

平成 25 年度科学研究費助成事業（特別推進研究）自己評価書 〔追跡評価用〕

◆記入に当たっては、「平成 25 年度科学研究費助成事業（特別推進研究）自己評価書等記入要領」を参照してください。

平成 25 年 4 月 26 日現在

研究代表者 氏名	山瀬 利博	所属研究機関・ 部局・職	東京工業大学・資源化学研究所・教授
研究課題名	量子ヒステリシスを示すポリ酸ナノ磁性体の開発と分子磁性		
課題番号	17002006		
研究組織 (研究期間終了時)	研究代表者 山瀬 利博（東京工業大学・資源化学研究所・教授） 研究分担者 成毛 治朗（東京工業大学・資源化学研究所・准教授） 石川 英里（中部大学・工学部・准教授） 伊藤 建（東海大学・理学部・講師）		

【補助金交付額】

年度	直接経費
平成 17 年度	82,800 千円
平成 18 年度	34,500 千円
平成 19 年度	28,000 千円
総 計	145,300 千円

1. 特別推進研究の研究期間終了後、研究代表者自身の研究がどのように発展したか

特別推進研究によってなされた研究が、どのように発展しているか、次の(1)~(4)の項目ごとに具体的かつ明確に記述してください。

(1) 研究の概要

(研究期間終了後における研究の実施状況及び研究の発展過程がわかるような具体的内容を記述してください。)

代表者は2004年に1/2スピンの持つVO²⁺が3個から成るV...V距離5.4Åの三角スピンの2個の反磁性配位子、[SbW₉O₃₃]⁹⁻、でサンドイッチされた(磁氣的に遮蔽された)構造のポリ酸[(VO)₃(SbW₉O₃₃)₂]¹²⁻を創製し、このイオンが低温高磁場パルスの下でスピンプラストラーション系特有のS=1/2↔S=3/2の磁化の跳びと実験的証拠が困難とされていた縮退したS=1/2との準位交差特有のDzyaloshinsky-Moriya相互作用による量子ヒステリシスを発見した。これはポリ酸が新規分子磁性体の重要な候補物質となるだけでなく、理論的解明の途上にある分子磁性の基礎的理解のためのモデル物質としても重要と認識された。本研究期間内では新規分子磁性体としてのポリ酸の開発と分子磁性の実験的、理論的解明を試みた。加えて、自己集合化によって生成されるポリ酸ではその新規構造の発見は偶発の産物であることが多いことから、目的とするポリ酸の分子設計の指針を得るための自己集合化メカニズムの解明も合わせて試みた。3年の短期の研究期間内で成果を挙げるため、最初の2年間は新規な分子磁性を示すポリ酸の開発と光化学的自己集合化による新規リング構造のポリ酸の開発に力を注ぎ、残り1年間は分子磁性や自己集合メカニズムの解明に充てた。引き続き、研究期間終了後は集積された構造および磁性化学データを基礎に量子/古典の境界領域のナノスピンポリ酸クラスターモデル物質についてその量子ヒステリシス分子磁性の理論的理解を行うと同時に種々のリング構造ポリ酸の生成メカニズムの解明を行った。

(1) 四角菱形スピンの分子磁性の解明

従来の菱形スピンポリ酸は[M₄(H₂O)₂(XW₉O₃₄)₂]ⁿ⁻ (M=Cu²⁺, Ni²⁺, Co²⁺; X=P⁵⁺, As⁵⁺, Si⁴⁺, Ge⁴⁺) の化学式で与えられ、2組の{M₃XW₉O₃₄}のKeggin結合様式はβ結合であって、中心のM₄菱形スピンはいずれもJahn-Teller歪みのあるMO₆八面体から成っていた。磁気化学は複雑でたとえばM=Cu²⁺の場合、Cu²⁺の1/2スピン間には大きな反強磁性相互作用が働き基底状態は一重項状態にもかかわらずESRが観測されるなど磁氣的に不明な点が多かった。本研究では異性体として中心のM₄菱形スピンのMO₅ square pyramidおよびMO₆八面体それぞれ2個からなるα結合様式のポリ酸[Cu₄(GeW₉O₃₄)₂]¹²⁻を創製し、直流およびパルス磁場、高周波ESRにより磁気化学を求めた。isotropic Heisenberg ハミルトニアンによる解析結果を、β結合様式の[Cu₄(H₂O)₂(GeW₉O₃₄)₂]¹²⁻のそれと比較し、スピン間の磁氣的相互作用(J)とゼロ磁場分裂パラメーター(D)の解析に成功した。αおよびβ結合様式ともにパルス磁場下でゼロ磁場でスピン角運動量(M)、M=1↔M=-1の量子トンネルが観測され磁化曲線はヒステリシスを示した。量子ヒステリシスはCu₄菱形の長軸位置の2個のCu²⁺による決定されるS=1(D<0)基底状態由来であることが示され、β結合様式の場合、S=0基底状態の0.3K(=0.2cm⁻¹)のわずかなエネルギー差でS=1励起状態が存在するために量子ヒステリシスが観測されることが判明した。またCu₄菱形の短軸位置の2個のCu²⁺間に働く大きな反強磁性はCu-O-Cu結合角が90°から大きく外れたsp³-タイプの結合軌道のO原子を介したd_{x₂-y₂}電子スピンのsuperexchange相互作用に因ると結論された。このようにα結合様式の新規異性体ポリ酸、[Cu₄(GeW₉O₃₄)₂]¹²⁻を用いることで長年不明であったCu₄四角菱形スピンの分子磁性を初めて解明した。

