

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 6 月 10 日現在

機関番号：34504

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26410080

研究課題名(和文) 中間スピン状態の磁気特性に着目した分子磁性化合物の合成開発

研究課題名(英文) Synthesis of molecule-based magnetic compounds based on the intermediate spin states

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：有機キレート配位子を金属塩と反応させて第一及び第二遷移系列元素の新規単核、二核、少数核及び多核金属錯体を合成し、X線結晶解析により構造を明らかにした。磁化率の温度依存性を調べ、磁氣的相互作用や磁気異方性の様子を観察した。単核および二核コバルトの系では偏極中性子回折より磁気異方性の効果が観測された。二核ニッケル錯体では強磁性的相互作用を示すものを観察した。鉄錯体では高スピン型および中間スピン型を観測した。金属-金属結合を持つ二核を集積したルテニウムを含む系では80 Kでフェリ磁性体になるものが見出された。ロジウム、モリブデンの一次元集積錯体の窒素ガス吸着特性を調べ結晶構造との関連性を調べた。

研究成果の概要(英文)：New mononuclear, dinuclear, oligonuclear, and polynuclear metal complexes were prepared by the use of various organic chelate ligands for the first and second transition metal ions. The magnetic properties were investigated to observe the magnetic interactions and anisotropy effect. In cobalt systems, polarized neutron diffraction method was applied for mononuclear and dinuclear complex to elucidate the anisotropic effect on the magnetic properties. In nickel systems, dinuclear nickel complexes showing a ferromagnetic behavior and structural change with possible magnetic switching. In iron system, intermediate- and high-spin states were observed. In dinuclear ruthenium systems containing metal-metal bonding, a ferrimagnetic compound with Curie temperature of 80 K was found. In one-dimensional chain compounds of rhodium and molybdenum, adsorption properties were examined for nitrogen gas and the correlation with the crystal structures was investigated.

研究分野：化学

キーワード：金属錯体 磁性 超分子化学 分子性固体

## 1. 研究開始当初の背景

磁性金属錯体は、金属イオンが持つ対電子が磁気スピンとして働くことに着目した無機分子の磁性材料であり、錯体化学の発展とともに配位子設計により金属イオンの電子スピンを空間的に自在に配置することが可能な時代になってきたため、これまでの磁性材料とは異なって、分子設計によって様々な磁気機能を引き出せる優位点が認識され、多くの研究者が分子磁性体の開発に力を注いでいた。特に単分子や単金属イオンだけで磁石としての機能を発現する金属錯体の出現は、分子サイズの磁気デバイスの可能性を想起させ、多くの注目を浴びていた。

## 2. 研究の目的

磁性金属イオンとして代表的な鉄(III)イオンの正八面体型錯体には、高スピン型と低スピン型があることは良く知られている。これら両者の間に位置する中間スピン型は、稀にしか見出されていず、その磁気特性は、 $S = 3/2$  の常磁性でありながら、高スピン型には見られない大きな磁気異方性が期待され、新規磁性材料のスピン源として注目された。本研究では、この中間スピン型及びこれと同等のスピンを持つコバルト(II)高スピン型錯体、ルテニウム(II,III)混合原子価二核錯体等に焦点を当て、全く異なる幾何学的配置や金属核数を持つこれらの系が、いずれも中間スピン型のスピンを有し、その様々な形態によりこれまでにない磁気異方性の活用が可能なことに着目して、新規金属錯体の探索を行い、新しい磁気特性の創出を目指した。

## 3. 研究の方法

鉄(III)中間スピン型錯体としてポルフィラジン鉄・コロラジン鉄錯体に電子供与性の強いものから電子受容性の強いものまで様々な軸配位子を反応させて数種の中間スピン型錯体を合成し、中間スピン状態だけでなく、これに高スピンや低スピンを混合した状態やスピントロニクスオーバー現象を持ち込んだ系を追究した。同じ  $S = 3/2$  スピン系として第一遷移系列元素の中でも磁気異方性が強いコバルト(II)について正八面体型、正方錐型、三方両錐型、正四面体型コバルト(II)単核錯体の合成を行い、さらに二核、三核、四核、六核錯体についても合成を試みた。単離した金属錯体は、元素分析、分光学的性質、X線結晶構造などによるキャラクタリゼーションを行い、磁化率の温度依存性や磁場依存性等の測定を行い、それぞれの配位環境に応じた磁気異方性の効果を明らかにした。第二遷移系列元素のルテニウム混合原子価二核についても新規錯体を合成し、 $S = 3/2$  スピン系としての二核ユニットの結晶構造・磁気異方性に関する情報を集めた。合成した単核金属ユニットや二核金属ユニットについて連結配位子との反応を行い、一次元、二次元、三次元集積化を試みた。中間スピン型鉄(III)、

