

平成 21 年 3 月 31 日現在

研究種目：基盤研究（A）

研究期間：2006～2009

課題番号：18205017

研究課題名（和文）メゾスコピック領域の集積型金属錯体の合成と動的機能の開拓

研究課題名（英文）Synthesis of Coordination Complexes with Mesoscopic Size and Control of their Magnetic Properties

研究代表者

佐藤 治 (SATO OSAMU)

九州大学・先導物質化学研究所・教授

研究者番号：80270693

研究分野：光化学

科研費の分科・細目：基礎化学・無機化学

キーワード：ナノ、金属錯体、メゾスコピック、クラスター、光

## 1. 研究計画の概要

分子集合体の化学に関する研究が盛んに行なわれ、多くの研究成果が報告されている。金属錯体の分野においても集積型金属錯体に関する研究が最近大きく進展している。しかし、単核錯体と集積型金属錯体の中間領域における物質の科学、特に動的機能を持つ材料の科学は必ずしも十分に進展しているとはいえない。そこで、本研究では Wheel 構造、グリッド構造、一次元構造を有する金属錯体クラスターの開発、特異な単一分子機能の発現（単分子磁石 etc.）、動的機能を有する金属錯体クラスターの開発を目指し研究を行なう。ナノスケールで記録が可能なダイナミック金属錯体ナノ物質の開発を行なうことにより分子素子開発の基礎を築くことができる。

## 2. 研究の進捗状況

(1) 鉄-マンガン多核錯体を基盤材料として、外場応答性や単分子磁石の特性を持つ新物質の開発を試みた。特に bpmb、salen の誘導体を数種類合成し、車輪型構造を有する新規ナノクラスターの開発を試みた。構築素子として利用した分子は、 $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{bpmb})(\text{CN})_2]_6$ 、 $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{bpClb})(\text{CN})_2]_6$ 、 $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{bpdmb})(\text{CN})_2]_6$ 、 $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{bpmb})(\text{CN})_2]_6$  である。錯体は  $[\text{Mn}(\text{salen})]\text{ClO}_4$  (in MeOH:MeCN=1:1) と上記  $[\text{Fe}(\text{bpdmb})(\text{CN})_2]$  誘導体 (in MeOH:H<sub>2</sub>O = 4:1) を混合することにより合成した。得られた物質は、 $[\text{Mn}(\text{salen})]_6[\text{Fe}(\text{bpmb})(\text{CN})_2]_6 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (1)、 $[\text{Mn}(\text{salen})]_6[\text{Fe}(\text{bpClb})(\text{CN})_2]_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$  (2)、 $[\text{Mn}(\text{salen})]_6[\text{Fe}(\text{bpdmb})(\text{CN})_2]_6 \cdot 10\text{H}_2\text{O} \cdot 5\text{CH}_3\text{OH}$  (3)、 $[\text{Mn}(5\text{-Brsalpn})]_6[\text{Fe}(\text{bpmb})(\text{CN})_2]_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot 8\text{CH}_3\text{CN}$  (4) である。磁

性はマイクロ SQUID、カンタムデザイン社製 MPMS-5S を用いて測定した。その結果以前見出した鉄-マンガン多核錯体と同様にいずれの物質も車輪型構造を有する十二核鉄-マンガン錯体であることが分かった。また、結晶構造解析から、十二核錯体が一次元的に配列しチューブ状構造をとっている事が分かった。これらの物質の交流磁化率を測定したところ周波数依存を示すことを見出した。すなわち新たに合成した錯体は単分子磁石であることが明らかとなった。また、これらの物質の光応答性を検討した。

さらに最近コバルト四核錯体が新しい単一分子磁石であることを見出している。

(2) 光応答性を示す物質を探索し、その物質に単分子磁石としての特性を加えることを新たな戦略として物質の探索を行った。その結果、銅とモリブデンからなる三核錯体、六核錯体、一次元錯体等を開発することに成功し、これらの錯体が光応答性を示すことを見出した。すなわち、紫外光照射により金属-金属間電子移動が誘起され準安定状態が保持されることが分かった。また、これまで報告されている関連する物質と同様光誘起磁気効果を示すことが分かった。このほかに鉄四核錯体の光応答の検討を行っている。