(2) 六角スピンの分子磁性の解明

研究期間中に六角状の6個の磁性イオン(Cu²⁺, Mn²⁺)が2個の反磁性配位子[AsW₉O₃₃]⁹⁻や[SbW₉O₃₃]⁹⁻でサンドイッチされたD_{3d}対称の六角スピンポリ酸[(CuCl)₆(AsW₉O₃₃)₂]¹²⁻、[(MnCl)₆(SbW₉O₃₃)₂]¹²⁻を創製しこれらが強磁性となることを報告した。類似の[(CuCl)₆(SbW₉O₃₃)₂]¹²⁻、[(MnCl)₆(AsW₉O₃₃)₂]¹²⁻がそれぞれ強磁性、反強磁性となることからClMO₄ square pyramidがM-O-M結合を介して6個リング状に稜共有したこれら一連のM₆六角スピンポリ酸について直流、交流磁化率、直流、パルス磁場下での磁化曲線、高周波ESRを次いで求めた。M₆六角スピン間の磁氣的相互作用(J)を正確に見積もるため(Cu₆に対し)full-matrix diagonalizationおよび(Mn₆に対し)Kambe vector coupling method/Van Vleck's 近似を用いてスピンハミルトニアンを求めた。磁性イオンのスピン電子軌道と結合軌道電子とのpolarization mechanismの重要性を指摘し、強磁性ポリ酸で観測されるS=3、S=15基底状態のゼロ磁場分裂パラメーター(D<0)はdipole-dipole相互作用由来であることを示した。ゼーマンエネルギーが交差する磁場で観測される量子トンネルによる磁化の跳び(resonant quantum tunneling of magnetization, QTM)からこれら六角スピンポリ酸が典型的単分子磁石であることを示す一方、[(MnCl)₆(AsW₉O₃₃)₂]¹²⁻が他の3種と異なって反強磁性となるのはMn原子がMn(μ₃-O)₂Mn最小二乗平面での歪みが最も大きいこととMn-O-Mn結合角(99°)の90°からのずれが大きいためにMn-O結合軌道へのs軌道の混入してO原子p_x, p_y軌道のorthogonalityが減少することに因っていた。このように単分子磁石としての一連の新規六角スピンポリ酸を用いることで六角スピンの量子ヒステリシスの分子磁性の詳細を初めて解明した。

(3) Mo ブルーナノリングと{Mo₁₃₂}ナノボール生成機構の解明

研究期間中に[Mo₇O₂₄]⁶⁻や[Mo₈O₂₆]⁴⁻の光化学的自己集合反応によって{Mo₁₄₂}、{Mo₁₅₀La₂}、{Mo₁₂₀La₆}などの新規ナノリング構造が得られ、初期過程が時間分解ESRスペクトル解析により検討されたが自己集合で展開するナノ構造体のbuilding blockの起源は依然不明のままであった。研究期間終了後に行ったC₂-対称の新規卵殻構造の20電子還元された{Mo₉₆La₈}の光自己集合反応の研究では、C₂-対称のopen ring構造(C字構造)の20電子還元された{Mo₁₀₂}が前駆体となってさらに光化学的に60電子還元されたI_h-対称の32面体ナノボール構造の{Mo₁₃₂} Keplerateを与えることを示し、単結晶x線構造解析、ESI-MS/CSI-MS(electrospray/cryospray ionization mass spectrometry)により{Mo₁₃₂}への自己集合反応機構を解明した。これは多くの研究にもかかわらず従来不明であったbuilding blockの起源も明らかにしたものでありナノリング、ナノボールポリ酸の分子設計面での意義は大きい。MoブルーナノリングとLa³⁺などの希土類イオンとの反応により生成される28電子還元されたC_{2h}-対称の{Mo₁₃₄La₁₀}ナノ楕円リングの構造化学(La³⁺の配位構造)も解明され、La³⁺のMoブルーリングへの配位がリングを構成する{Mo₂}-linkerとの置換に優先してリングのdefect部分で起こることをisothermal titration calorimetry(ITC)、¹³⁹La-NMR分光法により明らかにした。

1. 特別推進研究の研究期間終了後、研究代表者自身の研究がどのように発展したか（続き）

(2) 論文発表、国際会議等への招待講演における発表など（研究の発展過程でなされた研究成果の発表状況を記述してください。）

A) 論文発表

(2008 年)

1. Anti-tumoral effect of polyoxomolybdates: induction of apoptotic cell death and autophagy in *in vitro* and *in vivo* models.
Ogata A, Yanagie H, Ishikawa E, Morishita Y, Mitsui S, Yamashita A, Hasumi K, Takamoto S, Yamase T, Eriguchi M, Bri. J. Cancer. 2008, **98**, 399-409.
2. 1/3 Magnetization Anomaly in Triangular Spin Prism.
Ohshima Y, Nojiri H, Fukaya K, Yamase T, J. Phys. Soc. Jpn. 2008, **77**, 044706-1- 044706-6.
3. Photoreductive Self-assembly of $[\text{Mo}^{\text{VI}}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ to Anti-tumoral, $[\text{H}_2\text{Mo}^{\text{V}}_{12}\text{O}_{28}(\text{OH})_{12}(\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_3)_4]^{6-}$ in Aqueous Media., Yamase T, Ishikawa E, Bull. Chem. Soc. Jpn. 2008, **81**, 983-991.

(2009 年)

