

平成 22 年 4 月 20 日現在

研究種目：基盤研究 (C)

研究期間：2007～2009

課題番号：19550074

研究課題名 (和文) スピン軌道結合系の磁気特性に着目した新規金属錯体の合成研究

研究課題名 (英文) Synthetic Study of New Metal Complexes Directed to Magnetic Properties of Spin-Orbit Coupling

研究代表者

御厨 正博 (MIKURIYA MASAHIRO)

関西学院大学・理工学部・教授

研究者番号：10157472

研究成果の概要 (和文)：銅、ニッケル、マンガン、コバルト等の第一遷移系列元素について金属核を 2 個あるいは多数個集積させた新規の二核及び多核錯体を合成し、磁氣的性質を調べ、スピン軌道結合が磁性に及ぼす影響を観察した。第二遷移系列元素としてはルテニウムについて金属—金属結合を持つ新規多核錯体を合成し、比較的大きな零磁場分裂と強い反強磁性的相互作用が見出された。希土類元素の新規錯体も合成し、磁氣的挙動を調べた所、大きな磁気異方性の効果が観測された。

研究成果の概要 (英文)：New dinuclear and polynuclear metal complexes were synthesized and characterized by magnetic susceptibility measurements for the first transition series such as copper, nickel, manganese, and cobalt to observe the effect of spin-orbit coupling. As for the second transition series, some polynuclear ruthenium complexes having metal-metal bonding which show a large zero-field splitting and antiferromagnetic interaction were synthesized. Some lanthanide complexes having a large magnetic anisotropy were also prepared.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2008年度	900,000	270,000	1,170,000
2009年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	2,900,000	870,000	3,770,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・無機化学

キーワード：金属錯体、磁性、自己組織化、超分子化学、分子性個体

1. 研究開始当初の背景

分子磁性は、分子内に広がった軌道の電子スピンを利用する磁性で、磁性源であるスピンを 1 次元、2 次元、3 次元へと集積させて

行くことにより、分子磁石を創り出そうというのであるが、分子間の相互作用の制御が難しいという状況にある。これに対して、単分子だけで磁石としての振る舞いをするマン

ガン十二核クラスターが発見されると、これらの化合物がそのような分子間の相互作用の制御を必要としないことから分子磁性の研究は、単分子磁石磁性体へと興味に移った。

このような背景の中、我々は、金属-金属相互作用を観測できる最小単位とも言うべき二核金属錯体について有機配位子の設計に基づく合成法の確立に努めて来た。そして、配位子設計に基づく合成法が少数核金属形成や多核金属形成においても有効であるとの観点から、二核形成配位子や大環状配位子等の多座有機配位子の架橋基に着目して金属核の集積を狙った。さらに、連結配位子の次元性をうまく引き出すことにより零次元、一次元、二次元、三次元の集積が可能であることを示した。金属に関しては、第一遷移系列元素を中心に比較的磁気特性の解釈が容易な銅、スピン軌道結合がある程度無視できる鉄やマンガンを集中して研究を行って来たが、コバルトやルテニウム等の第一、第二遷移系列元素のスピン軌道結合が強く働く系では合成された化合物の事例が少なく、これらの系の磁気特性データの集積がなされておらず、新規金属錯体の合成開発が望まれた。

2. 研究の目的

本研究ではスピン軌道結合系の金属元素に焦点を当て、金属-金属相互作用を有する複数個の金属核を零次元的に構築し、その磁気特性を明らかにすることを目的とした。そしてこれらの磁気ユニットを一次元、二次元、三次元的に配列することにより、金属-金属相互作用の集積化を行い、第二、第三遷移系列元素への展開によって生み出される磁気異方性を積極的に活用した新しい分子磁性体の構築を図った。特にスピン軌道結合の強い影響によって磁気異方性を生じ、磁気特性の解釈を困難にしている系の新規金属錯体の合成開発を目指した。そして、これをスピン軌道結合が極端に強くなったケースである希土類元素にまで拡張することを目論んだ。

