課程学生 (研究当時)、筒井 祐介 同助教、Yunhee Koo 博士研究員 (当時)、Zhuowei Li 博士課程学生 (当時)、櫻井 優太 修士課程学生、鈴木 克明 同助教、Javier López-Cabrelles 同特定拠点助教、古川 修平 同教授、関 修平 同教授らは、名古屋大学大学院理学研究科 須田 理行 教授、珠玖 良昭 同講師、インド Central Leather Research Institute Samrat Ghosh 博士と共同で、COFs の中でもその骨格中に、不対電子を有する分子ユニット (ラジカルユニット) を節の部分に組み込み、これを整列させて積み上げることのできる Radical COF (RCOF) 構造を作り出しました。骨格の積み上がりと共に伴う結晶構造の中で、規則的に積みあがったラジカルユニットは、その不対電子がほぼ 1 次元状に整列しています。周期律表中で第二周期にあたるすべての軽元素だけで構成された物質でありながら、この骨格中の不対電子の 1 次元状の整列は、低温下で反強磁性を示します。同時にその面内に発達した電子共役性を示すことから、電子伝導性も示します。このように電子が一直線に並ぶことで、電子同士の相互作用が強まり、低温では反強磁性 (磁石のような性質) を示すことが確認されました。さらに、面内には電子が広がって動ける構造 (電子共役性) が発達しているため、電気を運ぶ性質 (電子伝導性) も示します。新しい量子材料として現在、2 次元や 1 次元の構造を示す磁性体が注目を集めています。これをすべて有機物で構成した候補材料としてさらなる展開が期待されます。本研究成果は、2026 年 6 月 23 日午前 10 時 (ロンドン時間) に英国の国際学術誌「*Nature Communications*」にオンライン掲載されます。

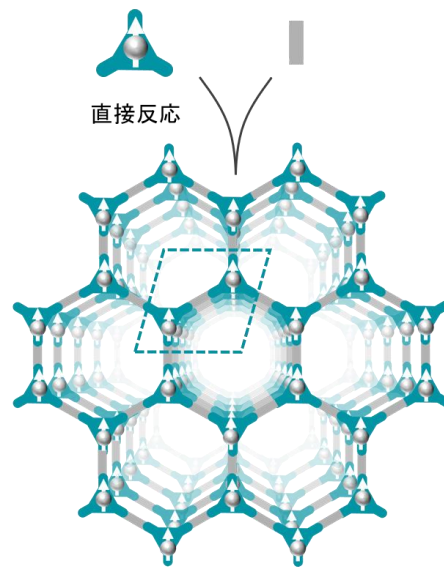


図1 RCOF の構造の概念図 緑色はラジカルを含むユニット、灰色はそれをつなぐリンカーを示す (R. Paitandhi 作成)

## 1. 背景

近年、金属有機構造体 (Metal Organic Frameworks : MOFs) や水素結合性有機構造体 (Hydrogen-bonded Organic Frameworks : HOFs) などが新しい多孔性材料として注目を集め、その細孔の中に気体分子を吸着・貯蔵・分離・精製できる材料としての機能を端緒に研究が進められています。一方で、フレームの構造が基本的にすべて最も強い化学結合に分類される共有結合で形成された多孔材料は、共有結合性有機構造体 (Covalent Organic Frameworks : COFs) と呼ばれ、MOFs とともに特にその化学的安定性に着目してさまざまな機能展開が図られています。共有結合で結び付けられる化学構造ユニットには、これまでの有機分子化学の長い歴史から、非常に大きなバリエーションが考えられるため、それぞれのユニットに応じたさまざまな機能をフレームの中に埋め込むことが可能です。軽元素のみで構造が構築されることから、従来の有機分子性物質の固体・凝縮相における機能展開の多様さとその機能発現原理をもとにした研究が進められてきました。例えば、分子に広がった平面  $\pi$  電子系をこのユニットに用いれば、構造形成に不可欠な共有結合部位を、電子共役系を阻害しないようにどのように構築するかという課題は残るものの、平面分子が積み重なった構造に由来して電子伝導性や半導体性を示す構造を、多孔体でありながら同時に形成した例などです。

本研究では、これまで盛んに行われてきた光機能や電子機能を COFs の構造に付与するという研究から一歩踏み出し、さまざまな固体物性の中で、有機材料において発現が最も難しいとされる磁性を示す COFs 材料の創成に挑みました。高分子材料でありながら、結晶性をもとに議論される COFs は、骨格の構造が自由に変形することをもとに定義されるいわゆる“高分子”に対して、高分子であることを捨てた高分子、と見ることもできます。きれいな結晶構造を示す COFs は、真っ平らな平面構造を有する有機分子をもとに、それが拡張した平面状の構造が積み重なった状態で得られることが一般的です。この真っ平らな有機分子として、ここでは Verdazyl ラジカル (図2) を選択しました。

