

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年5月10日現在

機関番号：32403

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2010～2012

課題番号：22710089

研究課題名（和文）磁性体内部磁場を活用した配位ナノ空間の高機能化と磁場特異的反応の開拓

研究課題名（英文）High functionalization of nano-size coordination space based on its internal magnetic field for a specific reaction in the cavity.

研究代表者 秋田 素子

(AKITA MOTOKO)

城西大学・理学部・教授

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。磁場特異的反応として光反応を目標とし、反応基質として初めて *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。さらにこの研究過程において超分子キラリティに基づく新しいタイプのキラル磁性体の合成に成功し、その磁気構造を明らかにした。

研究成果の概要（英文）：A series of metal-organic molecular-based magnets which included organic molecules as reactants were synthesized, and their crystal structure and magnetic properties were studied. 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. New chiral magnets were successfully obtained from only achiral species by spontaneously resolution of enantiomers. Magnetic measurements revealed that those magnetic structures also might be chiral.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2011年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2012年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
総計	3,000,000	900,000	3,900,000

研究分野：構造有機化学・超分子化学・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：配位ナノ空間・磁性ホスト化合物・磁場効果・分子性磁性体・金属錯体・水熱合成

1. 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。

2. 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をと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。

3. 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。また、磁性体内部で行う反応として光反応を選択し、新しい磁気光学効果である磁気不斉二色性 (MChD) を応用することを想定し、キラルな結晶及び磁気構造をもつ磁性体の合成も合わせて行った。

- ① 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。水熱合成法は高温・高圧の水（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 有機ラジカル二座配位子(Ar₂NN)及びAr₂NNを架橋配位子とする遷移金属錯体の合成を行った。

(2) 磁性体の包接能の検討。

反応基質の候補であるアミン類、アミノ酸類、糖類について、ホスト磁性体の包接能を検討した。有機ラジカル二座配位子を用いた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 磁束計を用いて結晶構造及び磁気挙動について検討した。

4. 研究成果

(1) 遷移金属の層状水酸化物磁性体。

現在までに 12 種類の 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、弱強磁性体を得ている。本研究期間内にさらに 5 種の新規アミノ酸含遷移金属錯体を合成した。

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。SQUID 磁束系による磁気測定の結果、本研究期間内に得たアミノ酸遷移金属錯体のうち 3 種が常磁性体、L-Asp-Cu(II) 錯体は強磁性体、L-Arg-Ni(II) 錯体は $T_N=25$ K の反強磁性体であった (図 1)。

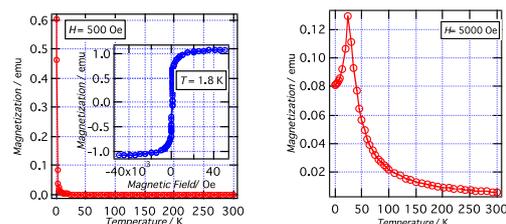


図 1. (左) L-Asp-Cu(II) 錯体。磁化の温度依存と磁化の磁場依存測定。(右) L-Arg-Ni(II) 錯体。磁化の温度依存測定。

また、固体試料による円二色性 (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。L-Arg-Ni(II) 錯体、L-Asp-Cu(II) 錯体共に微結晶試料であるが、結晶作成条件検討により単結晶の作成が可能であると考えられる。現在磁気転移温度以上及び転移温度以下における光反応を検討中である。

② リン酸-遷移金属化合物

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。さらにこの化合物は数種の有機溶媒に対してゲスト交換が可能であることがわかった。この化合物の $T_c=46$ K と高く後の反応検討に適しているため、現在ゲスト交換による反応基質の導入を行っている。

(2)有機ラジカル二座配位子を用いた磁性体。キラルな磁気構造を有する磁性体には不斉磁気光学効果と呼ばれる特異な磁気光学効果がみられる。この磁気光学効果を利用した磁性体内部における特異的反応を目標としてキラル磁性体の合成を行い、これまでに不斉置換基を導入した有機ラジカル二座配位子を用いたキラル磁性体を得ている。本研究期間中には図2に示すアキラルな配位子と遷移金属との自己集積により発現する超分子キラリティに基づくキラル磁性体2種を得た。反応基質の導入には成功していないが、これらキラル磁性体について、結晶構造とともに磁気構造もキラルであることを示した。

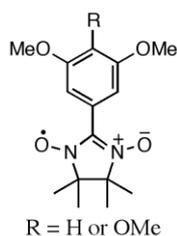


図2.

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 件)

[学会発表] (計 15 件)

1. 秋田素子、込宮良輔、青山政嗣、飯島英亮、花井章博、保坂孝平、小林啓二、“o-メチル置換フェニルニトロニトロキシド及びその遷移金属錯体の構造と磁性---軸不斉に基づくキラル磁性体の構築”、第21回有機結晶シンポジウム(2012年11月8日、横浜)
2. 込宮良輔、秋田素子、小林啓二、“ジメトキシ置換フェニルニトロニトロキシドの遷移金属錯体の構造と磁性”、2012年第21回有機結晶シンポジウム(2012年11月8日、横浜)
3. 北尾大樹、秋田素子、西原禎文、井上克也、“ニトロニトロキシドラジカルを用いたキラルな遷移金属錯体の合成、構造及び磁気的性質”、第62回錯体化学討論会(2012年9月21日、富山)
4. 能美耕太郎、西原禎文、秋田素子、井上克也、“W-Cu シアノ架橋型錯体を骨格としたキラル磁性体の合成と物性”、第6回分子科学討論会(2012年9月21日、東京)
5. 秋田素子、佐藤翔矢、井上克也、“メトキシ置換フェニルニトロニトロキシドラジカルの遷移金属錯体の構造多様性と磁性-自然分晶による構造的及び磁気的キラリティの発現”、第20回有機結晶シンポジウム(2011年10月20日、富山)
6. 秋田素子、佐藤翔矢、Mohamedally Kurmoo、井上克也、“トリメトキシ置換フェニルニトロニトロキシドラジカルの遷移金属錯体の構造と磁気的性質”、第22回基礎有機化

学討論会(2011年9月21日、つくば)

7. 石本哲也、秋田素子、西原禎文、井上克也、“オクタシアノメタルイオンを用いた新規分子磁性体の合成と物性”、第62回錯体化学討論会(2011年9月18日、岡山)

8. 能美耕太郎、西原禎文、秋田素子、井上克也、“アミノ酸を用いた遷移金属錯体の合成、構造と物性”、第62回錯体化学討論会(2011年9月17日、岡山)

9. Motoko Akita、Shoya Sato、Chikako Suzuki、Sadafumi Nishihara、Katsuya Inoue、Mohamedally Kurmoo、“Chiral and Achiral Organic Radical - Transition Metal Magnetic Coordination Polymers”, 14th, Asian Chemical Congress, 6th, September, 2011, Bangkok, Thailand.

10. Masao Hadano、Motoko Akita、Sadafumi Nishihara、Motoko Akita、Katsuya Inoue、“Chemical/Physical properties of iron(III) phosphates in sorption processes”, The Fifth Japanese-Russian Workshop, 14th, November, 2011, Awaji, Japan.

[図書] (計 件)

[産業財産権]

○出願状況(計 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 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

秋田素子 (AKITA MOTOKO)

城西大学・理学部化学科・教授

研究者番号：30370125

研究者番号：

(2) 研究分担者 ()

研究者番号 :

(3) 連携研究者 ()

研究者番号 :