

平成23年5月15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

研究成果の概要（和文）：

新規機能性金属錯体クラスターを開発することを目指し研究を行った。シアノ架橋金属錯体に着目して新材料開発を進め、単分子磁石としての特性を有する車輪型マンガン鉄十二核錯体・アーチ型マンガン鉄四核錯体・スクエア型鉄ニッケル四核錯体を開発することに成功した。また、光応答性材料の探索を行い、光磁気特性を示す一次元キラル銅モリブデン錯体を開発することに成功した。これらの物質は将来の高密度記録材料への応用が期待される。

研究成果の概要（英文）：

We aimed at developing novel functional coordination nano-clusters. We have succeeded in synthesizing several single molecule magnets. They are dodecanuclear MnFe complexes with wheel structure, tetranuclear MnFe complex with arch structure, and tetranuclear NiFe complex with square structure. Moreover, we have succeeded in synthesizing a photo-tunable one-dimensional homo-chiral MoCu complex. These materials can be used as components of future high density recording devises.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	11,300,000	3,390,000	14,690,000
2007年度	9,100,000	2,730,000	11,830,000
2008年度	8,400,000	2,520,000	10,920,000
2009年度	8,400,000	2,520,000	10,920,000
年度			
総計	37,200,000	11,160,000	48,360,000

研究分野：光化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：金属錯体、クラスター、磁性

1. 研究開始当初の背景

申請者らは、光化学と磁気化学、電気化学と磁気化学を融合した新しい研究分野の開拓に貢献することを目指して光応答性の分子磁性材料、電気化学的に磁性を制御できる物質、双安定性を示すスピン転移物質の開発を行ってきた(*Acc. Chem. Res.*, 36, 692, 2003)。こうした研究は、基礎的な観点だけからではなく、将来の分子デバイス開発への応

用の観点からも重要である。しかし、強磁性や双安定性は協同的相互作用に基づいて発現する機能であり、記録サイズは数十ナノスケール以下に微小化することは難しく、動的機能を有するナノスケール材料の開拓が今後の課題として挙げられていた。また、単核錯体と集積型金属錯体の中間領域（メゾスコピック領域）における物質の科学・動的特性を有する材料の科学は必ずしも十分に発展

しているとは言えない。

2. 研究の目的

本研究では、上記の背景を基に外場応答性を有する新規金属錯体クラスターを開発することを目指す。特に、申請者らが見出した車輪構造を有する金属錯体(Z. H. Ni, H. Z. Kou, O. Sato et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005)や、張らが見出したラダー型金属錯体(Zhang et al. *Chem. Commun.* 1906-1907, 2004)の開発例を基礎に種々の金属錯体ナノ化合物を合理的に合成することを目指す。さらに、メモリー材料への応用を念頭に、温度や光に応答する金属錯体クラスターを開発する。特に、単一分子でメモリー機能を有する新材料(原子価異性物質、スピン転移物質)の開発、及び、単一分子材料の機能の光スイッチングの実現を中心課題として研究を行なう。ナノスケールで記録が可能な双安定性クラスターの創製は、今後、分子性機能材料開発の研究分野における重要な研究テーマになるものと思われる。

3. 研究の方法

車輪構造・アーチ構造・一次元構造・スクエア構造を有し、サイズの制御された金属錯体ナノクラスターを合成する。

車輪構造を有する金属錯体クラスターの合理的合成：最近我々は車輪構造を有する多核錯体を開発することに成功した(Z. H. Ni, H. Z. Kou, O. Sato et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005)。この特異な構造の形成メカニズムを検討し、車輪構造を有する物質を合理的に合成することを目指す。特に、配位子上の置換基や溶媒をわずかに変化させると車輪構造を形成できなくなることが明らかになっている。こうした置換基効果、溶媒効果を丁寧に検討し新規車輪型構造材料の開発を進める。