3. 研究の方法

(1) コバルトを始めとするスピン軌道結合が強い第一遷移系列元素の金属イオンを中心に零次元的に金属-金属相互作用を集積した金属錯体を合成した。そのための最小二核金属ユニットを構成する有機多座配位子を合成し、各種の金属塩（これも新たに合成開発する）との反応を行った。集積化を行うための連結配位子としては、二座配位の有機配位子、有機ラジカル配位子、錯体配位子を用いた。新規二核金属・少数核金属ユニットや新規連結配位子の合成の確認およびキャラクター化は、元素分析、赤外線分光、

紫外可視分光、X線結晶構造解析などにより行った。

(2) 合成した二核金属・少数核金属ユニットに対して連結配位子の特性を活用して、金属核集積の次元性や方向性制御を狙った。これらの集積型錯体のキャラクター化は、(1)で示した各種の測定装置を使用して行った。錯体の帯磁率の温度依存性・磁場依存性などの磁気特性を調べ、金属-金属相互作用の集積化による磁気特性を明らかにした。

(3) 液晶性導入を試みた錯体について粉末X線回折、示差走査熱量測定、偏光顕微鏡観察により調べ、液晶性を明らかにした。

(4) 結晶構造に隙間構造が見られた錯体について窒素吸着測定を行うことによりガス吸着能を調べた。

4. 研究成果

第一遷移系列元素でスピン軌道結合が働く系として銅、ニッケル、マンガンを、コバルト錯体について磁気特性を調べた。

(1) 室温で安定な新規有機ラジカル配位子、アミノキシルラジカル配位子を用いて種々の銅錯体を合成し、磁化率の温度依存性と結晶構造を調べた。磁気軌道が直交するものは強磁性的相互作用が観測された。これらの系は零磁場分裂の影響を無視することができた。ラジカルを複数個有する有機配位子を用いた銅錯体の合成も行ない、スピンの集積を試みた。

(2) ジシアナミドを架橋配位子としたニッケル、銅錯体の磁性を調べた所、 π 系の共役生により相互作用が期待されたものの金属間が長くなるため磁氣的相互作用が弱いこと、ニッケル錯体では磁氣的相互作用よりもゼロ磁場分裂の影響が大きいことを見出した。シッフ塩基ニッケル二核錯体の磁氣的性質はスピンのみの相互作用で説明できた。

(3) マンガンの系について金属間が 3\AA 程度の近い距離にある二核錯体の磁化率の温度依存性を調べた所、磁氣的相互作用が強く、零磁場分裂の影響を観測できなかった。一方、マクロ環にシッフ塩基ペンダントを取り付けて金属間を 10\AA 程度離れた系を新規合成することにより、磁氣的に希薄な条件下で零磁場分裂の影響を浮かび上がらせることができた。

(4) 新規ピリジル誘導体を用いて新規のコバルト三次元多核錯体を合成し、直径 4\AA 程度の孔を持つ三次元構造であることをX線結晶解析により明らかにした。この配位子を合成する際の副生成物が新たな配位子として有望なので、これを用いて新規のコバルト錯体を合成し、二次元構造であることをX線結晶解析により明らかにした。磁化率の温度依存性及び磁化の磁場依存性は、コバルトの軌

道の寄与が大きいことを示した。シッフ塩基のコバルト二核、三核錯体の磁化率の温度依存性も調べ、コバルトの零磁場分裂による磁気挙動を観察した。二核コバルト錯体の磁化率の温度依存性の解析において、これまで単核常磁性不純物のせいにされてきた低温部の磁気挙動について、二核コバルト錯体の中性子回折実験によりコバルトの磁気異方性により引き起こされる可能性が見出された。六核コバルト錯体も単離され、強磁性的挙動が観測された。

