

平成 22 年 5 月 17 日現在

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2007～2009

課題番号：19710079

研究課題名（和文） ナノ磁性空間を利用した磁場特異的反応の開拓

研究課題名（英文） Application of the internal magnetic field of nano-size coordination space to create new reaction fields.

研究代表者 秋田 素子

(AKITA MOTOKO)

広島大学・大学院理学研究科・助教

研究者番号：30370125

研究成果の概要 和文 金属錯体の配位空間内部の磁場を利用した新しい反応場を構築することを目的として有機化合物を包接する分子性磁性体を合成し、その構造と磁氣的性質を明らかにした。有機ラジカルを架橋配位子とする一連の 2 次元層状磁性体は反応性の低い有機物を包接した結晶のみ得られたが、コバルト錯体において非常に低い磁気転移温度 65 K, 53 K を示した。また水熱合成法を用いることにより、初めて D, L-及び D, L-アミノ酸を包接した強磁性体・反強磁性体・弱強磁性体の合成に成功した。

研究成果の概要 英文 A series of layered molecular-based magnets were synthesized, and their crystal structure and magnetic properties were studied. Trisnitroxide radicals (TRs) have three ligating sites and give the 2:3 complex $TR_2M(II)_3$ with transition metal ions. Hydrothermal synthesis of D-, L-, and DL-amino acid with several transition metals gave a variety of molecular-based magnets which shows ferromagnetism, antiferromagnetism and weak-ferromagnetism.

交付決定

金 単位 円

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	1,500,000	0	1,500,000
2008 年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2009 年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	3,300,000	540,000	3,840,000

研究分野 構造有機化学・錯体化学・物性化学

科研費の分科・細目 ナノ・マイクロ科学・ナノ構造化学

キーワード ナノ反応場・磁場効果・分子性磁性体・金属錯体・配位空間・水熱合成

研究開始当初の背景
比較的簡単な構成要素の自己集積により様々な構造が得られる金属錯体超分子はナノ反応場の構築手法として非常に有効であり、様々な機能を有するナノ空間が構築され

てきた。研究代表者はこれまで「多価カルボン酸を架橋配位子とする遷移金属錯体の磁性に関する研究」を行い、金属錯体内に包接された分子の着脱により磁性が可逆的に変化する磁性体を見いだした。現在までに、こ

のような包接分子の脱着・構造変化による分子性磁性体の磁性制御は数多く試みられているが、分子性磁性体内部の磁性空間を包接分子の反応に利用した報告例はない。強磁性体の内部磁場は非常に大きく、通常の化学反応に対する磁場効果を検討するには十分な大きさであるにもかかわらず、内部磁場を化学反応に用いた例が無いのは、金属酸化物に代表される無機磁性体では磁性体内部への反応基質の導入が困難であるためと考えられる。

研究の目的

本研究の目的は「構造設計可能な分子性磁性体を用いた強磁場反応場としての配位空間を構築し、その孤立微小空間における新しい磁場特異的反応の探索を行う」すなわち、反応基質を包接した強フェリ磁性体を合成し、その結晶構造・磁気構造を明らかにし、包接分子の反応に対する磁性体内部磁場の磁場効果を検証することである。

研究の方法

(1) 包接能を有する磁性ホスト化合物の合成。有機分子を包接した磁性金属錯体は多数あるが、磁性体内部を反応場として用いるためには構造を保ったまま様々な分子を包接可能な化合物が適している。そのためホスト化合物として2次元層状磁性体を選択した。

① 有機ラジカル三座配位子を用いた2次元層状遷移金属錯体の合成を行った。用いた有機ラジカル配位子及び遷移金属イオンを図1に示す。

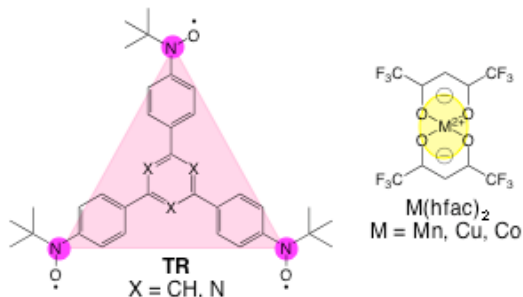


図 1.

