

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 10 日現在

機関番号：13101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25410190

研究課題名(和文)天然由来アミノ酸を用いた環境にやさしい3d-4f錯体磁気冷凍剤の創製

研究課題名(英文)Green chemical syntheses of magnetorefrigerants based on 3d-4f heteronuclear complexes bridged by natural amino acidato ligands

研究代表者

湯川 靖彦 (Yukawa, Yasuhiko)

新潟大学・自然科学系・教授

研究者番号：50200861

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：天然由来のアミノ酸を用い、アミノ酸により結合された異種金属を複数含む化合物(錯体)の環境にやさしい合成法を確立し、よりエネルギー効率が良く、環境にやさしい新規な磁気冷凍材となり得る化合物の創製を目指して研究を行った。グリシンがマンガンを架橋する錯体、グリシンが架橋する2つのニッケルと2つのガドリニウムを含む錯体、L-プロリンが架橋する3つの鉄と4つのガドリニウムを含む錯体の合成に成功した。しかし、X線回折装置が故障したため何れの化合物の構造も論文に発表できるほどの精密化が出来なかった。

研究成果の概要(英文)：The aim of this study is to synthesize new compounds containing different metals in order to obtain new green chemical magnetorefrigerants. An amino acid, which is safe and easily obtained, can be regarded as a typical multidentate ligand. Taking advantage of the properties of the amino acidato ligand, we have been carrying out the syntheses of heteronuclear complexes bridged by amino acidato ligands. Glycine bridged poly manganese complexes were synthesized: the first complex consists of single glycine bridges and the second one has double glycine bridges and the third one has triple glycine bridges. A complex containing two nickel and two gadolinium bridged by glycine, which is an alternately cyclic tetranuclear, complex, was obtained. A complex containing three iron and four gadolinium bridged by L-proline were synthesized. However, all of the crystal structures could not be refined enough to submit any journals because our X-ray diffractometer did not work.

研究分野：錯体化学

キーワード：アミノ酸架橋錯体 マンガン錯体 ガドリニウム錯体 鉄錯体 異核多核錯体 X線結晶構造解析

1. 研究開始当初の背景

オゾン層保護や地球温暖化防止などの地球環境への配慮が求められ、フロンや温暖化ガスを使わない新しい冷凍技術への要請が高まっている。また、省エネ社会への転換に向けて、高機能物質を効率よく合成する技術の確立とともに、如何に環境への負担を軽減しつつ合成を行うかが求められるようになってきた。更に、省エネ社会への転換に向けて、量子効果発現など新規高機能分子デバイスの開発では、極低温領域での物性研究が盛んに行われているが、それらの研究ではしばしば 100 mK 以下という極低温を要求される。

極低温を得る方法として現在行われている方法は ^3He - ^4He 希釈冷凍法であるが、 ^3He は希少であり非常に高価である。そこで、近年、極低温領域での磁気冷凍法が注目され、新しい磁気冷凍材の研究開発が進められている。磁気冷凍法は、磁場を印加した状態の磁気冷凍材から断熱的に磁場を取り除く際に生じる磁気エントロピー変化を利用して冷凍する方法で、気体を消費することなく、また、エネルギー効率の良い冷凍法である。これまで、種々のランタノイドの合金などが磁気冷凍材の候補として研究されてきたが、E. K. Brehin らはポリオキシメタレートによって集積させカプセル化したガドリニウムマンガン (Gd-Mn) 錯体が従来の磁気冷凍材に比べ非常に大きな磁気エントロピー変化 ($19.0 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ at $T = 4 \text{ K}$ and 7 T) を示すことを報告した[]。彼らは新規分子磁気冷凍材の有力候補としてこの錯体に注目し、有機配位子を設計・合成して種々の 3d-4f (遷移金属 ランタノイド) 錯体を合成し、新規磁気冷凍材の研究を精力的に行っている[]。

申請者は以前より、アミノ酸の多くが天然に存在し、容易に入手可能で、且つ無害な、低環境負荷型の配位子、すなわちグリーンケミカルな配位子であることに着目し、アミノ酸を用い、その配位特性を生かして環境負荷に配慮しつつ新規異核多核錯体の合成を試みてきた[]。そしてアミノ酸錯体を配位子とみなして他の金属に配位させることにより、高度に設計された多座配位子と同様に興味深い異核多核錯体を合成できることを見出した[]。その一環として、申請者は、最近、右図に示すようなビス(L-バリナト)ニッケル(II) ($\text{Ni}(\text{val})_2$) 錯体でカプセル化された 2 核ガドリニウム錯体 ($\text{Gd}_2\text{-Ni}_6$ 錯体) を合成した。この錯体では $\text{Ni}(\text{val})_2$ のユニット 3 個が Gd^{3+} に配位し、この $\text{Gd}\{\text{Ni}(\text{val})_2\}_3$ が、3 個の水分子で架橋されていた。この水分子架橋はアミノ酸のカルボキシル酸素との間の水素結合により補強されている。この錯体の磁気的性質を調べたところ、3 K、5 T において、Brehin らの Gd-Mn 錯体に匹敵する磁気エントロピー変化 ($17.6 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ at $T = 3 \text{ K}$ and 5 T) を示し、極低