(5) 第二遷移系元素としては金属—金属結合を持つルテニウムについて新規鎖状多核錯体を多数合成し、磁化率の温度依存性を調べた。シアン酸塩、チオシアン酸塩、セレンシアン酸塩、塩化物を比べると、シアン酸塩において反強磁性的相互作用が強くなる傾向が見出された。これは、シアン酸塩の架橋様式が他のものとは全く異なる可能性を示唆している。安息香酸架橋二核錯体を多数合成し、これをクロロやシアナトで連結した鎖状錯体を多数合成し、長鎖アルキル基が磁性に及ぼす影響を調べ、ファスナー効果により反強磁性相互作用が強まる傾向を見出した。比較的大きな零磁場分裂と強い反強磁性的相互作用が見出された。この系は長鎖アルキル基の導入により液晶的性質も観測された。また、溶液中でも鎖状構造が保たれていることを観察した。

(6) 非シッフ塩基配位子を用いることにより希土類元素の新規錯体を幾つか合成し、磁气的挙動を調べた所、大きな磁気異方性の効果が観測された。

(7) カルボン酸ロジウム二核を種々の二座配位子で集積した錯体では、結晶構造に隙間を観測することができ、隙間の大きな錯体では窒素吸着能が観測された。これらの錯体は反磁性である。

以上、広い範囲で色々な金属核を取り扱い、金属錯体の磁気特性を総合的に明らかにしようとした。いずれも新規に見出されたものであり、個々に一定のインパクトはあると考えられるが、研究が端緒についたばかりであり、これらの研究のインパクトをさらに上げるためには、このような新規錯体の事例をもっと増やす必要があり、研究のさらなる進展が必要である。

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 28 件)

- (1) Shusaku Wada, Koki Saka, Daisuke Yoshioka, and Masahiro Mikuriya, Synthesis, Crystal Structures, and Magnetic Properties of

Dinuclear and Hexanuclear Copper(II) Complexes with Cyclam-based Macrocyclic Ligands Having Four Schiff-Base Pendant Arms, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2010**, *83*, 364-374. 査読有り

- (2) Eiji Asato, Shoji Miyazato, Haruka Tohma, Satoshi Takara, Makoto Tadokoro, Yuji Miyazato, Daisuke Yoshioka, Masahiro Mikuriya, A Dinuclear Zinc Complex, $[Zn_2(\mu-H_2THBQ)(TPA)_2](ClO_4)_2$, [TPA = tris(2-pyridylmethyl)amine; $H_2THBQ_2^- = 2,3,5,6$ -Tetrahydroxy-1,4-benzoquinonate], Exhibiting Two-proton Coupled Two-electron Donating Ability, *Chem. Lett.* **2009**, *38*, 1170-1171. 査読有り
- (3) Makoto Handa, Yoshiyuki Ishitobi, Taku Yakuwa, Daisuke Yoshioka, Hideaki Ishida, Masahiro Mikuriya, Ichiro Hiromitsu, Hidekazu Tanaka, and Takahisa Ikeue, A Polymer Complex $[Cu(O_2CC_6F_5)_2(pyz)]_n$ Formed from Copper(II) Pentafluorobenzoate and Pyrazine, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2009**, *82*, 1277-1279. 査読有り
- (4) Janusz Szklarzewicz, Dariusz Matoga, Magdalena Owczar, Wojciech Przybylski, Daisuke Yoshioka, Masahiro Mikuriya, Tungsten-mediated synthesis of triazafluorenes, *Inorg. Chem. Commun.* **2009**, *12*, 819-822. 査読有り
- (5) Franz A. Mautner, Masahiro Mikuriya, Hideaki Ishida, Hiroshi Sakiyama, Febee R. Louka, John W. Humphrey, Salah S. Massoud, Dicyanamido-metal(II) complexes. Part 4: Synthesis, structure and magnetic characterization of polynuclear Cu(II) and Ni(II) complexes bridged by μ -1,5-dicyanamide, *Inorg. Chim. Acta* **2009**, *362*, 4073-4080. 査読有り
- (6) H. Ishida, M. Handa, I. Hiromitsu, and M. Mikuriya, Synthesis, Magnetic and Spectral Properties, and Crystal Structure of Mixed-Valence Ruthenium(II,III) 3,4,5-Tributanoxibenzoate, *Insights into Coordination, Bioinorganic and Applied Inorganic Chemistry*, ed. by M. Melnik, P. Segla, and M. Tatarko (Slovak Technical University Press), Bratislava, **2009**, pp. 197-203. 査読有り
- (7) Hideaki Ishida, Makoto Handa, Ichiro Hiromitsu, and Masahiro Mikuriya, Synthesis, Crystal Structure, and Spectral and Magnetic Properties of Chloro-Bridged Chain Complex of Dinuclear Ruthenium(II,III) 3,4,5-Triethoxybenzoate, *Chem. J. Moldova*, **2009**, *4*, 90-96. 査読有り