4. Structure and Magnetism of $[n\text{-BuNH}_3]_{12}[\text{Cu}_4(\text{GeW}_9\text{O}_{34})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ Sandwiching a Rhomb-like Cu_4^{8+} Tetragon through α -Keggin Linkage.
Yamase T, Abe H, Ishikawa E, Nojiri H, Ohshima Y, Inorg. Chem. 2009, **48**, 138-148.
5. Inorganic-Organic Hybrid Layered Crystal Composed of Polyoxomolybdates and Surfactant with π -Electrons.
Itoh T, Yamase T, Chem. Lett. 2009, **38**, 370-371.
6. Low temperature heat capacity of triangle antiferromagnetic molecular clusters $\text{K}_{12}[(\text{VO})_3(\text{SbW}_9\text{O}_{33})_2] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ and $\text{K}_{12}[(\text{VO})_3(\text{BiW}_9\text{O}_{33})_2] \cdot 29\text{H}_2\text{O}$.
Kohama Y, Kawajiri H, Atake T, Fukaya K, Yamase T, J. Solid State Chem. 2009, **182**, 1468-1472.
7. Polyoxometalates as effective inhibitors for sialyl- and sulfotransferases.
Seko A, Yamase T, Yamashita K, J. Inorg. Biochem. 2009, **103**, 1061-1066.
8. Inelastic Neutron Scattering Study on Anisotropic-Exchange and Dzyaloshinsky-Moriya Interaction in the $S=1/2$ triangular spin.
Iida K, Ishikawa H, Yamase T, Sato T, J. Phys. Soc. Jpn. 2009, **78**, 114709-1-114709-5.
9. Investigation of Reaction Intermediates Involved in Photochemical Formation of Mo-blue Ring by Electrospray Ionization Mass Spectrometry On-lined with Capillary Electrophoresis.
Itoh T, Yamase T, Eur. J. Inorg. Chem. 2009, 5205-5210.
10. Luminescence properties and excitation process of a near-infrared to visible up-conversion color-tunable phosphor.
Naruke H, Mori T, Yamase T, Optical Materials. 2009, **31**, 1483-1487.
11. Chapter 243: Luminescence of Polyoxometallolanthanoates and Photochemical Nano-ring Formation. T. Yamase, Handbook of the Physics and Chemistry of Rare Earths. K.A. Gschneidner, Jr., J.-C.G. Bünzli, and V.K. Pecharsky (Eds.), Elsevier B. V. 2009, Vol. 39, 297-356.

(2010 年)

12. Dual-Emissive Photoluminescent Langmuir-Blodgett Films of Decatungstoeuropate and an Amphiphilic Iridium Complex.
Clemente-León M, Coronado E, López-Munoz A, Repetto S, Ito T, Konya T, Yamase T, Constable E. C, Housecroft C. H, Doyle K, Graber S, Langmuir. 2010, **26**, 1316-1324.
13. Monitoring of Photochemical Self-assembly of $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ to $\{\text{Mo}_{142}\}$ -blue nano-ring by Using Mo K-edge XAFS.
Mitani Y, Ishikawa E, Izumi Y, Yamase T, Chem. Lett. 2010, **39**, 132-133.

- 14 Coordination of {Mo₁₄₂} Ring to La³⁺ Provides Elliptical {Mo₁₃₄La₁₀} Ring with a Variety of Coordination Modes. Ishikawa E, Yano Y, Yamase T, Materials. 2010, **3**, 64-75,.
- 15 Controllable Layered Structures in Polyoxomolbdate-Surfactant Hybrid Crystals. Ito T, Yamase T, Materials. 2010, **3**, 158-164.
- 16 Solid-State Magic –Angle-Spinning ⁹⁵Mo NMR of Mixed-Valence Polyoxomolybdate(V,VI). Iijima T, Yamase T, Tansho M, Shimizu T, Nishijima K, Chem. Phys. Lett. 2010, **487**, 232-236.
- 17 {Mo₉₆La₈} Eggshell Ring and Self-Assembly to {Mo₁₃₂} Keplerate through Mo-blue Intermediate, Involved in UV-Photolysis of [Mo₇O₂₄]⁶⁻/Carboxylic Acid System at pH 4. Yamase T, Kumagai S, Prokop P, Ishikawa E, Tomsa A-R, Inorg. Chem. 2010, **49**, 9426-9437.

(2012 年)

- 18 Molecular Magnetism of M₆-Hexagon Ring in D_{3d}-Symmetric [(MCl)₆(XW₉O₃₃)₂]¹²⁻ (M=Cu^{II} and Mn^{II}, X= Sb^{III} and As^{III}). Yamase T, Ishikawa H, Abe H, Fukaya K, Nojiri H, Takeuchi H, Inorg. Chem. 2012, **51**, 4605-4619.

(2013 年)

- 19 Catalytic Hydrolysis of Adenocine Triphosphate (ATP) by Anti-tumoral ε -Keggin Core Compound, [H₂Mo^V₁₂O₂₈(OH)₁₂(Mo^{VI}O₃)₄]⁶⁻, at pH Levels of 5 and 7.5. Ishikawa E, Yamase T, Eur. J. Inorg. Chem. 2013, 1917-1925.
- 20 Polyoxometalates Active against Tumors, Viruses, and Bacteria. Yamase T, Biomedical inorganic polymers: Bioactivity and applications of natural and synthetic polymeric inorganic molecules, in Series: Progress in Molecular and Subcellular Biology. W.E.G. Müller and H.C. Schröder (Eds.), Springer. 2013, in press.

B) 国際会議等への招待講演

- 1 Mo-Blues Involved in Photoreductive Self-assembly of [Mo₇O₂₄]⁶⁻ to {Mo₁₃₂} Mo-Brown. Yamase T, International Polyoxometalate Symposium. Jacobs University, Bremen, Germany, July 28-August 1, (2009)
- 2 Two-electron Reduced Species, β-[PMo₁₂O₄₀]⁵⁻ and [W₁₀O₃₂]⁶⁻, Which are Involved in UV-Photolyses of [M₇O₂₄]⁶⁻ (M= Mo and W) Yamase T, 6th Pacificchem 2010 Polyoxometalate Symposium. Hawaii, US (2010)

