

平成 17 年 3 月 日

氏名 寶角 敏也



21世紀COEプログラム

拠点：大学院工学系研究科
応用化学専攻、化学システム工学専攻、
化学生命工学専攻、マテリアル工学専攻

“化学を基盤とするヒューマンマテリアル創成”

平成16年度リサーチ・アシスタント報告書

ふりがな 氏名	ほうずみ としや 寶角 敏也	生年月日
所属機関名	東京大学大学院 工学系研究科 応用化学専攻	
所在地	〒113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1	
申請時点での 学年	博士課程 3年	
研究題目	光磁性材料の設計と創製	
指導教官の所属・氏名	応用化学専攻 橋本和仁教授	

I 研究の成果 (1000字程度)

(図表も含めて分かりやすく記入のこと)

$\text{Cu}^{\text{II}}(\text{NO}_3)_2$ と $\text{Cs}_3[\text{Mo}^{\text{V}}(\text{CN})_8]$ の混合水溶液を +500mV(vs. Ag/AgCl) で定電位電解したところ、作用極が白金線の際は白金線上に単結晶が成長し、一方導電性のネサガラス (SnO_2) の時は電極上に薄膜が生成した。単結晶構造解析および元素分析の結果、単結晶の分子式は $\text{Cs}_2^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{II}}_7[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_8]_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1) であり、モリブデンイオンが 5 価から 4 価に還元されていることがわかった。また、元素分析および XRD の結果より薄膜試料も単結晶と同様の組成および構造であることがわかった。 Cu^{II} イオンには 2 種類の配位形態があり、 Cu^{I} は 5 配位で 4 角錐構造であり、 Cu^{II} は平面 4 配位である。また、Mo の配位形態はバイキャップトリゴナルプリズムで、すべてのシアノ基の窒素サイトには Cu^{II} イオンが配位している。 Cs^+ 以外の 1 価のカチオン (Na^+ , K^+ , NH_4^+) についても錯体の合成を検討したところ、 $\text{Cu}:\text{Mo}=2:1$ の錯体 $\text{Cu}^{\text{II}}_2[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_8]$ が生成し、錯体 1 と同型の結晶は得られなかった。このことは、他のカチオンのイオン半径が Cs^+ イオンより小さいためであり、錯体 1 の生成には Cs^+ イオンが重要な役割を果たしていることを示している。この錯体は常磁性体であるが、5 K において 450-500 nm の光を照射することで自発磁化 ($T_c = 23$ K) が発現し、光照射後ヒステリシスループ ($H_c = 300$ G) を示した。これは光照射により、 $\text{Mo}^{\text{IV}} (S=0)$ から $\text{Cu}^{\text{II}} (S=1/2)$ へ電子移動が起こり、生成した $\text{Mo}^{\text{V}} (S=1/2)$ と電子移動を受けとっていない $\text{Cu}^{\text{II}} (S=1/2)$ の間で強磁性的な相互作用が働いたためであると考えられる。電子移動による価数変化について検討するため、ESR および MCD において光照射実験を行った。ESR において 105 K で 473 nm の青色光を照射したところ、 Cu^{II} に帰属されるピークの減少が観測された。また、MCD において 103 K で 473 nm の青色光を照射したところ 350 nm 付近に Mo^{V} に帰属されるピークの出現が観測された (図 1)。電子移動による構造変化

について検討するため XRD において 15 K で 450-500 nm の青色光を照射したところ、XRD パターンのシフトが観測され、 a 軸が 7.242(3) から 7.255(5) Å へ伸び、一方 c 軸は 28.44 Å と変化が無いことがわかった。5 配位四角錐構造の Cu におけるエカトリアル位の結合距離は Cu^{II} よりも Cu^{I} の方が長いことが知られていることより、5 配位四角錐構造の Cu へ選択的に電子移動が起こったと考えられる。

