

平成 28 年 6 月 17 日現在

機関番号：13801

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25410092

研究課題名(和文) ナノ構造体の配向制御を目指した多孔質有機結晶作製法の確立

研究課題名(英文) Preparation of porous molecular crystals as nano-materials fabrication templates

研究代表者

植田 一正 (Ueda, Kazumasa)

静岡大学・工学部・教授

研究者番号：10275290

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)： ナノ材料の形状と配列の精密制御を目指し、ナノ材料を内包可能な多孔質有機結晶の作製を行った。多孔質有機結晶を与える分子に必要な性質として、(1)分子の長軸方向で相互作用できる置換基を有すること、(2)その置換基の相互作用は方向性を持って作用すること(3)生成する空孔の形状は内包物の種類や数によって変化しないことがある。従って、先の性質を満たす置換基には多点相互作用が必要となる。

そこで、分子の長軸方向で方向性を持って相互作用できるカルボン酸誘導体を種々合成し、それらのX線単結晶構造解析により、その分子配列を詳細に検討した。検討の結果、分子構造と結晶中の分子配列に関する知見を得た。

研究成果の概要(英文)： Fabrication of nano-magnets on several substrates is an attractive field because of their potential use for high-density information storage. Control of the position and distance between nano-magnets is one of the remaining subjects of this field. Our approach to overcome this subject is arranging nano-magnets in crystal using various templates with desired morphology to direct formation of the magnets. Tetrathiafulvalenoquinone-1,3-dithiolemethide derivatives are one of the good candidate for constructing such templates. Because tetrathiafulvalenoquinone-1,3-dithiolemethide derivatives often form porous structures in their crystals and capture inorganic anions. But the size of the porous structures was not enough to capture molecular based magnets or magnetic metal aggregations. In order to enlarge the size of porous structures, we examined molecular arrangements of various methoxycarbonyl substituted tetrathiafulvalenoquinone-1,3-dithiolemethide derivatives.

研究分野：材料有機化学

キーワード：有機結晶作製法 多孔質 ナノ構造体 配向制御

1. 研究開始当初の背景

近年、電子デバイスの高集積化の進展とともに、一辺数ナノメートルのナノ構造体を利用したデバイスの研究が盛んに行われている。ナノ構造体利用の際の問題点に、ドメインサイズの縮小により、情報の書き込み/読み出し動作時の信号対雑音比 (SN 比) がより小さくなることがある。SN 比を増大させ、安定した情報の書き込み/読み出しを実現する方法の一つに、信号強度を均一化し、信号のしきい値はより大きく、雑音のしきい値はより小さくなるようにドメインの形状、配列および配向を制御することが挙げられる。例えば、ナノサイズの磁性体 (磁石) をドメインとして用いた場合、個々の磁石の強さと磁極の向き (磁気異方性) をそろえる必要がある。

この実現のためには、一原子レベルでナノ構造体の形状と配列だけでなく、構造の異方性 (配向) も制御する方法を確立しなければならない。これまでの研究では、形状制御されたナノ構造の表面に自己組織化能を有する置換基を導入することにより、ナノ構造体の配列制御が行われてきた。配列制御されたナノ構造体のうち、等方性のナノ粒子では、自己組織化能を有する置換基の導入だけでは配向制御されない。配向制御には外場印加下でのアニールなどの後処理が必要であり、その際、粒子の凝集が誘発されて、形状や配列の乱れが起こることがある。形状や配列を乱すことのない温和な条件で、配向制御を行う必要がある。

2. 研究の目的

形状や配列を乱すことなく配向制御を行う方法の一つに、申請者は次のものが適切と考えている。目的とするナノ構造体の内包できる空間に、ナノ粒子の原料となる金属イオンを内包した有機結晶を作製し、外場印加状態で照射や電子注入により内包金属イオンを空孔内で還元してナノ粒子に変換する方法である。このような方法が確立できれば、温和な条件で粒子の形状や配列の乱れを起こすことなく、配向制御が可能となる。そのためには、ナノ粒子の原料となる金属イオンを、目的とするナノ構造体の配置される空孔に内包した多孔質有機結晶の作製法の確立が重要となる。