- (8) Salah S. Massoud, Febec R. Louka, Masahiro Mikuriya, Hideaki Ishida, Franz A. Mautner, Dicyanamido-metal(II) complexes. Part 3: Hydrolysis of the dicyanamide into amidocyanamide during its interaction with Cu(II) perchlorate and 2-pyridylcarbonyl-*N,N*-bis(2-pyridylmethyl)amine, *Inorg. Chem. Commun.* 2009, 12, 420-425. 査読有り
- (9) Yukie Takemura, Takayuki Nakajima, Tomoaki Tanase, Miho Usuki, Hiroe Takenaka, Eri Goto, Masahiro Mikuriya, Dynamic structural changes of penta-copper(II) chains supported by N_6 -donor ligands, *Chem. Commun.* 2009, 1664-1666. 査読有り
- (10) Yoshihisa Kakuta, Chie Myojo, daisuke Yoshioka, Zhicheng Zhu, and Masahiro Mikuriya, Synthesis and Crystal Structure of *N*-Salicylidene-2-hydroxy-5-chlorobenzylamine, *Anal. Sci.* 2008, 24, x267-x268. 査読有り
- (11) 御厨正博, 酢酸銅をモチーフとした集積型金属錯体, *Bull. Jpn. Soc. Coord. Chem.* 2008, 52, 17-28. 査読有り
- (12) Shusaku Wada, Takanori Kotera, and Masahiro Mikuriya, Synthesis and Structural Characterization of a Dinuclear Palladium(II) Complex with *N,N',N'',N'''*-Tetrakis(2-*p*-toluenesulfonamidoethyl)cyclam, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 2008, 81, 1454-1460. 査読有り
- (13) Zhicheng Zhu and Masahiro Mikuriya, Synthesis, crystal structure, and magnetic properties of a cobalt(II) complex with (3,5-dichloropyridin-4-yl)(pyridin-4-yl)methanol, *Chem. Papers* 2008, 62, 423-427. 査読有り
- (14) Makoto Handa, Hideaki Ishida, Kayoko Ito, Toishihiro Adachi, Takahisa Ikeue, Ichiro Hiromitsu, Masahiro Mikuriya, Kuninobu Kasuga, Synthesis and magnetic properties of polymeric complexes containing ruthenium(II)-ruthenium(III) tetracarboxylato units linked by cyanato, thiocyanato, and selenocyanato ligands, *Chem. Papers* 2008, 62, 410-416. 査読有り
- (15) Zhicheng Zhu and Masahiro Mikuriya, Syntheses, Crystal Structures, and Magnetic Properties of a Stable Aminoxyl Radical and Its Copper(II) Complex, *Chem. Lett.* 2008, 37, 400-401. 査読有り
- (16) Aya Nakajima, Shun Itoh, Masato Kurihara, Masatomi Sakamoto, Daisuke Yoshioka, Masahiro Mikuriya, Satoshi Hamakawa, Fujio Mizukami, Extraordinary dissolution of coordination polymer, $La[Fe(CN)_6] \cdot 5H_2O$, in ethylene glycol/water mixed solvent and structural determination of dissolved species, *Inorg. Chem. Commun.* 2008, 11, 323-325. 査読有り
