

平成 19 年 2 月 28 日

氏名 高坂 亘



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18年度リサーチ・アシスタント報告書

ふりがな 氏名	こうさか わたる 高坂 亘	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 1 年	
研究題目	シアノ架橋型金属錯体を用いた分子磁性体の合成と、新規磁気・電気・光学機能性	
指導教員の所属・氏名	工学系研究科応用化学専攻・教授 橋本 和仁	

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)

オクタシアノ金属錯体を構築素子として用い、非反転対称構造を持った一次元錯体 $\text{Ln}^{\text{III}}(\text{DMA})_n[\text{W}^{\text{V}}(\text{CN})_8]$ (**1**, DMA = Dimethylacetamide) および三次元錯体 $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{pyrazine})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Mn}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_8] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**2**)を合成し、結晶構造、磁気特性および第二高調波発生(SHG)の検討を行った。

錯体 **1** は、 $\text{Ln}^{\text{III}}(\text{NO}_3)_3$ (Ln = Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb)の DMA 溶液と $(\text{HBU}_3\text{N})_3[\text{W}^{\text{V}}(\text{CN})_8]$ の DMA 溶液を混合し、ジエチルエーテルを拡散させることで得た。錯体 **2** は $\text{Mn}^{\text{II}}\text{SO}_4$ とピラジンの混合水溶液と $\text{K}_4[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_8]$ 水溶液を H 字管で反応させることにより得た。錯体 **2** の SHG 測定では、粉末試料をガラスセルに充填したものを照射サンプルとし、Nd:YAG パルスレーザーの 1064 nm 光を照射し、サンプルからの反射光を適当なフィルターにより分光し、検出した。

錯体 **1** は、 $[\text{Ln}(\text{DMA})_n]^{3+}$ と $[\text{W}(\text{CN})_8]^{3-}$ が交互に CN 基で架橋された一次元鎖状構造を形成しており、反転対称を持たない空間群に属していた。軽希土類と重希土類では配位 DMA 数が異なり、Ce-Gd で $n = 6$, Gd-Yb では $n = 5$ であった(図 1)。2 K までの磁気測定の結果、いずれの錯体も Ln^{III} と W^{V} による常磁性であった。磁気異方性の測定では、Ce-W 錯体では b 軸が、Sm-W 錯体では a 軸が容易軸であり、互いに直交していた。

錯体 **2** は空間反転対称の破れた三次元シアノ架橋ネットワーク構造を形成しており(単斜晶 $P2_1$)、Mo の 8 つの CN 基のうち 6 つが Mn と架橋していた(図 2a)。また、2 K までの磁気測定では Mn^{II} による常磁性を示した。SHG 測定を 294 K において行ったところ、532 nm の光の出射が確認された。出射光強度は入射光強度の 2 乗に比例しており(図 2b)、この出射光は SH 光であることが確かめられた。

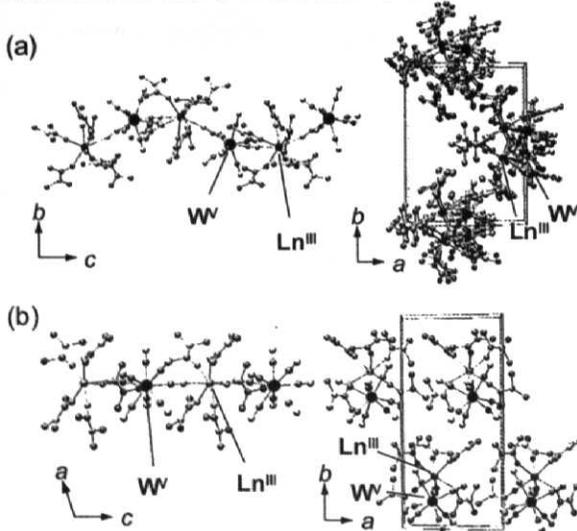


図 1 錯体 **1** の結晶構造 (a) $n = 6$, (b) $n = 5$

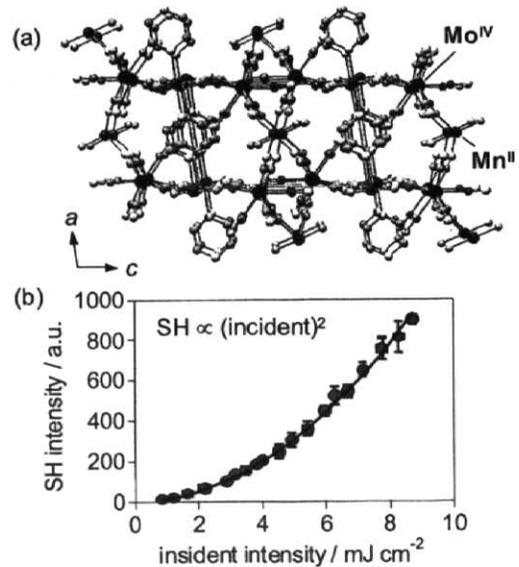


図 2 (a)錯体 **2** の結晶構造 (b)SH 光強度の入射光強度依存性(294 K)

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] W. Kosaka, M. Tozawa, K. Hashimoto, S. Ohkoshi

“Synthesis and superparamagnetic property of a Co-Cr Prussian blue analogue nanoparticles inside Nafion Membrane”

Inorg. Chem. Commun., 2006, 9, 920-922.

[2] D. Papanikolaou, S. Margadonna, W. Kosaka, S. Ohkoshi, M. Brunelli, K. Prassides

“X-ray illumination induced Fe(II) Spin Crossover in the Prussian Blue analog Cesium Iron Hexacyanochromate”

J. Am. Chem. Soc., 2006, 128, 8358-8363.

サンプル合成に関する情報提供

[3] W. Kosaka, T. Nuida, K. Hashimoto, S. Ohkoshi

“Crystal structure, Magnetic property, and Second Harmonic Generation of a Three-dimensional Pyroelectric Cyano-bridged Mn-Mo Complex”

Bull. Chem. Soc. Jpn., in press.

氏 名 高坂 亘

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] W. Kosaka, T. Nuida, K. Hashimoto, S. Ohkoshi
“Octacyanometallate-based one- and three-dimensional complexes with a noncentrosymmetric structure”
10th International Conference on Molecule-based Magnet
Victoria, Canada, August, 2006.
- [2] 高坂亘, 縫田知宏, 橋本和仁, 大越慎一
“非反転対称構造を持つオクタシアノ金属錯体の磁気特性と非線形光学効果”
第56回錯体化学討論会
広島大学東千田キャンパス(広島), 2006年9月
- [3] W. Kosaka, K. Nomura, K. Hashimoto, S. Ohkoshi
“Fe(II) Spin-Crossover and Ferromagnetic Phase Transition in a CsFe[Cr(CN)₆] Prussian Blue Analogue”
Phase transition and Dynamical properties of Spin Transition Materials
The University of Tokyo, Tokyo, Japan, November, 2006.
- [4] 高坂亘, 橋本和仁, 大越慎一
“Mn-[Nb(CN)₆](pyrazine)焦電性フェリ磁性体の合成と磁気特性”
第87回日本化学会春季年会
関西大学千里山キャンパス(大阪), 2007年3月(発表予定)