そこで本研究では、分子間相互作用を制御することによる多孔質結晶の作製方法の確立を目指す。

3. 研究の方法

本研究で用いる分子に必要な性質として、(1) 分子の長軸方向で相互作用できる置換基を有すること、(2) その置換基の相互作用は方向性を持って作用すること (3) 生成する空孔の形状は内包物の種類や数によって変化しないことがある。従って、先の性質を満たす置換基には多点相互作用が必要と

なる。

そこで、分子の長軸方向で方向性を持って相互作用できるカルボン酸誘導体を種々合成し、それらの X 線単結晶構造解析により、その分子配列を詳細に検討した。

4. 研究成果

初年度の研究では、置換基としてカルボキシル基を有する誘導体の合成を試みた。カルボキシル基を有するカルボン酸誘導体はその前駆体のメトキシカルボニル基を有するメチルエステル誘導体に比べ、大変溶解度が低いことが明らかとなった。この結果から前駆体に比べ分子間相互作用が大きく働いていると期待されるが、目的とする多孔質結晶作製の際の取り扱いに難がある。そこで、種々の長さのアルキルチオ基を導入したメチルエステル誘導体を合成し、それらの結晶中での分子配列を検討した。アルキルチオ基として、メチルチオ基、エチルチオ基、*n*-プロピルチオ基、イソプロピルチオ基を有する 4 種類のメチルエステル誘導体の単結晶構造解析を行った (図 1)。

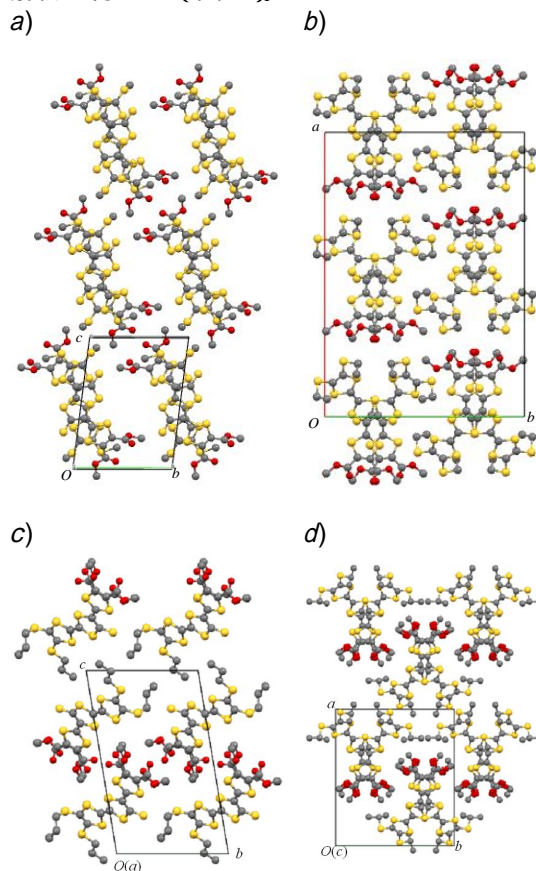


図 1 . 単結晶 X 線構造解析により得られた a) メチルチオ基、b) エチルチオ基、c) *n*-プロピルチオ基および d) イソプロピルチオ基置換誘導体の分子面方向の投影図

その中で、エチルチオ基とイソプロピルチオ基を有するメチルエステル誘導体はいずれも 1 次元カラム構造を形成し、カラム内での分子配列は大変似ていることが明らかと

なった。

このことは、積層方向の分子配列を大きく変えることなく、溶解度向上のためにアルキルチオ基を導入可能であることを示している。さらに、得られた結晶の反射スペクトル測定から、アルキルチオ基の違いにより、この固体は紫外 - 可視領域から、赤外領域までの光を吸収することが明らかとなった。固体状態での広範な光吸収は、得られた固体の興味深い光物性の発現につながると期待される。

次年度では、2つのメトキシカルボキシル基の置換した扇型分子の有するアルキルチオ基として、*n*-ブチルチオ、*sec*-ブチルチオ、*i*-ブチルチオ基の3種類を導入した。X線単結晶構造解析により明らかとなった3種類の分子の分子配列を、これまでに合成した分子と比較した。*n*-ブチルチオ基を導入したものの分子配列は *n*-プロピルチオ基を導入したものと類似しており、*sec*-ブチルチオ基を導入したものの分子配列は *i*-プロピルチオ基およびエチルチオ基を導入したものと類似していた。分子配列の比較より、アルキルチオ基の硫黄原子近傍の炭素原子の結合様式に分子配列は支配されることが明らかとなった(図2)。