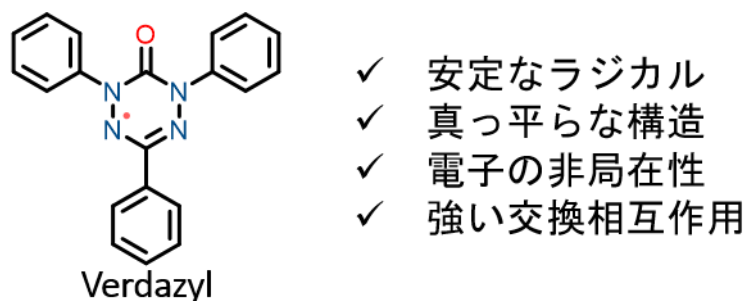


図2 Verdazyl (ベルダジル) ラジカルの化学構造と特徴

## 2. 研究手法・成果

COFs に磁性を付与する研究は、これまでその多くが、平らな分子をつなぎ合わせる“リンカー”と呼ばれる部分 (図1中の灰色の部分) に組み込む方法によって行われてきました。しかし、この手法ではリンカー部分の自由な回転と配置から、ラジカルユニット同士の相対的な配置を、たとえ結晶構造を得たとしても決定することがなかなかできませんでした。これに対し、Verdazyl ラジカルはその平面性を生かし、構造の結節点にあたる部分 (図1中の緑部分) に入れ込むことができます。この場合、形成されたフレームワークが図1のように、きれいに整列して積み重なれば、不対電子<sup>1</sup>の直上に次の層の不対電子が積み重なった構造を形成することができます。また、リンカーの部分の化学構造や長さを調整することで、不対電子のスピンを隣の積層構造と十分に離して相互作用を小さくしたり、また、不対電子以外の電子の軌道だけを混ぜ合わせて、電子の輸送経路を別に構成したりすることが可能です。



得られた RCOF に対し、電子のスピンを定量的に測定する電子常磁性共鳴（Electron Paramagnetic Resonance: EPR）測定を行ったところ、COFs 合成における化学反応条件に対して、本研究で用いた Verdazyl ラジカルが十分に安定にふるまい、RCOF 構造中でもほぼ定量的に室温下でラジカルとして観測されることが明らかとなりました。

ここで、VTPT はラジカルが節と非ラジカルが節が交互につながった構造をしています。これらが規則的に積み重なると、ラジカルが連続した1次元の“列”を形成すると考えられます。そこで、この VTPT の示す磁性について詳細に調査することにしました。

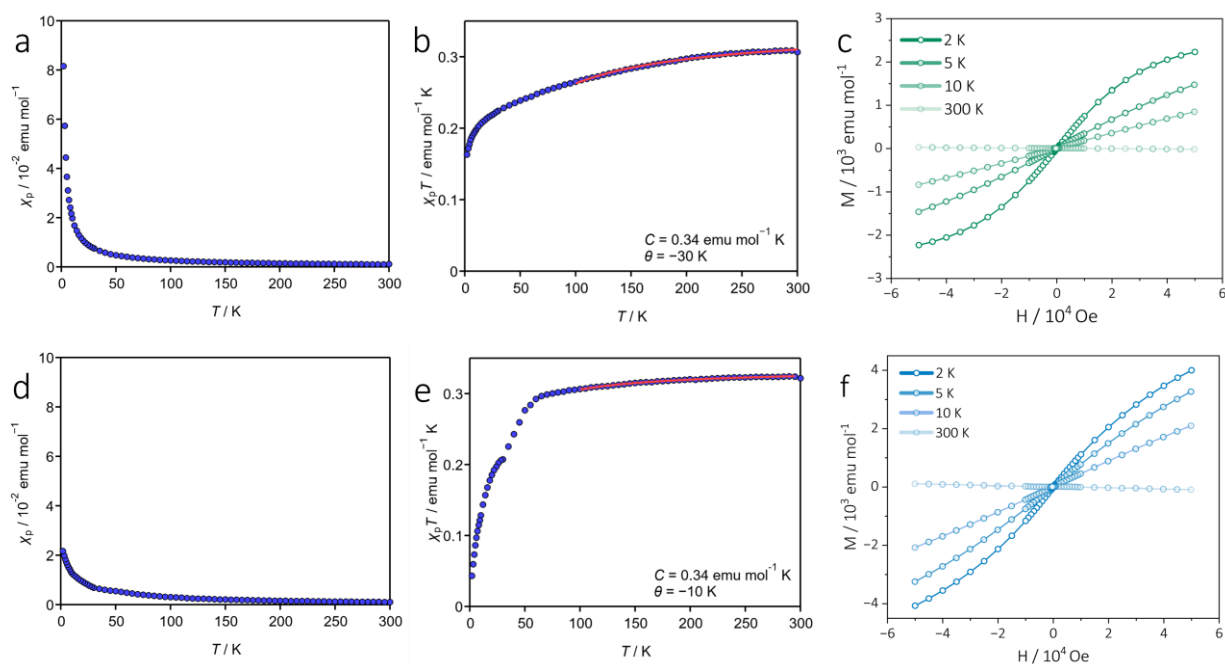


図5 VTPT および VPMT 固体の磁性測定結果 a-c は VTPT を、d-f は VPMT において観測された磁化率の温度依存性と磁場依存磁化の測定結果