1. 特別推進研究の研究期間終了後、研究代表者自身の研究がどのように発展したか（続き）

(3) 研究費の取得状況（研究代表者として取得したもののみ）

なし（研究期間の終了時が定年退職であったことと要介護の母親の様子見など個人的事情で実家との二重生活が退職後も3年間続いたため応募せず）。

(4) 特別推進研究の研究成果を背景に生み出された新たな発見・知見

(1) Dzyaloshinsky-Moriya 相互作用を示す三角スピノリ酸に続いて、菱型、六角リングスピノを磁気的にシールドしたポリ酸を創製しこれらが量子ヒステリシスを示す新規分子磁性体であることを明らかにした。1/2 スピンの Cu^{2+} からなる菱型、六角スピノリングについてスピノハミルトニアンの記事と解析にも成功し、磁気的相互作用 (J) は point-dipole 近似による polarization mechanism を用いてスピノ原子軌道間の相互作用が定量的に説明できるとし、量子ヒステリシスを与えるゼロ磁場分裂のパラメーター (D) の起源はスピノ原子軌道の dipole-dipole 相互作用に因っていて、三角スピノの場合とは異なり、Dzyaloshinsky-Moriya 相互作用の寄与は小さいこと明らかにした。これまで数多くの単分子磁石が見出されたにもかかわらず必ずしも J および D 値が符号を含めて分子構造と関連づけて分子論的に理解できた例は極めて少なく、理論的解明の途上にある分子磁性の基礎的理解のためのモデル物質としてポリ酸の重要性が本研究により強く認識されることとなった。

(2) 自己集合化反応によって生成されるポリ酸の生成メカニズムが直径 2.6 nm のナノボール構造や 3-4 nm のナノリング構造について光化学反応を用いることで初めて明らかにされた。これは通常の自己集合化反応では反応を途中で止めて中間体の知見を得ることが困難であるのに対し光化学反応では光照射をコントロールすることで逐次的に追跡できることを利用したもので従来代表者が得意としてきた分野であった。特に Mo ナノボール構造が（リングが閉じていない不完全な）オープンナノリング構造から生成されることを明示したことは大変重要である。また光化学自己集合反応を用いて Mo ナノリング構造の生成メカニズムの解明に成功すると同時に数多くの新規な（チューブ、鎖、卵、楕円）ナノリング構造を発見した。

(3) 研究期間中には遷移金属イオンの代わりに希土類イオンを用いたポリ酸も量子ヒステリシス分子磁性体となることを見出したが、ハミルトニアンに f 電子の軌道量子数（ユニットあたり 1 ボーア磁子に相当）が磁気モーメントに加わるため複雑となり量子力学的解析に残念ながらまだ成功していない。この方面は他の無機錯体化学研究者らによっても近年数多くの希土類錯体の特異な磁気的性質が報告されているがまだ定量的理解に成功していない。また代表者の希土類ポリ酸の合成とルミネッセンス、エネルギー移動に関して得られた成果の総説が研究期間終了後の 2009 年に出版された：Chapter 243: “Luminescence of Polyoxometallolanthanoates and Photochemical Nano-ring Formation”. T. Yamase, Handbook of the Physics and Chemistry of Rare Earths. K.A. Gschneidner, Jr., J.-C.G. Bünzli, and V.K. Pecharsky (Eds.), Elsevier B. V. 2009, Vol. 39, 297-356。

(4) ナノリング構造の $\{\text{Mo}_{154}\}$ が ccp パッキングで化学結合した集合体 $\{\text{Mo}_{154}\text{ccp}\}$ も創製し、このリング集合体クラスターが可視-近赤外光の広い範囲で光伝導体となることを発見し、伝導メカニズムを調べると同時に近赤外光スイッチング素子への応用を展開しつつある。また生物活性を示す無機クラスターとしてのポリ酸の重要性について代表者の研究成果の総説も Springer 社から出版される予定である。：“Polyoxometalates Active against Tumors, Viruses, and Bacteria”. T. Yamase, Biomedical inorganic polymers: Bioactivity and applications of natural and synthetic polymeric inorganic molecules, in Series: Progress in Molecular and Subcellular Biology. W.E.G. Müller and H.C. Schröder (Eds.), Springer. 2013, in press. これに関連して上記論文発表にも記載されているように新規抗腫瘍剤として期待される ϵ -Keggin 構造の $[\text{H}_2\text{Mo}^{\text{V}}_{12}\text{O}_{28}(\text{OH})_{12}(\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_3)_4]^{6-}$ が良好な ATP 加水分解反応の触媒であって $^{31}\text{P-NMR}$, ESI-MS, ITC 分光法によりその詳細を最近（2013 年）報告した。

2. 特別推進研究の研究成果が他の研究者により活用された状況

特別推進研究の研究成果が他の研究者に活用された状況について、次の(1)、(2)の項目ごとに具体的かつ明確に記述してください。

(1) 学界への貢献の状況 (学術研究へのインパクト及び関連領域のその後の動向、関連領域への関わり等)

(1) 代表者は2004年に $s=1/2$ の VO^{2+} が3個から成る三角スピン ($\text{V}\cdots\text{V}$ 距離 5.4 Å) が2個の反磁性配位子、 $[\text{SbW}_9\text{O}_{33}]^{9-}$ によってサンドイッチされた (磁氣的に遮蔽された) 構造のポリ酸 $[(\text{VO})_3(\text{SbW}_9\text{O}_{33})_2]^{12-}$ を創製し、このイオンが低温下の高磁場パルスの下でスピンプラストレーション系特有の $S=1/2 \leftrightarrow S=3/2$ の磁化の跳びと Dzyaloshinsky-Moriya 相互作用特有の量子ヒステリシスを示すことを発見した。これは当時15個の VO^{2+} を含む V_{15} クラスタと呼ばれる二個の反強磁性 V_6 六角リングによってサンドイッチされた V_3 三角リング構造のポリ酸、 $\text{K}_6[\text{V}_{15}\text{As}_6\text{O}_{42}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、の奇妙な磁性が中心の V_3 リング内の Dzyaloshinsky-Moriya 相互作用によるものとして説明されていたが 2^{15} となる大きな Hilbert 空間のため理論的解析が困難であったの 비해、代表者が発見した $[(\text{VO})_3(\text{SbW}_9\text{O}_{33})_2]^{12-}$ は 2^3 の Hilbert 空間で記述されるため理論的解析も容易となった。その後 Korz および Nojiri らのグループによって同一構造の $\text{Na}_{12}[\{\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})\}_3(\text{AsW}_9\text{O}_{33})_2] \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ の単結晶を用いてさらに詳細に調べられ Dzyaloshinsky-Moriya 相互作用の分子論的理解がさらに進んだ (*Phys. Rev. Lett.*, **2006**, *96*, 107202)。このように代表者の発見した三角スピンポリ酸は分子磁性に Dzyaloshinsky-Moriya 相互作用が関与するモデル物質としての地位を確立した。