アーチ構造を有するクラスターの開発：車輪構造形成の際の中間体と考えられるアーチ構造を有するクラスターを単離しその構造と電子・磁気物性を明らかにする。また、アーチ構造を有するナノ磁性体の開発を目指し交流磁化率の測定・評価を行う。

一次元構造を有するクラスターの開発：光応答性低次元錯体の開発を目指し、銅とモリブデンシアノ錯体からなる一次元鎖の合成を試みる。

スクエア構造を有するクラスターの開発：シアノ基で架橋された四核構造・八核構造を有するナノ磁性体の開発、グリッド構造を有するナノ磁性体の開発を目指し、鉄シアノ錯体を構築素子として物質開発を行う。

4. 研究成果

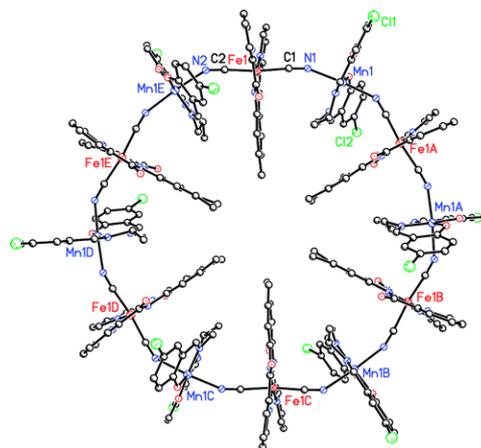


図 1. 車輪型鉄マンガン十二核錯体 $[\text{Mn}(5\text{-Cl}(\text{salpn}))]_6[\text{Fe}(\text{bpmb})(\text{CN})_2]_6 \cdot 25\text{H}_2\text{O} \cdot 5\text{CH}_3\text{CN}$ (5)の構造

車輪型クラスターの開発：鉄-マンガン多核錯体を基盤材料として、集積型金属錯体の合成を試みた。メチル基、塩素を置換基として有するサレン配位子 (N,N-ethylenebis(salicylideneaminato) とマンガン(III)を反応させることで五種類の車輪型 Mn_6Fe_6 分子を合成することに成功した。それらは、 $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{salen})]_6[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{bpmb})(\text{CN})_2]_6 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (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), $[\text{Mn}(5\text{-Br}(\text{salpn}))]_6[\text{Fe}(\text{bpmb})(\text{CN})_2]_6 \cdot 24\text{H}_2\text{O} \cdot 8\text{CH}_3\text{CN}$ (4), and $[\text{Mn}(5\text{-Cl}(\text{salpn}))]_6[\text{Fe}(\text{bpmb})(\text{CN})_2]_6 \cdot 25\text{H}_2\text{O} \cdot 5\text{CH}_3\text{CN}$ (5: 図 1)である。多次元構造を形成する $[\text{Fe}(\text{bpb})(\text{CN})_2]$ の bpb に置換基(メチル基、塩素)を導入することによって車輪構造を形成させることに成功した。磁気特性の測定の結果、Mn(III)-Fe(III)間に強磁性的相互作用が働き、基底状態は $S = 15$ であることが分かった。J 値は $3.0 \sim 8.0\text{K}$ であった。また、1 に対して磁場依存性を測定したところ 0.8K 以下でヒステリシスループが観察された。これは 1 がブロッキング温度 0.8K の単分子磁石であることを示している。また、サンプル 2-5 に対し、ゼロ磁場下で交流磁化率を測定したところ周波数依存性を示し、これらが単分子磁石であることが分かった。

アーチ型クラスターの開発：鉄-マンガン多核錯体を基盤材料として、アーチ状 Mn_2Fe_2 分子 $[\text{Mn}(5\text{-Cl}(\text{salpn}))]_2[\text{Fe}(\text{bpmb})(\text{CN})_2]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (1: 図 2)を合成することに成功した。Mn(III)-Fe(III)間に強磁性的相互作用が働き、基底状態は $S = 5$ であることが分かった。交流磁化率を測定したところ周波数依存性を示し、単分子磁石であることを示唆している。このアーチ状 Mn_2Fe_2 分子を三つつなぎ合わ