② 水熱合成法により、遷移金属の層状水酸化物磁性体、層状リン酸塩磁性体の合成を行った。水熱合成法は温・圧の水蒸気下で行う化合物合成・結晶作製法であり、主に粘土鉱物の合成に用いられるが、準安定相が合成可能、水に微溶な有機化合物も可溶化できる等の利点から遷移金属錯体合成に適用した。

(2) 磁性体の包接能の検討。

反応基質の候補であるアミン、アミノ酸、金属錯体について、ホスト磁性体の包接能を検討した。検討の初期の段階で有機ラジカル三座配位子を用いた2次元磁性体への反応基質の導入が困難なことが判明したため、主に

水熱合成法を用いた磁性包接体合成に重点をおいた。

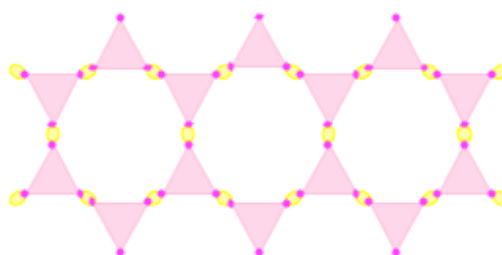
(3) 磁性包接体の結晶構造及び磁気挙動の検討。

ゲスト分子を包接した磁性体についてX線結晶構造解析及びSQUID磁束計・ESRを用いて結晶構造及び磁気挙動について検討した。

研究成果

(1) 有機ラジカル三座配位子を用いた2次元磁性体。

図1に示す2種の有機ラジカル3座配位子とマンガン(II)、銅(II)、コバルト(II)イオンからはいずれも図2に示す2次元ハニカムシート構造を有する磁性体を得られたものの層間に反応基質となり得る有機分子を導入することはできなかった。しかしながら、



$TR_2[M(hfac)_2]_3$: 2次元磁性体

図 2.

$TR(X=CH)-Co(II)$ 錯体では $T_c=57$ K、 $TR(X=N)-Co(II)$ 錯体では $T_N=65$ K という、有機ラジカルを架橋配位子とする分子性磁性体のなかでは極めて低い転移温度を有する磁性体を得られた(図3)。有機ラジカルと遷移金属イオンから成る1次元分子性磁性体において、遷移金属を $Mn(II)$ から $Co(II)$ に変更することにより、磁気転移温度の著な上昇や磁気ヒステリシスの増大などの特異な磁気挙動が観測されている。この2次元磁性体と合わせて研究を進めることにより、遷移金属イオンのスピン型の相違に基づく予測される興味深い現象の解明が可能となると思われる。

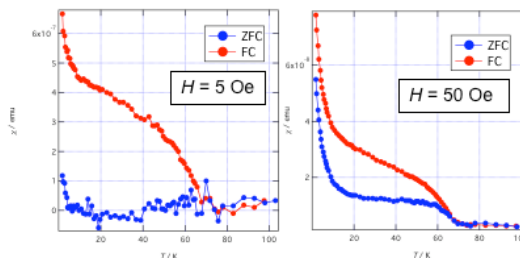


図 3. $TR(X=N)-Co(II)$ 錯体の磁化率の温度依存。ZFC: ゼロ磁場下冷却, FC: 磁場下冷却。

(2) 遷移金属の層状水酸化物磁性体、層状リン酸塩磁性体。

現在までに12種のD,L-及びDL-アミノ酸と $Co(II)$ 、ニッケル(II)イオンを用いた水

熱合成、3種のアミンと鉄(III)イオン及びリン酸を用いた水熱合成を行い、転移温度 9.8 K-46 Kの強磁性体、反強磁性体、弱磁性体を得ている。

① アミノ酸-遷移金属水酸化物

D, L-及び DL-アミノ酸を用いた水熱合成により得られた磁性体 L-M(II), DL-M(II)とするの磁気測定の結果、L-M(II), DL-M(II)の転移温度、保持力等の磁気挙動がわずかに異なることから、この水熱合成条件下ではアミノ酸のラセミ化は起こらないと考えられる。以下、グルタミン酸(Glu)を用いた化合物を例に述べる。