(2) Keggin 結合様式が α 様式の新規菱形スピンポリ酸、 $[\text{n-BuNH}_3]_{12}[\text{Cu}_4(\text{GeW}_9\text{O}_{34})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ を創製し、この磁性を既知の β 結合様式の $[\text{Cu}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{GeW}_9\text{O}_{34})_2]^{12-}$ のそれ (長く不明のままであった) と比較することで Cu_4 菱形スピンの分子磁性を初めて明らかにした。すなわちゼロ磁場下での基底状態は α 結合様式では $S=1$ 、 β 結合様式では $S=0$ と異なっているが後者の場合 $0.3 \text{ K} (=0.2 \text{ cm}^{-1})$ のわずかなエネルギー差で $S=1$ 励起状態が存在するため、 α 結合および β 結合様式ともにゼロ磁場下ではスピン角運動量 (M)、 $M=1 \leftrightarrow M=-1$ 量子トンネルが観測された。 $S=1$ は Cu_4 菱形の長軸位置の2個の Cu^{2+} 由来であることも判明した。また短軸位置の2個の Cu^{2+} 間の大きな反強磁性 ($J = -70 \sim -100 \text{ cm}^{-1}$) は $d_{x^2-y^2}$ 電子スピンの point-dipole 近似による polarization mechanism で説明できた。菱形スピンの量子ヒステリシスの磁気構造化学の全貌を知るため α と β の二つの混合した結合様式の新規 Co_4 菱形スピンポリ酸、 $[\text{n-BuNH}_3]_9\text{H}[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ も合成、磁気特性をすでに求めていて、これまで得られた知見を基礎にこの量子ヒステリシスの解明を現在進めている。

(3) リング状の6個の磁性イオン (Cu^{2+} , Mn^{2+}) が2個の反磁性配位子 $[\text{AsW}_9\text{O}_{33}]^{9-}$ や $[\text{SbW}_9\text{O}_{33}]^{9-}$ でサンドイッチされた D_{3d} 対称 (ClMO_4 square pyramid が M-O-M 結合を介して6個リング状に稜共有) の M_6 六角スピンポリ酸、 $[(\text{MCl})_6(\text{XW}_9\text{O}_{33})_2]^{12-}$ ($\text{M}=\text{Cu}^{2+}$; Mn^{2+} , $\text{X}=\text{Sb}^{3+}$; As^{3+}) を創製し、 M_6 六角スピン間の磁氣的相互作用 (J) をより正確に見積もるため (Cu_6 に対し) full-matrix diagonalization および (Mn_6 に対し) Kambe vector coupling method/Van Vleck's 近似によってスピンハミルトニアンを求めた。M および X の変化による J およびゼロ磁場分裂パラメーター (D) 値の変化に対する magnetostructural correlation は磁性イオンのスピン電子軌道の point-dipole 近似による polarization mechanism によって半定量的に説明でき、量子ヒステリシスを与える $D (<0)$ は dipole-dipole 相互作用由来であって三角スピンの場合とは異なり Dzyaloshinsky-Moriya 相互作用の寄与は小さいことを明らかにした。これまで数多くの単分子磁石が見出されたにもかかわらず必ずしも J および D 値を分子構造と関連させて分子論的に理解できた例は極めて少なく、理論的解明の途上にある分子磁性の基礎的理解のためのモデル物質として D_{3d} M_6 六角スピンポリ酸を提供できたことは意義深い。例えば Gatteschi らは強磁性の Cu_6 六角スピンとして $[(\text{PhSiO}_2)_6\text{Cu}_6(\text{O}_2\text{SiPh})_6] \cdot 6\text{EtOH}$ を最初に報告したが、低磁場に観測される x バンドの ESR シグナルを $g\mu_B B \approx |D|$ の多重遷移によるとして $D (=+0.3 \text{ cm}^{-1}) > 0$ と誤った (*Inorg. Chem.*, **1996**, *35*, 4427) ? ため本研究で見出された量子トンネルや高周波 ESR シグナルの説明が困難であった。また V_{15} クラスタの Dzyaloshinsky-Moriya 相互作用の研究を続けてきた Tsukerblat らは Cu_6 六角スピンにおいてもこの効果を過大に見積もった理論式をそのまま代表者のデータに fitting させて Dzyaloshinsky-Moriya 相互作用が支配的とする誤った結論 (*Inorg. Chem.*, **2007**, *46*, 8851) を報告していた。

(4) C_2 -対称の open ring 構造 (C 字構造) の20電子還元された $\{\text{Mo}_{102}\}$ が60電子還元された I_h -対称の32面体ナノボール構造の $\{\text{Mo}_{132}\}$ Keplerate の前駆体となって $\{\text{Mo}_7\}$ から $\{\text{Mo}_{132}\}$ への変換が光化学的に起こることを発見し自己集合反応機構を解明した。これら Mo のナノリング、ナノボールの生成は Müller によって展開され、building block library と称する pentagonal $\{\text{Mo}\}\text{Mo}_5$, $\{\text{Mo}_2\}$, $\{\text{Mo}_1\}$ などの building block が仮定され、特に $\{\text{Mo}_{132}\}$ の生成には五角形状の $\{\text{Mo}\}\text{Mo}_5$ に5個の $\{\text{Mo}^V\}$ が付いた $\{\text{Mo}_{11}\}$ ($=\{\text{Mo}\}\text{Mo}_5\text{Mo}^V_5$) の重要性が指摘されていたが生成の起源や自己集合機構の詳細は不明であった (例えば *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, *39*, 1614; *Chem.-Eur. J.*, **2009**, *15*, 1844)。本研究は光化学反応を用いることで逐次反応を制御し自己集合反応中の building block 生成の起源を明らかにしたもので本来代表者が最も得意としてきた分野である。さらには $\{\text{Mo}_{11}\}$ に配位した carboxylate などの配位子間の疎水性相互作用が $\{\text{Mo}_{132}\}$ Keplerate ナノボールの曲率半径を決定することも示し、これまでの代表者らの研究結果と合わせて本研究はナノリング、ナノボールポリ酸の分子設計する上での milestone となっている。