図5は、VTPT および VPMT 固体について観測された磁性の温度および磁場に対するふるまいを示しています。特に低温下におけるふるまいは興味深く、図に示した磁化の測定から求められる Weiss 温度は VTPT において -30 K、VPMT において -10 K とそれぞれ求めることができました。これらの RCOF は、積層構造によって制御されたラジカルが連続した1次元構造を持ち、かつ2次元高分子の形作る面の中の不対電子間の相互作用が十分に小さいことを勘案すると、1次元構造でありながら反強磁性体としてふるまうことが明らかとなりました。

一方で室温付近の十分に高い温度でもこれらの RCOF は安定に存在し、上記のような結晶構造を示します。これを踏まえて、高温下での真っ平らなフレームとその積層構造に由来する電子の輸送機能についても、Time-Resolved Microwave Conductivity (TRMC) 測定法<sup>2</sup>を用いて検証しました。その結果、VTPT および VPMP はともに安定な電子輸送経路を有しており、伝導性材料としてふるまうことも明らかとなりました。特にラジカルユニット間の積み重なりと相互作用を反映して、同様な構造を持つ非ラジカル性の COFs に比べフレーム同士の相互作用が強く、熱による電子伝導経路のゆらぎを抑制しているためであると結論できます。特にこれら RCOF の多孔性を反映して、ヨウ素による Doping は極めて有効に作用し、これら RCOF の薄膜が比較的高い電気伝導材料としても利用可能であることが明らかとなりました。

また、一般的に高い結晶性を持つ COFs は、その大きな比表面積を反映して非常に大きな気体分子の吸着挙動を示します。特に今回合成した RCOF は、表面に多量の窒素原子を有しており、これが節にあるラジカル構造と協奏して、四重極子相互作用を介した二酸化炭素の吸着・濃縮材料としての可能性も考えられました。そこで通常の窒素などのガス吸着測定に加えて、さらに二酸化炭素吸着特性の評価を行ったところ、特にラジカルの密度の高い VPMT において、液体窒素温度で  $700 \text{ cm}^2/\text{g}$  を超える高い比表面積を示すことが明らかとなりました。

### 3. 波及効果、今後の予定

本研究では、ラジカルユニットを有機構造体の節に埋め込むという、これまでにない設計戦略に基づいた新しい COFs の合成に成功しました。完全に有機物で構成された骨格を持ちながら磁性を示すだけでなく、その次元性を制御できたことは特に重要であると考えています。今後、伝導性・光物性・磁性を包括的に制御可能な有機構造体の新しい設計に迫ってみたいと考えています。