- (17) Shusaku Wada and Masahiro Mikuriya, Synthesis and Structural Characterization of Dinuclear Manganese(III) Complexes with Cyclam-based Macrocyclic Ligands Having Schiff-Base Pendant Arms as Chelating Agents, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 2008, 81, 348-357. 査読有り
- (18) Alok R. Paital, Masahiro Mikuriya, and Debashis Ray, New Mixed-Metal Aggregates Derived From Dinickel Complexes on a 2-Formylphenolate Template: Counteranion Dependent Formation of 1D Chain and Discrete $NaNi_2$ Complexes, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2007, 5360-5368. 査読有り
- (19) Musa S. Shongwe, Badria A. Al.Rashdi, Harry Adams, Michael J. Morris, Masahiro Mikuriya, and Giovanni R. Hearne, Thermally Induced Two-Step, Two-Site Incomplete 6A_1 2T_2 Crossover in a Mononuclear Iron(III) Phenolate-Pyridyl Schiff-Base Complex: A Rare Crystallographic Observation of the Coexistence of Pure $S = 5/2$ and $1/2$ Metal Centers in the Asymmetric Unit, *Inorg. Chem.* 2007, 46, 9558-9568. 査読有り
- (20) Janusz Szklarzewicz, Dariusz Matoga, Agnieszka Niezgoda, Daisuke Yoshioka, and Masahiro Mikuriya, Missing Link in the Ligand-Field Photolysis of $[Mo(CN)_8]^{4-}$: Synthesis, X-ray Crystal Structure, and Physicochemical Properties of $[Mo(CN)_6]^{2-}$, *Inorg. Chem.* 2007, 46, 9531-9533. 査読有り
- (21) Alok Ranjan Paital, Mrinal Sarker, Masahiro Mikuriya, Debashis Ray, $[(Tmp)Co_2L]$ Complexes through Pre-assembly on 2,6-Diformyl- and 2,6-Bis-(benzilimino)-4-methylphenolate Templates, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2007, 4762-4769. 査読有り
- (22) Takanori Kotera, Tsukasa Sugimoto, and Masahiro Mikuriya, A THIOLATO-BRIDGED OCTANUCLEAR COPPER(I,II) MIXED-VALENCE COMPLEX WITH *N,N,S*-TRIDENTATE LIGAND, *Chem. J. Moldova* 2007, 2, 102-107. 査読有り
- (23) Yuji Mikata, Haruka So, Azusa Yamashita, Ayako Kawamura, Masahiro Mikuriya, Koichi Fukui, Akio Ichimura, and Shigenobu Yano, Quinoline-based tetradentate nitrogen ligands stabilize the bis(μ -oxo) dinuclear manganese(III,III) core, *Dalton Trans.* 2007, 3330-3334. 査読有り
- (24) Katsuya Tone, Hiroshi Sakiyama, Masahiro Mikuriya, Mikio Yamasaki, Yuzo Nishida, Magnetic behavior of dinuclear cobalt(II) complexes assumed to be caused by a paramagnetic impurity can be explained by