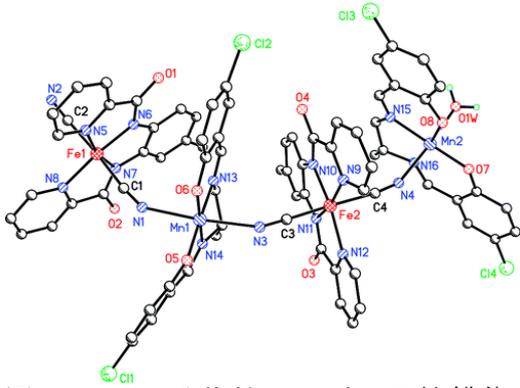


図 2. アーチ状鉄マンガン四核錯体 $[\text{Mn}(5\text{-Cl}(\text{salpn}))]_2[\text{Fe}(\text{bpmb})(\text{CN})_2]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ の構造

せたものが上記車輪型 Mn_6Fe_6 クラスターであると考えられる。

一次元錯体の開発：オクタシアノメタレート $[\text{M}(\text{CN})_8]^{4-}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) は磁性材料や MOF 構造の構築素子として注目されている。また、一連の $\text{Cu}-[\text{Mo}(\text{CN})_8]$ 錯体は光磁気特性を示すことが知られている。 $[\text{Mo}(\text{CN})_8\{\text{Cu}(\text{tren})\}]_6(\text{ClO}_4)_8 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{tren} =$ トリス 2-アミノエチルアミン) では、光誘起磁化を室温まで維持するという興味深い特性が報告されている。本研究では低次元構造とキラリティを有する光応答性 $\text{Cu}-[\text{Mo}(\text{CN})_8]$ 錯体を作成することを試み、一次元ホモキラル錯体 $[\text{Cu}(\text{tren})][\text{Cu}(33)][\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1 , $\text{tren} =$ トリス 2-アミノエチルアミン, $33 =$ ビス 3-アミノプロピルアミン; 図 3) を得ることに成功した。

1 は、 tren 、 33 、 $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ を含む水溶液をゆっくり蒸発させることによって結晶として得ることができた。結晶構造解析の結果 1 はキララルなスペースグループ $P2_1$ に属していることが分かった。磁気特性の測定の結果、 $\chi_{\text{M}}T$ 値は $0.82 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ であり孤立した常磁性 Cu^{II} イオンが二つ存在していることに一致している。錯体 1 の紫外-可視(UV-Vis)吸収スペクトルの測定から $\text{Mo}-\text{Cu}$ 間電荷移動遷移に帰属される吸収帯が紫外域にみられることが分かった。そこで紫外光を磁場 5000

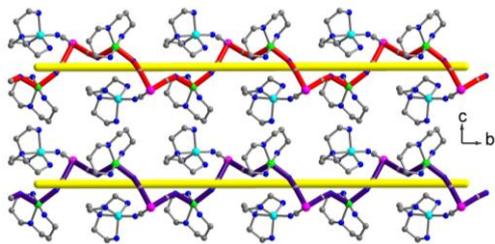
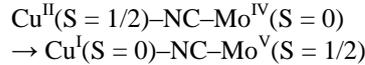


図 3. 一次元ホモキラル銅モリブデン錯体 $[\text{Cu}(\text{tren})][\text{Cu}(33)][\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の構造

Oe、温度 5 K において照射し、照射前後の $\chi_{\text{M}}T$ 値の変化を測定した。その結果、錯体 1 は $\chi_{\text{M}}T$ 値の上昇がみられ、その後加熱とともに $\chi_{\text{M}}T$ 値は減少する結果となった。 $\chi_{\text{M}}T$ 値の上昇は、以下に示す光誘起金属間電荷移動 (MMCT) が起こったためと考えられる。