V_{15} や最初の Mo ナノリング ($\{\text{Mo}_{154}\}$, $\{\text{Mo}_{176}\}$ など) の発見者である Müller (Bielefeld Univ.) とは量子ヒステリシスおよび光化学的自己集合の両分野において現在も情報交換を継続し、現在も良きライバルとして互いに切磋琢磨している。

2. 特別推進研究の研究成果が他の研究者により活用された状況（続き）

(2) 論文引用状況（上位10報程度を記述してください。）

【研究期間中に発表した論文】

No	論文名	日本語による簡潔な内容紹介	引用数
1	Ferromagnetic Exchange Interactions for Cu_6^{12+} - and Mn_6^{12+} -Hexagons Sandwiched by Two B- α [XW_9O_{33}] $^{9-}$ ($\text{X}=\text{As}^{\text{III}}$ and Sb^{III}) Ligands in D_{3d} -Symmetric Polyoxotungstates. T. Yamase, K. Fukaya, H. Nojiri, and Y. Ohshima, <i>Inorg. Chem.</i> , 45 , 7698-7704 (2006).	新規構造の D_{3d} 対称六角スピノポリ酸 $[(\text{CuCl})_6(\text{AsW}_9\text{O}_{33})_2]^{12-}$ 、 $[(\text{MnCl})_6(\text{SbW}_9\text{O}_{33})_2]^{12-}$ を発見し構造化学を明らかにすると同時に強い強磁性を発見した。	87
2	Anti-tumor, Antiviral, and Antibacterial Activities of Polyoxometalates for Realizing an Inorganic Drug. T. Yamase, <i>J. Mater. Chem.</i> , 15 , 4773-4782 (2005).	抗腫瘍、抗ウイルス、抗バクテリア活性を示すポリ酸の無機医薬への応用に関する代表者のこれまでの研究結果をまとめた。	69
3	Regular Two-Dimensional Molecular Array of Photoluminescent Anderson-type Polyoxometalate Constructed by Langmuir-Blodgett Technique. T. Itoh, H. Yashiro, T. Yamase, <i>Langmuir</i> , 22 , 2806-2810 (2006).	Anderson 構造のポリ酸の Langmuir-Blodgett 膜を作成し二次元構造とホトルミネッセンス特性を解析した。	39
4	Anticancer activity of polyoxomolybdate. H. Yanagie, A. Ogata, S. Mitsui, T. Hisa, T. Yamase, M. Eriguchi, <i>Biomedicine & Pharmacology</i> , 60 , 349-352 (2006).	ポリモリブデン酸イオンが難治性の MKN-45 ヒト胃癌および AsPC-1 ヒト膵臓がんに対して有効なのはアポトーシスによっていることを示した。	35
5	Structure of double Keggin-Ti/W-mixed polyanion, $[(\text{A}-\beta\text{-GeTi}_3\text{W}_9\text{O}_{37})_2\text{O}_3]^{14-}$ and multielectron-transfer-based photocatalytic H_2 -generation. T. Yamase, X. Cao, S. Yazaki, <i>J. Mol. Catal., A</i> , 262 , 119-127 (2007).	新規構造の D_{3h} 対称の $[(\text{A}-\beta\text{-GeTi}_3\text{W}_9\text{O}_{37})_2\text{O}_3]^{14-}$ ポリ酸を発見し光触媒の水素発生は Ti-O-Ti サイトでの二電子酸化還元反応によっていることを明らかにした	25
6	V-shaped Polyoxotungstoarsenates Incorporating a Prism-like Hexa Transition-Metals Center: $[\text{M}_6(\text{H}_2\text{O})_2(\text{AsW}_9\text{O}_{34})_2(\text{AsW}_6\text{O}_{26})]^{17-}$ ($\text{M}^{2+}=\text{Mn}^{2+}$, Co^{2+} , Zn^{2+}). K. Fukaya T. Yamase, <i>Bull. Chem. Soc. Jpn.</i> , 80 , 178-182 (2007).	スピンプリズムを形成する V 字構造の $[\text{M}_6(\text{H}_2\text{O})_2(\text{AsW}_9\text{O}_{34})_2(\text{AsW}_6\text{O}_{26})]^{17-}$ ($\text{M}=\text{Mn}^{2+}$, Co^{2+}) を創製し構造化学と電気化学を明らかにした。	19
7	Langmuir-Blodgett Films of a Mo-blue Nanoring $[\text{Mo}_{142}\text{O}_{429}\text{H}_{10}(\text{H}_2\text{O})_{49}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_5(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2)]^{30-}$ (Mo_{142}) by the Semiamphiphilic Method. M. Clemente-León, T. Itoh, E. Coronado, T. Yamase, <i>Langmuir</i> , 23 , 4042-4047 (2007).	$\{\text{Mo}_{142}\}$ ナノリングポリ酸の Langmuir-Blodgett 膜を創製し表面構造と電気化学特性を解析した。	16
8	Two-Dimensional Array of Polyoxomolybdate Nanoball Constructed by Langmuir-Blodgett Semiamphiphilic Method. M. Clemente-León, T. Itoh, H. Yashiro, T. Yamase, <i>Chem. Mater.</i> , 19 , 2589-2594 (2007).	$\{\text{Mo}_{132}\}$ ナノボールポリ酸の Langmuir-Blodgett 膜を創製し表面構造と電気化学特性を解析した。	15
9	Photoreductive Self-assembly from $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ to Carboxylates-Coordinated $\{\text{Mo}_{142}\}$ Mo-Blue Nano-ring in the Presence of Carboxylic Acids. T. Yamase, Y. Yano, E. Ishikawa, <i>Langmuir</i> , 21 , 7823-7832 (2005).	$[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ から $\{\text{Mo}_{142}\}$ ナノリングポリ酸への光化学的自己集合反応のメカニズムを $\{\text{Mo}_{142}\}$ の構造化学、時間分解 ESR 分光法によって解明した。	15
10	Photoinduced Self-Assembly to Lanthanide-Containing Molybdenum-Blue Superclusters and Molecular Design. T. Yamase, E. Ishikawa, Y. Abe, Y. Yano, <i>J. Alloys & Compounds</i> , 404 , 693-700 (2006).	ナノリングポリ酸へ希土類イオンを導入することで楕円、おにぎり状にリング構造を光化学的に制御できることを発見した。	11