- tilts of local distortion axes, *Inorg. Chem. Commun.* **2007**, *10*, 944-947. 査読有り
- (25) Debashree Mandal, Masahiro Mikuriya, Hoong-Kun Fun, Debashis Ray, 1,1-Azido bridge driven aggregation of a centrosymmetric trinuclear linear $\text{Co}^{\text{III}}\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}$ complex, *Inorg. Chem. Commun.* **2007**, *10*, 657-660. 査読有り
- (26) Z. Zhu and M. Mikuriya, Synthesis, Crystal Structure and Magnetic Properties of a Cobalt(II) Complex with Pyridin-4-yl-(5,3',5'-trichloro-[4,4']-bipyridinyl-3-yl)-methanol Having Porous 3D Structure, *Achievements in Coordination, Bioinorganic and Applied Inorganic Chemistry*, ed. by M. Melnik, J. Sima, and M. Tatarko (Slovak Technical University Press), Bratislava, 2007, pp. 363-370. 査読有り
- (27) S. Wada and M. Mikuriya, Dinuclear Manganese(III) Complex of Cyclam-Based Macrocyclic Ligand with Covalently Linked Coordination Sites, *Achievements in Coordination, Bioinorganic and Applied Inorganic Chemistry*, ed. by M. Melnik, J. Sima, and M. Tatarko (Slovak Technical University Press), Bratislava, 2007, pp. 201-207. 査読有り
- (28) H. Ishida, M. Handa, I. Hiromitsu, S. Ujiie, and M. Mikuriya, Syntheses and Magnetic Properties of Polymer Complexes of Ruthenium(II,III) 3,4,5-Trialkoxybenzoate Linked by Chloro or Cyanato Ligand with Liquid-Crystalline Behavior, *Achievements in Coordination, Bioinorganic and Applied Inorganic Chemistry*, ed. by M. Melnik, J. Sima, and M. Tatarko (Slovak Technical University Press), Bratislava, 2007, pp. 121-127. 査読有り
- [学会発表] (74 件)
- (1) 御厨正博: 3, 4, 5-トリアルコキシ安息香酸混合原子価ルテニウム二核のクロロ架橋鎖状錯体の結晶構造、日本結晶学会 2009 年度年会、2009 年 12 月 6 日、関西学院大学 (西宮)
- (2) Masahiro Mikuriya, New Magnetic Materials Based on Dinuclear Ruthenium Carboxylates, European Conference on Molecular Magnetism ECMM 2009, October 7, 2009, (Wroclaw, Poland)
- (3) M. Mikuriya, Syntheses, Magnetic and Spectral Properties, and Crystal Structure of Mixed-valence Ruthenium(II,III) 3,4,5-Tributanoxybenzoate, XXII. International Conference on Coordination and Bioinorganic Chemistry, June 9, 2009, (Smolenice, Slovakia).
- (4) M. Mikuriya, One-dimensional Chloro-bridged Chain Complexes of Dinuclear Ruthenium(II,III) 3,4,5-Trialkoxybenzoates, the International Conference dedicated to the 50th anniversary from the foundation of the Institute of Chemistry of the Moldavian Academy of Sciences, May 26, 2009, (Chisinau, Moldova).
- (5) Masahiro Mikuriya, One-dimensional Assembly in Mixed-Valent Ruthenium 3,4,5-Trialkoxybenzoates, Symposium in Commemoration of International Exchange Agreement between Faculty of Science, University of Copenhagen, Denmark and Graduate School of Natural Science and Technology, Okayama University, Japan, March 23, 2009, (Okayama).
- (6) Masahiro Mikuriya, Some Transition Metal Complexes with *O,N,O*-Tridentate Schiff-Base Ligands, XVIth International Winter School on Coordination Chemistry, December 9, 2008, (Karpacz, Poland).
- (7) Masahiro Mikuriya, Magnetic and Mesomorphic Properties of Chain Complexes of Dinuclear Ruthenium(II,III) 3,4,5-Trialkoxybenzoates, 3rd International Symposium on Molecular Materials MOLMAT 2008, July 8, 2008, (Toulouse, France).
- (8) Masahiro Mikuriya, Dinuclear Metal Complexes with Cyclam-Based Macrocyclic Ligands Having Pendant Arms as Chelating Agents, Coordination Chemistry Conference, March 7, 2008, (Cancun, Mexico).
- (9) Masahiro Mikuriya, Metal Complexes with Cyclam-based Dodecadentate Ligands Bearing Schiff-Base Pendants, 14th International SPACC-CSJ Symposium, December 21, 2007, (Taipei, Taiwan).
- (10) M. Mikuriya, Metal Complexes of Cyclam-Based Macrocyclic Ligands with Covalently Linked Coordination Sites, XXI. International Conference on Coordination and Bioinorganic Chemistry, June 4, 2007, (Smolenice, Slovakia).

6. 研究組織

- (1) 研究代表者
御厨 正博 (MIKURIYA MASAHIRO)
関西学院大学・理工学部・教授
研究者番号: 10157472