## 3. 現在までの達成度

③おおむね順調に進展している。

ナノスケールのサイズを持つ種々の磁性材料、外場応答性材料を開発することに成功している。代表的なものとして鉄マンガン錯体

[Mn(salen)<sub>6</sub>][Fe(bpm)(CN)<sub>2</sub>]<sub>6</sub>·7H<sub>2</sub>O、コバルト四核錯体[Co<sub>4</sub>L<sub>4</sub>·0.5H<sub>2</sub>O]、マンガン一次元錯体[Mn<sup>III</sup><sub>3</sub>O(Meppz)<sub>3</sub>(EtOH)<sub>4</sub>(OAc)]がある。また、鉄四核錯体をはじめ光応答性材料の開発にも成功している。

#### 4. 今後の研究の推進方策

上記のようにナノスケールの様々な磁性材料、外場応答性材料を開発することに成功している。今後の課題は、ナノスケール磁石で光応答性や電気応答性を示す物質を開発すること、ナノとバルクの間を自在にスイッチ（構造および磁性）する新材料の開発を進めることである。

#### 5. 代表的な研究成果

（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 15 件）

##### 1. D.-Y. Wu, O. Sato

Synthesis, Structure and Magnetic Properties of a Cyano-bridged Dinuclear Compound fac-{[Fe<sup>III</sup>(pzTp)(CN)<sub>2</sub>(μ-CN)]Cu<sup>II</sup>(TPA)}Et<sub>2</sub>O ClO<sub>4</sub> (pzTp = tetrakis(pyrazolyl) borate), *Z. Anorg. Allg. Chem.* 635, 389, 2009  
査読有

2. Dayu Wu, Dong Guo, You Song, Wei Huang, Chunying Duan, Qingjin Meng, O. Sato  
Co<sup>II</sup> Molecular Square with Single-Molecule Magnet Properties,  
*Inorg. Chem.* 47, 854, 2009.  
査読有

##### 3. Kou, H.Z., Sato, O.

New Oxalate-bridged Cr(III)-Mn(II) Polymeric Network Incorporating a Spin-crossover [Co(terpypy)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> Cation  
*Inorg. Chem.* 46, 9513, 2007  
査読有

4. Ni, Z.H., Fang, L.F., Tangoulis, V., Wernsdorfer, W., Cui, A.L., Sato, O., Kou, H.Z.  
Substituent Effect on Formation of Heterometallic Molecular Wheels: Synthesis, Crystal Structure, and Magnetic Properties  
*Inorg. Chem.* 46, 6029, 2007

5. Yue-Ling Bai, Jun Tao, Wolfgang Wernsdorfer, Osamu Sato, Rong-Bin Huang, and Lan-Sun Zheng  
Coexistence of Magnetization Relaxation and Dielectric Relaxation in a Single-Chain Magnet  
*J. Am. Chem. Soc.* 128, 16428, 2006  
査読有

〔学会発表〕（計 20 件）

##### 1. 佐藤 治

外場応答性 CN 架橋錯体の開発  
ナノ分子磁性体の化学・物理・応用, 2008. 11.

28-29. 筑波

2. 佐藤 治、孫 豪嶺、山崎隆紘、金川慎治、松田亮太郎、  
金属錯体クラスターの磁性と光応答  
ポストシリコンアライアンスアライアンス  
「新機能ナノエレクトロニクス」グループ  
研究会, 2008.10.9. 神奈川（東京工業大学 長津田）

##### 3. 佐藤 治

Magnetic and Photo-magnetic Properties of Clusters  
日本MR S 2007.12. 東京

##### 4. O. Sato

Di-, Tri- and Tetra-nuclear Complexes Showing Photoinduced Magnetization” 2nd International Symposium on Integrated Molecular and Macromolecular Material, 2nd International Symposium on Integrated Molecular and Macromolecular Materials

2<sup>nd</sup> International Symposium on Integrated Molecular and Macromolecular Materials, 2007.10.26, Beijing, Republic of China

5. Z.H.Ni, W. Wernsdorfer, 佐藤 治, H.Z.Kou  
車輪型構造を有する Fe Mn 錯体の合成と磁性  
日本化学会, 2007.03. 東京

〔図書〕（計 0 件）

なし

〔産業財産権〕

○出願状況（計 0 件）  
なし

○取得状況（計 0 件）  
なし

〔その他〕

特になし