温領域での磁気冷凍材の有力候補となり得ることを見出した[]。

本申請課題研究では、先ず、配位子合成を行わず、アミノ酸の種類を置換することにより種々の 3d-4f 錯体を合成する方法を確立し、多様な構造を持つ新規 3d-4f 錯体化合物群のグリーンケミカルな創製を目的とする。次に、得られた種々の 3d-4f 錯体の構造と性質、特に磁気的性質を調べ、新規な磁気冷凍材となり得る化合物群の創製を目指す。

引用文献

- [1] E. K. Brehin, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, 48, 9928.
 (a) G. Karotsis, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132, 12983; (b) S. K. Langley, et al., *Chem. Sci.*, 2011, 2, 1166; (c) M. Evangelisti, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, 50, 6606.
 (a) Y. Yukawa, S. Igarashi, A. Yamano, S. Satoh, *Chem. Commun.*, 1997, 711; (b) T. Komiyama, S. Igarashi, Y. Yukawa, *C. Chem. Biol.*, 2008, 2, 122.
 (a) Y. Yukawa, G. Aromí, S. Igarashi, J. Ribas, S. A. Zvyagin and J. Krzystek, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, 44, 1997; (b) S. Igarashi, S. Kawaguchi, Y. Yukawa, F. Tuna, R. E. P. Winpenny, *Dalton Trans.*, 2009, 3140.
 A. Hosoi, et al., *Chem. Eur. J.*, 2011, 17, 8264.

2. 研究の目的

オゾン層保護や地球温暖化防止などへの配慮から、温暖化ガスを使わない新しい冷凍技術への要請が高まる中、磁気冷凍技術が注目され、その磁気冷凍剤の有力候補としてランタノイドと遷移金属を含む異核多核錯体 (3d-4f 錯体) の研究が行われ始めた。また、高機能物質の効率的合成技術の確立と共に環境への負担を軽減しつつ行う合成法が求められるようになってきた。

本研究では、天然由来の安価で無害なアミノ酸を用い、その配位特性 (種類の異なる金属イオンとの配位が可能な官能基を有する) を生かして、アミノ酸架橋 3d-4f 錯体のグリーンケミカルな合成法を確立し、得られた 3d-4f 錯体の構造と性質、特に磁気的性質を調べ、よりエネルギー効率が良く、環境にやさしい新規な磁気冷凍材となり得る化合物の創製を目的とする。

3. 研究の方法

- (1) ビス (アミノアシダト) 遷移金属錯体 ($\text{M}(\text{aa})_2$ 錯体) を配位子とみなしてガドリニウムを含む異核多核錯体 ($\text{Gd}_x\text{-M}_y$ 錯体) を合成し、その構造を明らかにする。
- (2) 得られた $\text{Gd}_x\text{-M}_y$ 錯体の諸物性、特に磁

氣的性質の測定を行う。

- (3) 得られた Gd_xM_y 錯体の磁気エントロピーを求め、磁気冷凍材としての評価を行う。
- (4) 種々の $M(aa)_2$ 錯体とランタノイドとを組み合わせた新規異核多核錯体 (3d-4f 錯体) の合成を試み、それらの構造と磁氣的性質を調べ、複雑な有機合成を経ずに有用な分子磁性材料を得る方法の確立を目指す。

4. 研究成果

既に合成に成功したガドリニウム 2- ニッケル 6 錯体が合成条件によって、対イオンとしてペンタニトратガドリニウム陰イオンを含む結晶と過塩素酸イオンのみを含む結晶とが合成できることがわかったが、条件の制御には至っていない。磁気冷凍剤として用いる場合にはペンタニトратガドリニウム陰イオンを含まない方が好ましいので、合成条件の制御を目指している。新たに、遷移金属イオンとして、存在量の多いマンガンを使用した錯体の合成を試みるために、グリシンを架橋配位子とするマンガン-グリシン錯体の合成を試み、3 種類の鎖状錯体の合成に成功し、これらの構造を X 線結晶構造解析により、決定した。その結果、3 種類の錯体は何れも 6 配位のマンガン二価がグリシンのカルボキシル基によりシン-アンチ型配位で架橋された鎖状構造であり、1 目目の錯体は単一グリシン架橋を持ち、残りの配位座を 2 つの塩化物イオンと 2 つの水分子が単座配位した錯体、2 目目の錯体は、二重グリシン架橋を持ち、残りの配位座を 2 つの塩化物イオンが単座配位した錯体、及び 3 目目の錯体は三重グリシン架橋錯体であることが分かった。それぞれの鎖状錯体の磁氣的性質を調べたところ単一グリシン架橋錯体ではマンガンイオン間にほとんど磁氣的相互作用がないこと、二重グリシン架橋錯体及び三重グリシン架橋錯体では弱い反強磁性的相互作用がみられ、その相互作用の大きさは三重グリシン架橋錯体の方がわずかに大きいことが分かった。