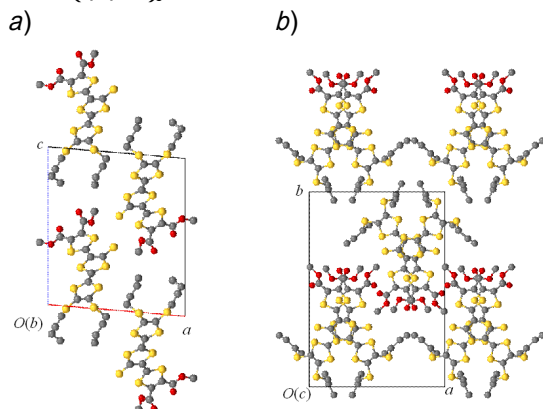


図2 . 単結晶 X 線構造解析により得られた a) *n*-ブチルチオ基および b) *sec*-ブチルチオ基の置換した誘導体の分子面方向の投影図

一方、最終年度では、1つのメトキシカルボニル基を有する誘導体の合成に2つのメトキシカルボニル基を有する誘導体の合成法を適用したところ、副生成物が複数生成し、低収率で目的物が得られた。そこで、反応溶媒の検討を行ったところ、高収率で合成可能な溶媒の組み合わせを見つけた。

1つのメトキシカルボニル基を有する誘導体は、これまでに合成された2つのメトキシカルボニル基を有する扇型分子とは異なった積層様式を与えた。2つのメトキシカルボニル基を有する扇型分子は、アルキルチオ基の種類によらず、隣接分子のメトキシカルボキシル基が近づくように積層していた。一方、1つのメトキシカルボニル基を有する扇型分子では隣接分子のメトキシカルボニル基

が互いに遠く離れるように積層していた(図3)。

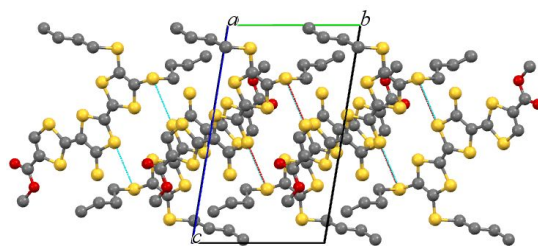


図3 . 単結晶 X 線構造解析により得られた1つのメトキシカルボニル基を有する誘導体の分子面方向の投影図

固体の光物性を明らかにするために、扇型分子の粉末試料の拡散反射スペクトルを測定し、得られた反射スペクトルを Kubelka-Munk 変換により吸収スペクトルとして、他の扇型分子のものと比較検討した。1つのメトキシカルボニル基を有する扇型分子は、可視光領域に分子由来の吸収を持ち、さらに近赤外光領域の 1034 nm、1204 nm にも吸収を持ち、その吸収端は 1420 nm であった。これまでの扇型分子で最も長波長吸収を持つものでは、996 nm、11150 nm に近赤外光領域に吸収と 1320 nm の吸収端が観測されており、1つのメトキシカルボニル基を有する扇型分子では最大で 100 nm の長波長シフトが起こっていることが明らかとなった。

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5件)

1. “ Transverse anisotropic magnetoresistance effects in pseudo-single-crystal γ -Fe4N thin films,” Kazuki Kabara, Masakiyo Tsunoda, and Satoshi Kokado, AIP Advances 6, 055818-1 - 055818-5 (2016). 【査読有】
2. “ Anomalous Hall effects in pseudo-single-crystal γ -Fe4N thin films,” Kazuki Kabara, Masakiyo Tsunoda, and Satoshi Kokado, AIP Advances 6, 055801-1 - 055801-5 (2016). 【査読有】
3. “ Twofold and Fourfold Symmetric Anisotropic Magnetoresistance Effect in A Model with Crystal Field,” Satoshi Kokado and Masakiyo Tsunoda, J. Phys. Soc. Jpn., 84, 094710-1 - 094710-18 (2015). 【査読有】
4. “ Synthesis, Electronic, and Crystal Structures of Methoxycarbonyl-substituted 2,5-Di(1,3-dithiol-2-ylidene)-1,3-dithiolane-4-thione Derivatives, ”

