様式 C-19

科学研究費補助金研究成果報告書

平成２２年　５月　７日現在

研究種目：若手研究（B）
研究期間：2008～2009
課題番号：20750047
研究課題名（和文）　キラルな分子性ナノ磁石の創製とその多重機能性の解明

研究課題名（英文）　Creation of Chiral Molecular Nanomagnets and Their Multiple Functionality

研究代表者
井頭　麻子　（IGASHIRA ASAKO）
大阪大学・大学院理学研究科・助教
研究者番号：20379275

研究成果の概要（和文）：本研究では、キラル磁性クラスター化合物の構築を目指し、（１）強磁性的相互作用、（２）強い相互作用、（３）光学活性、という特徴をもつ新規多核化配位子を合成し多核金属錯体を構築することを目的とした。光学活性な含硫アミノ酸であるＤ－ペニシラミンを構築素子として新規配位子を合成し、ビグアニド骨格をもつ配位子では硫黄架橋ニッケル(II)二核錯体および三核錯体を得た。また、サリチルアルデヒド誘導体を用いた配位子では、混合原子価銅四核錯体およびポリマー錯体を合成し、銅(II)間に強磁性的相互作用が発現することを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：This research is aimed at the construction of chiral magnetic clusters, and multinucleating ligands having the following three features, (i) leading to ferromagnetic interactions between metal ions, (ii) strong interactions, and (iii) having a chiral component, were newly prepared. Chiral sulfur-containing amino acid, D-penicillamine, was used as a ligand component. In the ligand system having a biguanidate framework, the S-bridged dinuclear and trinuclear nickel(II) complexes were synthesized, in which hydrogen-bonding networks were formed. In the ligand system using salicylaldehyde derivatives, the tetranuclear and polymeric copper complexes were constructed, in which the ferromagnetic interactions occurred between the copper(II) ions.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合　計
2008 年度	1,700,000	510,000	2,210,000
2009 年度	1,500,000	450,000	1,950,000
年度			
年度			
年度			
総　計	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：化学
科研費の分科・細目：基礎化学・無機化学
キーワード：光学活性・磁性・多核錯体

１．研究開始当初の背景

光学活性金属錯体は、キラル部位の精密配列によって触媒作用や分子認識などの機能が発現することから、様々な分野において興味が持たれている。また、磁気光学特性や二次非線形光学といった光学活性に由来する

様々な物性の探索においても、重要な研究対象となっている。そのため、複数のキラル部位をホモキラル的に集積化した多核金属錯体の合理的構築に関する研究が盛んに行われている。さらに、光学活性と磁性という両者の物性を併せ持つ金属化合物の構築を目指した研究も行われ始めている。この研究においては、個々の物性発現に加えて、相乗的な効果による新規物性発現の可能性があり、今後の飛躍的発展が期待できる研究である。一方、メゾスコピック系の性質を示す単分子磁石・単一次元鎖磁石に関する研究も国内外の多くの研究者により活発に行われているが、光学活性を示すナノ磁石についての報告例はない。

２．研究の目的

本申請研究では、分子磁性体、特に分子性ナノ磁石の性質と光学活性を組み合わせた複合物性を示す磁性クラスター化合物の合理的構築、およびこの種のクラスターに潜んでいる未知の性質を発見することを目的とし、キラルな配位子を新たに設計、合成し、多核金属錯体の構築を行った。

３．研究の方法

本研究では、目的のクラスター化合物を合成するために、(1)強磁性的相互作用を発現させる、(2)強い相互作用を発現させる、(3)光学活性である、という３つの特徴をもつ新規多核化配位子として、図１のような配位子を設計した。光学活性な含硫アミノ酸としてD−ペニシラミンを用いて、アミノ酸のアミンのシアノ基への求核性、あるいはアルデヒドをシッフ塩基化する手法を利用して，新規多座配位子 L1、L2 の合成法を確立する。

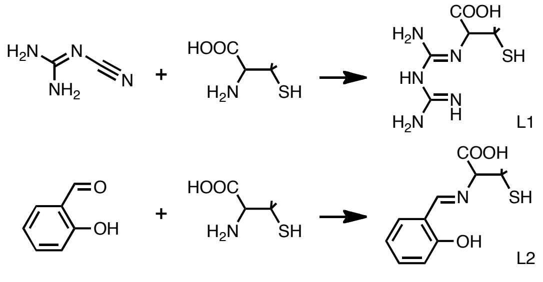

図１　新規多核化配位子の合成戦略

また、キラリティーの効果をより詳細に調べるために、D−ペニシラミンの代わりに反対の不斉中心をもつL−ペニシラミン、およびチオラト基の隣の炭素原子上にメチル基のないL−システインを含硫アミノ酸として用いる。さらに、立体効果や電子的効果が異なる置換基を導入することによって金属イオンの配位環境をわずかに変化させ、これによる構造や電子状態への影響を明らかにする。