SQUID 磁束系による磁気測定の結果、L-Glu-Co(II)水酸化物は $T_c=9.8$ K の、DL-Glu-Co(II)水酸化物は $T_c=11.0$ Kの強磁性体であった 図4。

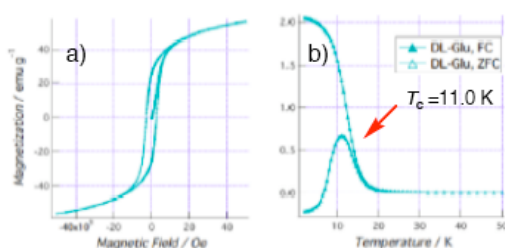


図4. DL-Glu-Co(II)錯体。a)磁化の磁場依存 b)磁化の温度依存。保持力 2600 Oe, 転移温度 $T_c=11.0$ Kの強磁性体であることがわかる。

いずれの化合物も粉末X線回折の結果期待される層構造を有した。また、固体資料による円二色性(CD)及び磁気円二色性(MCD)測定において共に活性であることが示された。単結晶が作成できれば磁気不斉円二色性(MChD)の観測も期待できるため有望である。引き続き磁気転移温度以上及び転移温度以下における光反応を行うことにより反応における磁場効果を検証することが可能であると考えられる。

②リン酸-遷移金属化合物

これまでのところ、モノアミンを層間に取り込んだ2次元磁性体を得られているが、反応基質として好ましい有機分子を包接した磁性体は得られていない。しかしながらFe(III)-リン酸を用いた系において、ゲスト分子の着脱による磁性の可逆的変化が観測される化合物が得られた。同種金属イオンからなるフェリ磁性を示している可能性があり、新奇磁性としてさらなる検討、発展の余地がある。

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7件

1. K. Kumagai, M. Akita-Tanaka, S. Kawata, K. Inoue, C. Kepert, and M. Kurmoo, "Synthesis, Crystal Structures, and Properties of Molecular Squares Displaying Hydrogen and p-p Bonded Networks", *Crystal Growth & Design*, **2009**, *9*, 2734-2741. 査読有
2. H. Kumagai, M. Akita-Tanaka, K. Inoue, K. Takahashi, H. Kobayashi, S. Vilminot, and M. Kurmoo, "Metal-Organic Frameworks from Copper Dimers with cis- and trans-1,4-Cyclohexanedicarboxylate and cis, cis-1,3,5-Cyclohexanetricarboxylate", *Inorg. Chem.*, **2007**, *46*, 5949-5956. 査読有

〔学会発表〕 計15件

1. 秦野雅夫、秋田素子、井上克也、“水熱合成法によるリン酸-鉄(III)化合物の合成と物性” 日本化学会第90春季年会 2010年3月26日、大阪
2. 豊東葵、秋田素子、速水真也、井上克也、“ π 共役系トリスニトロキシドラジカルを配位子とするコバルト(II)錯体の構造と磁気的性質”、第2回有機 π 電子系シンポジウム 2008年12月6日、広島
3. 豊東葵、秋田素子、速水真也、井上克也、“ π 共役系トリラジカルを配位子として用いた遷移金属錯体の合成と磁気的性質”、2008年日本化学会西日本大会 2008年11月9日、長崎
4. 園尾将人、秋田素子、速水真也、井上克也、“ニトロキシドラジカルを架橋配位子とする新規キラル磁性体の合成と磁気的性質”、第4回ナノ・バイオ・インフォ化学シンポジウム 2007年12月2日、広島
5. 園尾将人、秋田素子、速水真也、井上克也“ スピンニトロキシドラジカルを架橋配位子とする有機磁性体の合成と物性”、2007年日本化学会西日本大会 2007年11月10日、岡山
6. Motoko Akita and Katsuya Inoue, "Magnetic Properties of Tris(hexafluoroacetylacetonato)cobalt(II) Complex with 2,4,6-Tris(p-(N-oxy-N-tert-butylamino)phenyl)triazine Having Layered Structure", 12th International Symposium on Novel Aromatic Compounds, 23th, July, 2007, Awaji, Japan.

研究組織

(1)研究代表者

秋田 素子 AKITA MOTOKO

広島大学・大学院理学研究科・助教
研究者番号 30370125

(2) 研究分担者

研究者番号

(3) 連携研究者

研究者番号