【研究期間終了後に発表した論文】

No	論文名	日本語による簡潔な内容紹介	引用数
1	Anti-tumoral effect of polyoxomolybdates: induction of apoptotic cell death and autophagy in <i>in vitro</i> and <i>in vivo</i> models. A. Ogata, H. Yanagie, E. Ishikawa, Y. Morishita, S. Mitsui, A. Yamashita, K. Hasumi, S. Takamoto, T. Yamase, M. Eriguchi, <i>Bri. J. Cancer</i> , 98 , 399-409 (2008).	AsPC-1 ヒト膵臓がんに対し有望な抗腫瘍剤としての $[\text{H}_2\text{Mo}^{\text{V}}_{12}\text{O}_{28}(\text{OH})_{12}(\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_3)_4]^{6-}$ を <i>in vitro</i> 、 <i>in vivo</i> 両モードの実験で明らかにし、アポトーシスおよびオートファジーの両効果による抗腫瘍作用が明示された。	30
2	Structure and Magnetism of $[\text{n-BuNH}_3]_{12}[\text{Cu}_4(\text{GeW}_9\text{O}_{34})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ Sandwiching a Rhomb-like Cu_4^{8+} Tetragon through α -Keggin Linkage. T. Yamase, H. Abe, E. Ishikawa, H. Nojiri, Y. Ohshima, <i>Inorg. Chem.</i> , 48 , 138-148 (2009).	新規構造の C_{2h} 対称菱形スピルポリ酸 $[\text{Cu}_4(\text{GeW}_9\text{O}_{34})_2]^{12-}$ を発見しその構造化学と分子磁性を $[\text{Cu}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{GeW}_9\text{O}_{34})_2]^{12-}$ 異性体と比較し、従来不明のままであった M_4 菱形スピルの量子ヒステレシスを解明した。	17
3	Photoreductive Self-assembly of $[\text{Mo}^{\text{VI}}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ to Anti-tumoral, $[\text{H}_2\text{Mo}^{\text{V}}_{12}\text{O}_{28}(\text{OH})_{12}(\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_3)_4]^{6-}$ in Aqueous Media. T. Yamase, E. Ishikawa, <i>Bull. Chem. Soc. Jpn.</i> , 81 , 983-991 (2008).	$[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ から $[\text{H}_2\text{Mo}^{\text{V}}_{12}\text{O}_{28}(\text{OH})_{12}(\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_3)_4]^{6-}$ への光化学的自己集合反応のメカニズムを構造化学、電気化学、ESI-MS を求めることで解明した。	11
4	Chapter 243: Luminescence of Polyoxometallolanthanoates and Photochemical Nano-ring Formation. T. Yamase, <i>Handbook of the Physics and Chemistry of Rare Earths.</i> , K.A. Gschneidner, Jr., J.-C.G. Bünzli, and V.K. Pecharsky (Eds.), Elsevier B. V. Vol. 39, 297-356 (2009).	希土類イオンを含むポリ酸の構造化学、ホトルミネッセンスおよび光化学自己集合反応に関する代表者の研究結果をまとめた。	10
5	Investigation of Reaction Intermediates Involved in Photochemical Formation of Mo-blue Ring by Electrospray Ionization Mass Spectrometry On-lined with Capillary Electrophoresis. T. Itoh, T. Yamase, <i>Eur. J. Inorg. Chem.</i> , 5205-5210. (2009).	$\{\text{Mo}_{142}\}$ ナノリングポリ酸の光化学的自己集合生成反応が ESI-, CSI-, CE-MS 分光法によって調べられ、反応中間体として $\{\text{Mo}_{37}\} \sim \{\text{Mo}_{42}\}$ が同定された。	9
6	Dual-Emissive Photoluminescent Langmuir-Blodgett Films of Decatungstoeuropate and an Amphiphilic Iridium Complex. M. Clemente-León, E. Coronado, A. López-Munoz, S. Repetto, T. Ito, T. Konya, T. Yamase, E. C. Constable, C. H. Housecroft, K. Doyle, S. Graber, <i>Langmuir</i> , 26 , 1316-1324 (2010).	$[\text{EuW}_{10}\text{O}_{36}]^9$ と両親媒性 $\text{Ir}(\text{bpy})_3$ 錯体との二成分からなる Langmuir-Blodgett 膜を作成し表面構造と発光特性を解析した。 Dimethyldioctadecylammonium bromide (DODA) により二成分の発光強度が制御できることを見出した。	7
7	$\{\text{Mo}_9\text{La}_8\}$ Eggshell Ring and Self-Assembly to $\{\text{Mo}_{132}\}$ Keplerate through Mo-blue Intermediate, Involved in UV-Photolysis of $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ /Carboxylic Acid System at pH 4. T. Yamase, S. Kumagai, P. Prokop, E. Ishikawa, A.-R. Tomsa, <i>Inorg. Chem.</i> , 49 , 9426-9437, (2010)	$\{\text{Mo}_{132}\}$ ナノボールポリ酸の生成が open ring 構造 (C 字構造) の $\{\text{Mo}_{102}\}$ を前駆体として光化学的起こることを発見した。前駆体と La^{3+} との反応により新規卵殻構造の $\{\text{Mo}_9\text{La}_8\}$ も見出し、自己集合メカニズムの詳細を明らかにした。	6
8	Solid-State Magic -Angle-Spinning ^{95}Mo NMR of Mixed-Valence Polyoxomolybdate (V,VI). T. Iijima, T. Yamase, M. Tansho, T. Shimizu, K. Nishijima, <i>Chem. Phys. Lett.</i> , 487 , 232-236 (2010).	$[\text{H}_2\text{Mo}^{\text{V}}_{12}\text{O}_{28}(\text{OH})_{12}(\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_3)_4]^{6-}$ および $[\text{Mo}^{\text{VI}}_6\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}_{23}]^{10-}$ の分子中の d^1 電子の〈非〉局在化度が固体 ^{95}Mo NMR 分光法によって調べ、paramagnetic deshielding による Mo^{V} 、 Mo^{VI} 原子の大きな chemical shift を指摘した。	4
9	Molecular Magnetism of M_6 -Hexagon Ring in D_{3d} -Symmetric $[(\text{MCl})_6(\text{XW}_9\text{O}_{33})_2]^{12-}$ ($\text{M}=\text{Cu}^{\text{II}}$ and Mn^{II} , $\text{X}=\text{Sb}^{\text{III}}$ and As^{III}). T. Yamase, H. Ishikawa, H. Abe, K. Fukaya, H. Nojiri, H. Takeuchi, <i>Inorg. Chem.</i> , 51 , 4606-4619, (2012).	D_{3d} 対称の M_6 六角スピルポリ酸、 $[(\text{MCl})_6(\text{XW}_9\text{O}_{33})_2]^{12-}$ ($\text{M}=\text{Cu}^{2+}$; Mn^{2+} , $\text{X}=\text{Sb}^{3+}$; As^{3+}) についてスピルハミルトニアンの記述と解析に成功し、磁気的相互作用 (J) を定量的に解析、量子ヒステレシスを与えるゼロ磁場分裂パラメーター (D) の起源も明らかにした。	2
10	Monitoring of Photochemical Self-assembly of $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ to $\{\text{Mo}_{142}\}$ -blue nano-ring by Using Mo K-edge XAFS. Y. Mitani, K. Oka, Y. Shibata, K. Konishi, D. Obaid, E. Ishikawa, Y. Izumi, T. Yamase, <i>Chem. Lett.</i> , 39 , 132-133 (2010).	MoK-edge XAFS スペクトロメトリーを用いて $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ から $\{\text{Mo}_{142}\}$ ナノリングポリ酸への光化学的自己集合反応を調べられ、building block として $\{\text{Mo}_{20}\}$ や $\{\text{Mo}_{21}\}$ の生成が強く支持された。	1