照射前、 $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{S} = 1/2)$ にスピンの存在するが、反磁性の $\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{S} = 0)$ を介しているため、スピン間の磁氣的相互作用は弱い。しかし、照射後、 $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{S} = 1/2) - \text{NC} - \text{Mo}^{\text{IV}}(\text{S} = 0)$ においてシアノ基を介した電荷移動が起こり、 $\text{Mo}^{\text{V}}(\text{S} = 1/2)$ と $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{S} = 1/2)$ との間に強磁性的相互作用が働いたために磁化率 $\chi_{\text{M}}T$ 値が上昇したと考えられる。

スクエア型錯体：シアノ化合物ではプルシアンブルー類似体を中心に室温強磁性材料、光磁性材料をはじめ様々な高性能磁性材料、外場応答性磁性材料が開発されてきた。また、最近では外場応答性を有するクラスターの開発も盛んである。本研究ではスクエア構造を有するナノ磁性体の開発を目指して研究を行った。

$[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{dpa})_2(\text{solvent})]^{2+}$ ($\text{dpa} = 2,2'$ -ジピリジルアミン) と $[\text{Bu}_4\text{N}][(\text{pzTp})\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_3]$ ($\text{Bu}_4\text{N}^+ =$ テトラブチルアンモニウムカチオン; $\text{pzTp} =$ テトラキスピラゾリルボレート) をメタノー

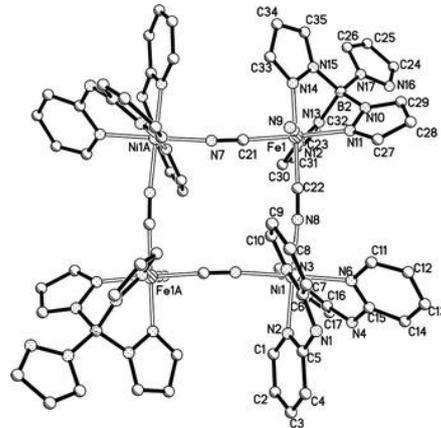


図 4. 鉄ニッケルスクエア四核錯体 $[(\text{pzTp})_2\text{Fe}_2\text{Ni}_2(\text{dpa})_2(\text{CN})_6](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の結晶構造

ル中で反応させ四核錯体 $[(\text{pzTp})_2\text{Fe}_2\text{Ni}_2(\text{dpa})_2(\text{CN})_6](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1 ; 図 4) を合成した。単結晶構造解析の結果、鉄とニッケルがシアノ基で架橋された四角形構造を有し金属間距離は 5.1 オングストロームであった。磁気特性の測定の結果、強磁性相互作用が働き $S = 3$ の基底状態を有していることが分かった。交流磁化率を測定したところ周波数依存性を示し単分子磁石であることがわかった。

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 17 件)