以前に合成したニッケルイオンとガドリニウムイオンを L-プロリナト配位子で架橋した 4 核錯体が強磁性的相互作用することは既に報告済みだが、この 4 核錯体がかなり大きな質量磁気エントロピー変化を示すことが分かり、この 4 核錯体の改良を試みている。質量磁気エントロピー変化の値を更に大きくするためには骨格構造は同じでモル質量の小さな 4 核錯体を合成する必要がある。そこで、L-プロリンよりもモル質量の小さなグリシンを配位子とする 4 核錯体の合成を試みた。ニッケルとガドリニウムを二つのグリシンが架橋するニッケル 2- ガドリニウム 2 からなる 4 核錯体の合成に成功したが、X 線結晶構造解析の結果、結晶中に一つのニッケルに水分子が配位した 4 核錯体と水分子の配

位していない 4 核錯体が混在していることが分かった。また、この 4 核錯体では、水分子の配位していない 4 核錯体がディスオーダーしていることが分かった。結晶中に組成の異なる 2 種類の錯体が混在していることは磁気冷凍剤としては好ましくないので、単一の錯体のみを含む 4 核錯体の合成を試み、結晶中に 1 種類の 4 核錯体のみを含む結晶の合成にも成功したが、この錯体の構造にもディスオーダーが生じていることが分かった。現在、遷移金属イオンとランタノイドイオン及びアミノ酸配位子との種々の組み合わせによる遷移金属-ランタノイド異核多核錯体の合成を試みている。

マンガンイオンを L-プロリナト配位子で架橋したマンガン 7 核錯体の合成に成功し、X 線結晶構造解析を実施したが、X 線回折装置が故障し、解析は終了できなかった。不調の X 線回折装置によるデータの解析では、7 核錯体陽イオンの価数から判断すると、この 7 核錯体のマンガンイオンは 2 価のマンガンイオンに 3 価若しくは 4 価のマンガンイオンを含む混合原子価状態にある可能性があるが、7 核錯体の中心に位置する金属がマンガンではなく、ルビジウムである可能性も出てきており、改めてデータ測定が必要である。

現在、鉄イオンとガドリニウムイオン及び L-プロリン配位子を含む異核多核錯体の合成に成功し、X 線結晶構造解析を実施したが、解析は終了していない。不調の X 線回折装置によるデータの解析では、3 つの 6 配位鉄イオンと 4 つの 9 配位ガドリニウムイオンを含む新規異核多核錯体であり、3 つの鉄イオンが正三角形を形成し、3 つのガドリニウムイオンがその正三角形と 60 度回転して重なる位置に正三角形を形成し、4 目目のガドリニウムがガドリニウム正三角形の重心を貫く 3 階字句上に位置する興味深い構造であることが示唆されており、改めて X 線結晶構造解析を行い、磁氣的性質や電気化学的性質の測定を行う予定である。

X 線回折装置が故障したため何れの化合物の構造も論文に発表できるほどの精密化が出来ていない状況である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 0 件)

[学会発表](計 4 件)

堀田元気、佐藤翼、福井丈裕、志田諭子、湯川靖彦、配位 s 異なる一次元鎖グリシン架橋マンガン()錯体の性質、錯体化学会第 64 回討論会、2014 年 9 月 18 日、中央大学後楽園キャンパス(東京)

高坂大貴、湯川靖彦、グリシンを架橋配位子とするニッケル-ガドリニウ

△錯体の合成、錯体化学会第 64 回討論会、2014 年 9 月 19 日、中央大学後楽園キャンパス（文京区、東京）
湯川靖彦、五十嵐智志、細井綾子、池田悠、Floriana Tuna、Guillem Aromí、
Design of 3d-4f cluster nanomagnets with amino acidato ligands、European Materials Research Society（国際学会）
2015 年 9 月 16 日、ワルシャワ工業大学（ワルシャワ、ポーランド）
湯川靖彦、五十嵐智志、細井綾子、川口真一、池田悠、Floriana Tuna、Guillem Aromí、
第 9 回日露開殻化合物及び分子デバイス国際ワークショップ（招待講演）（国際学会）
2015 年 11 月 10 日、淡路夢舞台国際会議場（淡路島、兵庫）

研究者番号：

〔図書〕（計 0 件）

〔産業財産権〕

出願状況（計 0 件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況（計 0 件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

湯川 靖彦（YUKAWA, Yasuhiko）
新潟大学・自然科学系・教授

研究者番号： 50200861

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()