3. その他、効果・効用等の評価に関する情報

次の(1)、(2)の項目ごとに、該当する内容について具体的かつ明確に記述してください。

(1) 研究成果の社会への還元状況（社会への還元の程度、内容、実用化の有無は問いません。）

代表者は本研究で新規分子磁性体としてのポリ酸の開発とこれらをモデル物質とした三角、四角菱形、六角スピンのそれぞれの量子ヒステリシス分子磁性を実験的、理論的に解明したことに加えて、従来は偶然の産物で得られていたポリ酸を分子設計するために自己集合化メカニズムの解明を行った。それ故、研究内容は基礎的であって3年間の研究期間内でポリ酸をベースとした分子磁石の実用化を目指すには短期間であり実用化への道筋はついていない。しかしながらナノリング、ナノチューブ、ナノチェーン、ナノクラウンなどさまざまな形状をとるポリ酸の自己集合化のメカニズムも明確にされてきたことから今後、ポリ酸をベースとした電子素子、非線形光学材料、光触媒、発光素子、分子磁石など分子機械あるいは分子素子の構築を試みることは産業と社会の方向性として望ましく代表者もさらにこの方面で努力する所存である。

また本研究プロジェクト期間(2005年4月－2008年3月)と一部重複して代表者は戦略的創造研究推進事業(CREST)研究領域「医療に向けた化学・生物系分子を利用したバイオ素子・システムの創製」の研究課題「ナノクラスターポリ酸を用いた分子機械の構築」(2001年12－2007年3月)を行い、ポリ酸の生物活性を見出す一方でポリ酸を基盤とした無機医薬の実現に向けた研究も合わせて進めた。医薬として実用化されるには治験が必須であるが残念ながらこれらの研究期間内でそれまで至らなかったが代表者が開発したポリ酸が抗菌、抗ウイルス用タオルに応用された。これは代表者がアドバイザーとして関わって、東京工業大学と慶應義塾大学とが共同で設立した大学発ベンチャー企業「パイオニアスピリット」と、レンタルおしぼり大手の藤波タオルサービスを通じて、開発、レンタル、販売が行われている(2012年2月16日、日刊工業新聞)。

3. その他、効果・効用等の評価に関する情報（続き）**(2) 研究計画に関与した若手研究者の成長の状況（助教やポストク等の研究終了後の動向を記述してください。）**

研究計画に関与した若手研究者としては、当時、准教授、助教の２名が所属していた。

代表者の定年退職と同時に本研究も終了した。その後はそのまま東京工業大学資源化学研究所のほか、中部大学工学部准教授、東海大学理学部講師となり、たとえば以下に示すようにそれぞれ代表者として科学研究費を獲得し研究、教育活動を続けている。

挑戦的萌芽研究 研究課題番号 24655189 研究期間 2012年4月—2015年3月
“ドーパント前駆体の分子デザインによるアップコンバージョン発光の超高輝度化”

基盤研究C 研究課題番号 24550086 研究期間 2012年4月—2015年3月
“プロトン伝導性固体電解質として機能する新規ポリ酸イオンの分子設計”

若手研究(B) 研究課題番号 23750246 研究期間 2011年4月—2014年3月
“無機-有機ハイブリッド層状結晶による次世代型リチウムイオン伝導体の創製”