- Kazumasa Ueda, Hiroki Kusanagi, Hiroki Nanbo, Yoshiumi Kohno, Tomoe Egami, Keiko Miyabayashi, and Takeyuki Suzuki, Chem. Lett., 43(8) pp.1224 - 1226 (2014). 【査読有】
5. “ Zigzag Arrangement of Bromo-substituted 2,5-Di(1,3-dithiol-2-ylidene)-1,3-dithiolane-4-thione Derivatives and Their Physical Properties,” Kazumasa Ueda, Kei Kunimoto, Kousuke Henmi, Keiko Miyabayashi, and Kenji Yoza, Chem. Lett., 42(11) pp. 1420-1422 (2013). 【査読有】

〔学会発表〕(計 18 件)

1. “ Anisotropic Magnetoresistance Effects in Fe, Co, Ni, Fe₄N, and Half-Metallic Ferromagnet: Systematic Analysis and Intuitive Explanation,” Satoshi Kokado, Masakiyo Tsunoda, 2016 Materials Research Society Spring Meeting & Exhibit, 2016 年 3 月 29 日, Phoenix Convention Center, Phoenix, Arizona, USA (2016).
2. “ 近赤外領域に吸収を持つアルキルチオ置換 2,5-ジ(1,3-ジチオール-2-イリデン)-1,3-ジチオラン-4-チオン誘導体の合成と固体での光物性,” 植田一正, 草薙弘樹, 中條航希, 日本化学会第 96 春季年会(2016), 2016 年 3 月 24 日(木) ~ 27 日(日), 同志社大学, 京田辺市, 京都府 (2016).
3. “ Theoretical Study on Twofold and Fourfold Symmetric Anisotropic Magnetoresistance Effect,” Satoshi Kokado, Masakiyo Tsunoda, American Physical Society March Meeting 2016, 2016 年 3 月 17 日, Baltimore Convention Center, Baltimore, Maryland, USA (2016).
4. “ Twofold and Fourfold Symmetric Anisotropic Magnetoresistance Effect in a Model with Crystal Field,” Satoshi Kokado, Masakiyo Tsunoda, DPG Spring Meeting 2016 (ドイツ物理学会), 2016 年 3 月 10 日, University of Regensburg, Regensburg, Germany (2016).
5. “ Anomalous Hall effect in pseudo-single-crystal gamma'-Fe₄N thin films,” Kazuki Kabara, Masakiyo Tsunoda, Satoshi Kokado, 13th Joint MMM-Intermag Conference, 2016 年 1 月 15 日, Hilton San Diego Bayfront, San Diego, USA (2016).
6. “ Transverse anisotropic magnetoresistance effects in pseudo-single-crystal gamma'-Fe₄N thin films,” Kazuki Kabara, Masakiyo Tsunoda, Satoshi Kokado, 13th Joint MMM-Intermag Conference, 2016 年 1 月 14 日, Hilton San Diego Bayfront, San Diego, USA (2016).
7. “ 強磁性体の異方性磁気抵抗効果: 波動関数を用いた直感的説明,” 古門聡士, 角田匡清, 応用物理学会新領域研究「強制的秩序とその操作に関わる研究グループ第 1 回研究会」, 2016 年 1 月 4 日, 東京工業大学キャンパス・イノベーションセンター, 港区, 東京都 (2016).
8. “ Anisotropic Magnetoresistance Effects in Fe, Co, Ni, Fe₄N, and Half-Metallic Ferromagnet: Systematic Analysis and Intuitive Explanation,” 古門 聡士, 伊東卓哉, 和田竜太郎, 角田匡清, 13th RIEC International Workshop on Spintronics, 2015 年 11 月 19 日, 東北大学電気通信研究所, 仙台市, 宮城県 (2015).
9. “ Fe₄N 擬単結晶薄膜の異方性磁気抵抗効果と異常ホール効果【招待講演】,” 角田匡清, 鹿原和樹, 古門聡士, 電子情報通信学会磁気記録・情報ストレージ研究会, 2015 年 10 月 22 日, 大阪大学吹田キャンパス工学研究科マテリアル生産科学専攻, 吹田市, 大阪府 (2015).
10. “ Mn₄N 薄膜の異方性磁気抵抗効果と異常ホール効果,” 鹿原和樹, 角田匡清, 古門聡士, 日本磁気学会, 2015 年 9 月 9 日, 名古屋大学, 名古屋市, 愛知県 (2015).
11. “ 擬単結晶 γ'-Fe₄N 薄膜の異常ホール効果,” 鹿原和樹, 角田匡清, 古門聡士, 日本磁気学会, 2015 年 9 月 9 日, 名古屋大学, 名古屋市, 愛知県 (2015).
12. “ Size-effect of Alkylthio Groups on Solid State Optical Properties of MethoxyCarbonyl Substituted 2,5-Di(1,3-dithiol-2-ylidene)-1,3-dithiolane-4-thione Derivatives,” Kazumasa Ueda, The Seventh East Asia Symposium on Functional Dyes and Advanced Materials (EAS7), 2015 年 9 月 2 日 ~ 5 日, Osaka Prefecture University, Osaka, Japan (2015) 【招待講演】.
13. “ Fe₄N 薄膜の異方性磁気抵抗効果: 理論的研究【招待講演】,” 古門聡士, 角田匡清, みちのく磁性談話会, 2015 年 6 月 6 日, 宮城蔵王ロイヤルホテル, 刈田郡, 宮城県 (2015).
14. “ メトキシカルボニル置換 2,5-ジ(1,3-ジチオール-2-イリデン)-1,3-ジチオラン-4-チオンの粉末反射スペクトルに及ぼすアルキルチオ基の効果,” 植田一正, 草薙弘樹, 森寛顕, 日本化学会大 95 春季年会(2015), 2015 年 3 月 26 日 ~ 29 日, 日本大学, 船橋市, 千葉県 (2015).