### 4. 研究プロジェクトについて

本研究は以下の支援を受けて行われました。

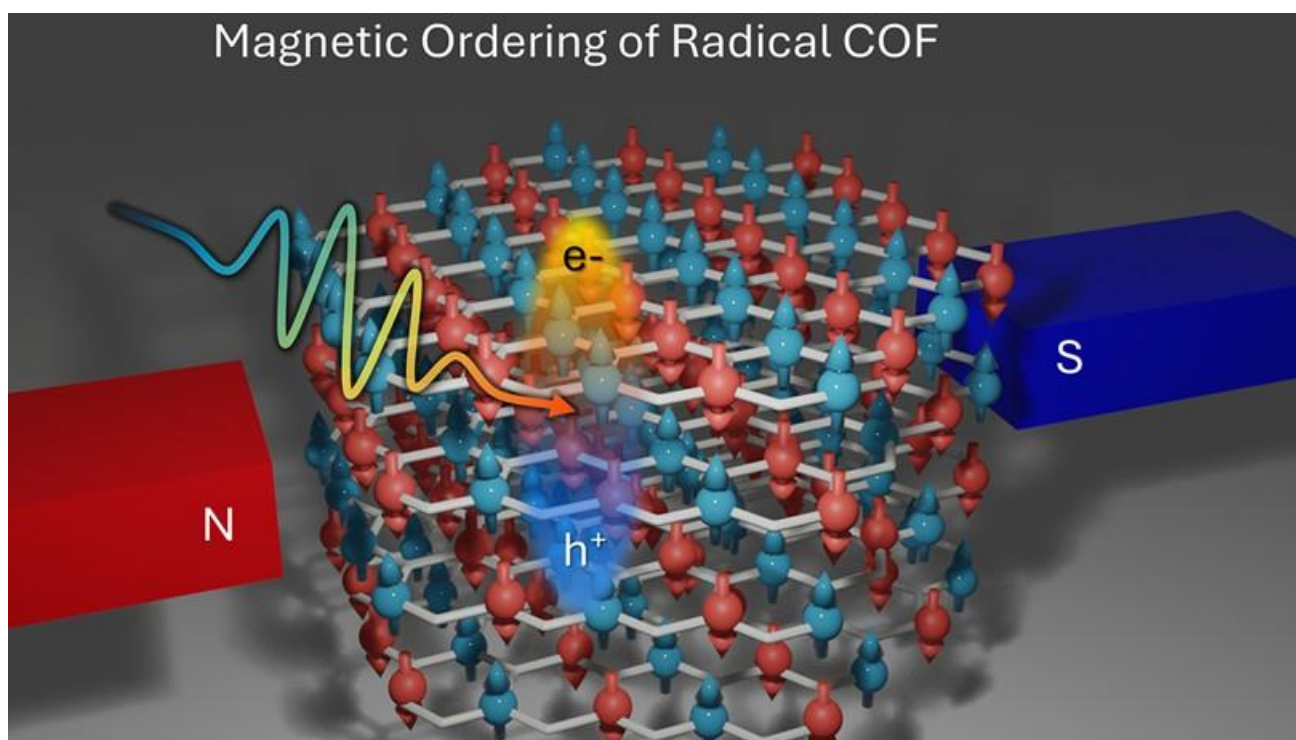
- ・ 科学技術振興機構 戦略的創造研究推進事業 CREST 「Giant CISS 物質:界面陽電子・電子の全運動量制御」 JPMJCR2303
- ・ 文部科学省 学術変革領域研究(A) 「高密度共役の科学」 JP20H05867、JP20H05862
- ・ 日本学術振興会 科学研究費補助金 基盤研究(A) JP22H00314、JP26H02293
- ・ 日本学術振興会 特別研究員奨励費 JP22F22045
- ・ 文部科学省 学術変革領域研究(A) 「フォトキネティシズム」 JP26H00372

#### <用語解説>

- <sup>1</sup> 不対電子： 分子ユニットを構成する電子・原子核のうち、電子の対を構成していない電子。「ラジカル」と対応するが、ラジカルは不対電子を持つ分子ユニット全体を指すのに対し、不対電子は電子そのものを指す。通常、電子はスピンをもつが、対になっている電子は全体としてスピンをもたない。不対電子はそのスピンをもとに、EPR などのスピンに由来する分光方法によって定量することができる。
- <sup>2</sup> TRMC 測定法： マイクロ波と電子の相互作用を精密に測定することで、電子がどれくらい動きやすいか・伝導度はどのくらいか、を非接触・非破壊で測定する方法。京都大学がこの手法の世界的な拠点でもある。

#### <研究者のコメント>

目的とした有機磁性体の構築に加え、研究過程で電子伝導性や炭酸ガス吸着性など、思いがけずラジカルに由来するさまざまな機能を同時に実現できたことは、この有機構造体構築における設計指針の高い普遍性を示すものと言えるでしょう。緑色、に由来する Verdazyl は、Green な化学というよりはむしろ、光・電子・磁性というさまざまな固体物性の根幹をなす性質をそれぞれ制御できるユニットとなる点で象徴的かもしれません。量子材料として低次元磁性体は夢の材料の一つとされていますが、その一端の可能性を見せる材料を、液体窒素温度よりはるかに低温とは言え、見つけ出すことができました。これをすべて有機骨格だけで実現できたことは、分子性材料を中心に扱う我々にとって大きな喜びです。（関 修平）



本研究の物質デザインと機能の協奏を表す図 (R. Paitandhi & S. Ghosh 作成)

#### <論文タイトルと著者>

タイトル：“Direct Construction of Magnetic and Electrical Two-Dimensional Radical Covalent Organic Frameworks” (磁性・電子機能性 2次元ラジカル性有機構造体の直接形成)

著者：Rajendra Prasad Paitand, Madhurima Giri, Ryosuke Koyae, Masaki Nobuoka, Yusuke Tsutsui, Yoshiaki Shuku, Yun Hee Koo, Zhuowei Li, Yuta Sakurai, Katsuaki Suzuki, Javier López-Cabrelles, Shuhei Furukawa, Hironori Kaji, Masayuki Suda, Samrat Ghosh, and Shu Seki

掲載誌：*Nature Communications*

DOI：10.1038/s41467-026-74618-4