これらの配位子と磁気異方性を有する遷移金属イオン、または希土類金属イオンとの反応を行う。各配位原子の配位性が異なることから、反応比、溶媒、pH などの反応条件の制御することにより、段階的に金属イオンを導入することを目指し、クラスター構造の制御を行う。

得られたクラスター錯体については、各種分光学的測定とともに、単結晶Ｘ線解析により構造を決定する。また、磁気的、電気化学的性質についても併せて検討する。特に，磁気化学測定においては、ナノ磁石としての性質が発現するかについても詳細に検討する。ナノ磁石の性質が見られる場合には、磁石の性質にキラリティーがどのような影響を及ぼすか、また、不斉磁気二色性効果を示すかなどについても詳しい検討を行う。

４．研究成果

光学活性な含硫アミノ酸であるＤ－ペニシラミンとジシアンジアミドとの反応により、チオラト基、イミノ基、およびカルボキシル基の三種の配位サイトをもつビグアニド骨格をもつ新規配位子 L1 を合成し、硫黄架橋ニッケル(II)二核錯体 **1** および硫黄架橋ニッケル(II)三核環状錯体 **2** として単離した（図 2）。これらの錯体において、非配位のビグアニド部位とカルボキシル基との間に強い水素結合を形成し、三次元水素結合ネットワーク構造を形成していた（図 3）。

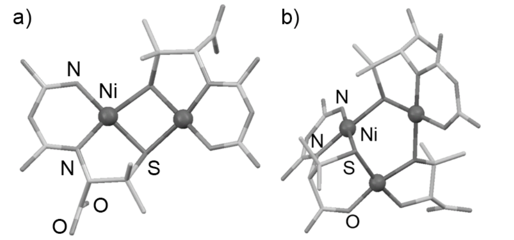

図 2　錯体 **1**（a）および錯体 **2**（b）の構造

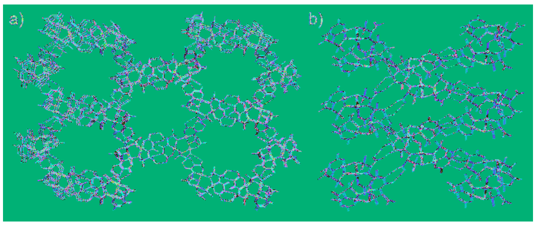

図 3　錯体 **1**（a）および錯体 **2**（b）の水素結合ネットワーク構造

しかし、ニッケル(II)イオンの配位環境は平面四配位であり、反磁性であったため、磁気的挙動について検討することはできなかった。他の金属イオンとの反応については今後の検討課題である。

次に、サリチルアルデヒド、Ｄ－ペニシラ

ミン、銅(II)イオンを反応させたところ、同様にシッフ塩基の生成が確認され、チオラト基、イミノ基、カルボキシル基、ヒドロキシル基を配位サイトとする新規配位子 L2 が形成され、混合原子価銅四核錯体が得られた（図 4 左）。銅四核錯体の磁化率を測定したところ、銅(II)イオン間に強磁性的相互作用が発現しており、スピン多重度 S=3/2 が基底状態であることがわかった（図 4 右）。この強磁性的相互作用の発現は軌道直交性によるものであると考えられる。

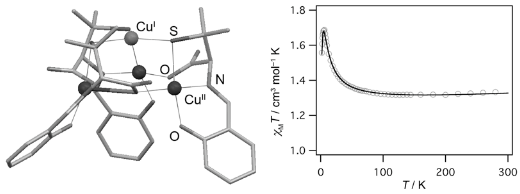

図 4　銅四核錯体の構造（左）および磁化率の温度変化（右）

サリチルアルデヒドの置換基が異なる同様の混合原子価銅四核錯体も得られた。６−メトキシ基を置換基とした配位子では同様に強磁性的相互作用が、しかし、４−ニトロ−６−メトキシ基を置換基とした配位子では、銅(II)イオン間に反強磁性的相互作用が発現しており、その相互作用はわずかな骨格変化に敏感であることがわかった。これらの違いについては今後の検討課題である。さらに、４−ニトロ−６−メトキシ基を置換基とした配位子では、四核錯体とさらなる銅(II)イオンとの反応により、ジスルフィド基の形成が確認され、銅(II)イオンを含む三次元ポリマー錯体が得られた（図 5）。この錯体においても、銅(II)イオン間に強磁性的相互作用が発現していることがわかった。酸化還元挙動の調査から、反応機構について検討した。