15. “近赤外領域に吸収を持つメトキシカルボニル置換 2,5-ジ(1,3-ジチオール-2-イリデン)-1,3-ジチオラン-4-チオン誘導体の合成と固体での光物性,” 植田一正, 草薙弘樹, 南保宏樹, 河野芳海, 宮林恵子, 江上智恵, 鈴木健之, 第 25 回基礎有機化学討論会, 2014 年 9 月 7 日~9 日, 東北大学, 仙台, 宮城 (2014).
16. “メトキシカルボニル置換 2,5-ジ(1,3-ジチオール-2-イリデン)-1,3-ジチオラン-4-チオン誘導体の合成と固体での光物性,” 植田一正・草薙弘樹・南保宏貴・河野芳海・宮林恵子・江上智恵, 日本化学会第 94 春季年会(2014), 2014 年 3 月 27 日~30 日, 名古屋大学, 名古屋, 愛知 (2014).
17. “Crystal Structures and Solid State Optical Properties of 2,5-Di(1,3-dithiol-2-ylidene)-1,3-dithiolane-4-thione Derivatives,” Kazumasa Ueda, Hiroki Kusanagi, The 10th International Symposium on Crystalline Organic Metals Superconductors and Ferromagnets (ISCOM2013) Hotel Delta Centre-Ville, Montreal, Quebec, Canada, 2013 年 7 月 14 日~19 日 (2013).
18. “SYNTHESIS OF 2,5-DI(1,3-DITHIOLE-2-YLIDENE)-1,3-DITHOLANE-4THIONE DERIVATIVES AND THEIR APPLICATION TO DYE-SENSITIZED SOLAR CELLS,” Kazumasa Ueda, Hiroki Kusanagi, and Hiroki Nanbo, 6th East Asia Symposium on Functional Dyes and Advanced Materials (EAS), National Tsing Hua University, Hsinchu, Taiwan, 2013 年 9 月 3 日~6 日 (2013)【招待講演】.

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

植田 一正 (UEDA, Kazumasa)

静岡大学・工学部・教授

研究者番号: 1 0 2 7 5 2 9 0

(2) 研究分担者

古門 聡士 (KOKADO, Satoshi)

静岡大学・工学部・准教授

研究者番号: 5 0 3 7 7 7 1 9