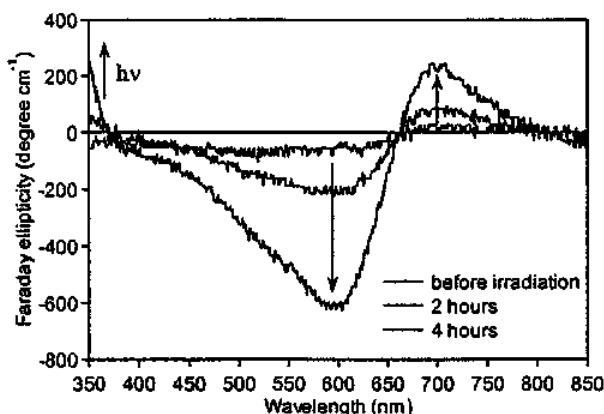


図 1. 錯体 1 のファラデー楕円率: 光照射前(—)、光照射 2 時間後(---)、光照射 4 時間後(····)。

II (1) 学術雑誌等に発表した論文A (掲載を決定されたものを含む.)

共著の場合、申請者の役割を記載すること.

(著者、題名、掲載誌名、年月、巻号、頁を記入)

1. " Design and preparation of a bulk magnet exhibiting an inverted hysteresis loop "
S. Ohkoshi, T. Hozumi, and K. Hashimoto
Phys. Rev. B, **64**, 132404 (2001). 試料の合成、測定、データ解析
2. " Cooling-rate dependent ferromagnetism in a two-dimensional cyano-bridged Sm(III)-W(V) complex "
T. Hozumi, S. Ohkoshi, Y. Arimoto, H. Seino, Y. Mizobe, and K. Hashimoto
J. Phys. Chem. B, **107**, 11571 (2003). 試料の合成、測定、データ解析
3. "Two-dimensional Metamagnet Composed of Cyano-bridged Cu^{II}-W^V Bimetallic Assembly "
S. Ohkoshi, Y. Arimoto, T. Hozumi, H. Seino, Y. Mizobe, and K. Hashimoto
Chem. Commun., 2772 (2003). 試料の合成、測定、データ解析
4. " The observation of two compensation temperatures in a cobalt-manganese hexacyanochromate "
S. Ohkoshi, T. Hozumi, M. Utsunomiya, M. Abe, and K. Hashimoto,
Physica B, **329**, 691 (2003). 測定、データ解析
5. " Magnetic specific heat of the low-temperature phase of rubidium manganese hexacyanoferrate "
H. Tokoro, S. Ohkoshi, T. Matsuda, T. Hozumi, and K. Hashimoto,
Chem. Phys. Lett., **388**, 379 (2004). データ解析
6. " Electrochemical synthesis, crystal structure, and photomagnetic properties of a three-dimensional cyano-bridged copper-molybdenum complex "
T. Hozumi, K. Hashimoto, and S. Ohkoshi
J. Am. Chem. Soc., in press. 試料の合成、測定、データ解析

氏 名 寶角 敏也

Ⅱ (2) 学会において申請者が口頭発表もしくはポスター発表した論文

(共同研究者 (全員の氏名)、題名、発表した学会名、場所、年月を記載)

(1) 寶角敏也、清野秀岳、溝部裕司、橋本和仁、大越慎一

“ Electrochemical synthesis and Photo-induced magnetization of a cyano-bridged Cu(II)-Mo(IV) complex ”

36th International Conference on Coordination Chemistry (Merida, Mexico)

平成 16 年 7 月 22 日

(2) 寶角敏也、橋本和仁、大越慎一

“ Photomagnetism of electrochemically synthesized mixed-valence copper octacyanomolybdate ”

9th International Conference on Molecule-based Magnets (筑波)

平成 16 年 10 月 6 日

(3) 寶角敏也、大越慎一、清野秀岳、溝部裕司、橋本和仁

“希土類タングステンシアノ架橋型金属錯体の構造と磁気特性”

日本化学会第 85 春季年会 (神奈川大学)

平成 17 年 3 月 27 日