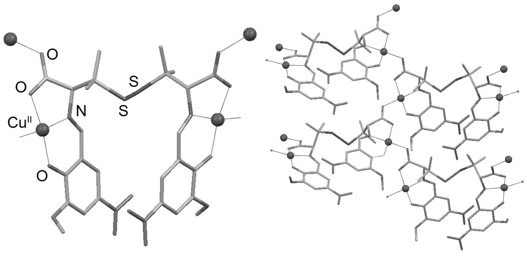

図 5　銅ポリマー錯体の構造

以上より、キラルナノ磁石の創製を目的として新規配位子を設計し、金属多核錯体の構築に成功した。ビグアニド骨格をもつ配位子 L1 を用いた系については二種類のニッケル(II)錯体の合成に成功し、水素結合ネットワークを有する構造を構築することができた。しかしながら、磁性イオンの導入に至っておらず、今後の課題として残った。また、サリチルアルデヒド骨格をもつ配位子 L2 については、銅(II)イオン含む二種類の錯体の合成に成功し、これらの錯体において銅(II)イオン間には強磁性的相互作用が発現していた。この系においては、チオラト基からジスルフィド基への酸化過程についても明らかにしたが、これは生体系においても重要な反応である。ナノ磁石の創製には至らなかったため、他の磁性金属イオンの導入が今後の課題として残っている。

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 7 件）

① 井頭麻子、梶原孝志、中野元裕、今野巧、伊藤翼、Syntheses, Structures, and Magnetic Properties of Tetramanganese(III) and Hexamanganese(III) Complexes Containing Derivative of Biguanidate Ligand: Ferromagnetic Interaction via Imino Nitrogen、Inorganic Chemistry、査読有、48 巻、2009、11388－11393

② 井頭麻子、西塔正幸、今野巧、A Novel Tridentate-N,N,S Iminothiolate Ligand That Leads to the Form ation of S-Bridged Dinickel(II) and Tetracobalt(III) Structures、Chemistry Letter、査読有、38 巻、2009、1168－1169

③ 今野巧、玉井俊洋、川本達也、柘植清志、井頭麻子、A S-Bridged $Co^{III}Cu^{II}Co^{III}$ Trinuclear Complex with an Unusual Copper(II) Ion Bound by Four Aliphatic Thiolato Donors、Chemistry Letter、査読有、38 巻、2009、1074－1075

④ 井頭麻子、藤岡準治、光永誠一、中野元裕、川本達也、今野巧、A New Class of Hydroxo-Bridged Heptacopper(II) Cluster with an Acentrosymmetric Corner-Sharin Double-Cubane Framework Supported by D-Penicillaminedisulfides、Chemistry A European Journal、査読有、14 巻、2008、pp.9512－9515

⑤ 井頭麻子、玉井俊洋、川本達也、今野巧、Excellent chiralselectivity in sulfur-bridged $Co^{III}MCo^{III}$ (M = Ni^{II} and Pd^{II}) trinuclear complexes containing 1,2-cyclohexanediamine、Dalton Transaction、査読有、2008、pp.6305－6310

⑥ 井頭麻子、今野巧、Hexakis(μ_2-2-aminoethanethiolato)triiron(III) tris(perchlorate)、Acta Crystallographica Section E、査読有、E64 巻、2008、pp.m1519－m1520

⑦ 有冨隆志、井頭麻子、今野巧、Control of 1D Wave versus 2D Honeycomb $Co^{III}Cd^{II}Cu^{I}$

Heterotrimetallic Architectures by Δ_L–Λ_L Diastereoisomerism of L-Cysteinatocobalt(III) Building Units 、Inorganic Chemistry、査読有、47 巻、2008、pp.10202－10204

〔学会発表〕（計４件）

① 井頭麻子、含硫アミノ酸類を含む銅多核錯体、第 40 回錯体化学若手の会近畿地区勉強会、2009 年 5 月 30 日、奈良女子大学
② 井頭麻子、含硫アミノ酸類を配位子に持つ銅多核錯体の構造と磁性、文部科学省科学研究費補助金特定領域研究「元素相乗系化合物の化学」第５回若手コロキウム、2009 年 4 月 16 日、はまゆう山荘（群馬県）
③ 井頭麻子、GAD Aleya、今野巧、キラルな新規イミノチオラト配位子をもつニッケル(II)錯体の合成と構造、日本化学会第 89 春季年会、2009 年 3 月 30 日、日本大学船橋キャンパス
④ 井頭麻子、藤岡準治、今野巧、Heptacopper(II) Clusters with an Acentrosymmetric Corner-sharing Double-cubane Framework with D-Penicillaminedisulfide 、 Frontiers in Chemistry and Interface with biology and Physics、2008 年 6 月 3 日、大阪大学吹田キャンパス

６．研究組織

(1)研究代表者

井頭　麻子（IGASHIRA ASAKO)

大阪大学・大学院理学研究科・助教

研究者番号：20379275

(2)研究分担者

(3)連携研究者