- ① Yuan-Zhu Zhang and Osamu Sato, A Cyano-Bridged $\text{Cr}^{\text{III}}\text{Co}^{\text{II}}$ Ferromagnet with a Chiral Nanotubular Structure Constituted of Interlocked Single and Double Helices, *Inorg. Chem.*, 査読有、49, 1271-1273, 2010.
- ② D.Y. Wu, O. Sato, Y. Einaga, C.-Y. Duan, A Spin Crossover Cluster Exhibiting Mixed-Spin $[\text{Fe}(\text{II})\text{hs}2\text{Fe}(\text{II})\text{s}2]$ Structure and Synergy between Spin Transition and Magnetic Interaction, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 査読有、48, 1475-1478, 2009.
- ③ Wen Zhang, Zhi-Qiang Wang, Osamu Sato, Ren-Gen Xiong, A Secondary Reagent-Assisted Synthesis of A Novel Ni -Mo Chiral Coordination Polymer, *Cryst. Growth, Des.*, 査読有、9, 2050-2053, 2009.
- ④ D.-Y. Wu, O. Sato, Synthesis, Structure and Magnetic Properties of a Cyano-bridged Dinuclear Compound $\text{fac}\{-[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{pzTp})(\text{CN})_2(\text{u-CN})]\text{Cu}^{\text{II}}(\text{TPA})\}\text{Et}_2\text{OC IO}_4$ (pzTp = tetrakis(pyrazolyl) borate), *Z. Anorg. Allg. Chem.* 査読有、635, 389-392, 2009.
- ⑤ Dayu Wu, Dong Guo, You Song, Wei Huang, Chunying Duan, Qingjin Meng, O. Sato, Co^{II} Molecular Square with Single-Molecule Magnet Properties, *Inorg. Chem.* 査読有、47, 854-860, 2009.
- ⑥ H.-Z. Kou, J. Tao, O. Sato, Assembly of a two-dimensional oxalate-bridged heterometallic $\text{Co}^{\text{II}}_3\text{Cr}^{\text{III}}_2$ coordination polymer, *Dalton Trans.*, 査読有、3652-3654, 2008.
- ⑦ Z. H. Ni, L. F. Fang, V. Tangoulis, W. Wernsdorfer, A. L. Cui, O. Sato, H. Z. Kou, Substituent Effect on Formation of Heterometallic Molecular Wheels: Synthesis, Crystal Structure, and Magnetic Properties, *Inorg. Chem.*, 査読有、46, 6029-6037, 2007.

[学会発表] (計 22 件)

- ① Zhong-Hai Ni, Hui-Zhong Kou, Li-Fang Zhang, Chunhua Ge., Ai-Li Cui, Ru-Ji Wang, Yadong Li, Osamu Sato, $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{salen})]_6[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{bpmb})(\text{CN})_2] \cdot 6\cdot7\text{H}_2\text{O}$: a Unique Cyanide-Bridged Nanosized Molecular Wheel, International Workshop on Development of Environmentally Friendly Functional Materials (NCRS G-COE Symposium/Workshop Series 2009-III) Kasuga, Japan, 2009.06.19.
- ② Yanjuan Zhang, Tao Liu, Shinji Kanegawa, Osamu Sato, Reversible Single Crystal State Polymerization with Switchable Structures and

Magnetism, International Workshop on Development of Environmentally Friendly Functional Materials (NCRS G-COE Symposium/Workshop Series 2009-III) Kasuga, Japan, 2009.06.19.

③ Yoshida Kazuta, Zhang Wen, Kanegawa Shinji, Sato Osamu, Structure and Physical Properties of Cyano-Bridged Mo-Cu complexes with Chiral Ligands, International Workshop on Development of Environmentally Friendly Functional Materials (NCRS G-COE Symposium/Workshop Series 2009-III) Kasuga, Japan, 2009.06.19.

④ Yanjuan Zhang, Liu Tao, Kanegawa Shinji, Sato Osamu, Reversible Single Crystal State Polymerization with Switchable Structure and Magnetism, 錯体化学討論会, 2009.09.25. 長崎

⑤ 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

⑥ 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. 2008.10.09. 神奈川(東京工業大学長津田

⑦ 佐藤治: "Magnetic and Photo-magnetic Properties of Clusters" 日本 MRS. 2007.12. 東京

⑧ O. Sato: "Di-, Tri- and Tetra-nuclear Complexes Showing Photoinduced Magnetization" 2nd International Symposium on Integrated Molecular and Macromolecular Material, 2007.10.26. Beijing, Republic of China

⑨ Z. H. Ni, W. Wernsdorfer, 佐藤治, H. Z. Kou: "車輪型構造を有する FeMn 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]

ホームページ等

なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

佐藤 治 (SATO OSAMU)

九州大学・先端物質化学研究所・教授

研究者番号: 80270693

(2)研究分担者
なし ()

(3)連携研究者
なし ()