高スピン型コバルト(II)では二核から三核、四核、六核と核数を増やして行った場合にも単核錯体で見られたような磁気異方性がどのように観測されるかに注目した。併せて単分子磁石としての可能性も探った。連結配位子としては、ピラジン類等の二座配位の有機配位子、シアニド金属酸イオンのような錯体配位子を用いた。ルテニウム二核ではタンゲステン酸塩、レニウム酸塩、金酸塩などの5d金属塩との反応を行い、新しい異核集積型金属錯体の合成を試みた。すべての錯体について単結晶作製を試み、本研究室所有のX線結晶構造解析装置により、正確な結晶構造を明らかにした。同時に磁気特性の他にも錯体の吸着特性や液晶性についても併せて研究を行い、磁性との複合物性へ向けた足掛かりとした。

## 4. 研究成果

ピラゾール系配位子のコバルト錯体では正四面体型コバルト(II)をX線結晶解析により明らかにした。正八面体型コバルト(II)の単核および二核錯体について八面体型の歪みと磁化率の温度依存性の関係を探るために磁気偏極中性子回折法を用いてスピン密度分布の決定を試みた。正八面体型コバルト(II)の単核および二核錯体について八面体型の歪みと磁気異方性との関係を観察するために単結晶の磁化率測定による磁気異方性測定と磁気偏極中性子回折法による磁化密度測定および結晶構造のコバルト(II)の配列から、局所磁化率テンソル法により、磁気異方性のパラメーターを決定した。その結果、単核錯体では磁化容易軸を特定でき、二核錯体では二つのコバルト原子に誘起される磁気モーメントの方向が $30^\circ$ 傾いており、これが磁氣的異常性を引き起こしていることがわかった。

ポルフィラジン鉄・コロラジン鉄錯体に電子供与性を変化させた様々な軸配位子を反応させて数種の中間スピン型錯体を合成した。さらにフェノール酸素を持つシッフ塩基配位子の新規鉄(III)錯体を合成し、磁化率の温度依存性によりスピン状態を調べた所、 $S=5$ の高スピン型であった。一方、同配位子から得られる銅(II)錯体は二核錯体であり、反強磁性的相互作用が働いていた。そこで $S=3/2$ スピン系のコバルト(II)錯体の合成を図ったが得られたのはコバルト(III)錯体であった。合成条件を変えることにより混合原子価の三核錯体が得られ、正八面体型コバルト(II)の $S=3/2$ スピン状態を観測した。フェノール酸素とアルコール酸素を持つシッフ塩基配位子では混合原子価の三核錯体や六核錯体を得られ、後者では五配位三方両錐型のコバルト(II)の存在を確認した。アルコール酸素とカルボキシル基を持つ有機配位子の混合原子価四核マンガンの錯体の磁氣的性質を調べた所  $S=3/2$  を含む複雑な系であり、反強磁性的相互作用

が主であることを明らかにした。ピバル酸ニッケル二核錯体では強磁性的相互作用が観測され、 $S=2$  基底と考えられる。ペンダント基を有する  $N_3$  環状配位子の銅およびニッケル錯体ではペンダント基配位の有無による正八面体-正方錐の結晶構造変化およびこれに伴う吸収スペクトル変化を観察し、磁気スイッチングへの布石とした。非対称三脚型配位子のコバルト二核錯体では弱い強磁性的相互作用を示すものが見られ、単分子磁石に近い磁氣的挙動が観測された。アルコキッド架橋配位子のコバルト錯体ではコバルト二核錯体が得られ、反磁性コバルト(III)であることが判明した。これを II 価へ還元することを試みたが、サイリックボルタモグラムは不可逆的な酸化還元波を示し、この系はコバルト(III)二核が安定であることがわかった。少数核形成が見込める 4 座配位子およびキラル導入用連結配位子の結晶構造を決定し、金属集積のための情報を得た。ジフェノレート架橋ニッケル錯体について高磁場電子スピン共鳴法によりゼロ磁場分裂パラメーターを正確に決定した。これにより磁化率データにおける少量の不純物の寄与が浮き彫りとなった。6 座配位子を用いてフェノレート架橋およびアクア架橋のニッケル二核錯体を得た。メタノール架橋種も得られ、強磁性的相互作用が観測された。非対称 5 座配位子を用いることにより強磁性的相互作用を示すニッケル四核錯体を得ることができた。対称 3 座配位子ではわずかな反応条件の違いによりバナジウム四核錯体の集積形態が大きく異なる系があることを見出し、空隙の大きな結晶の窒素分子吸着能を調べた。3 種の非対称  $N_2O$  配位子を用いてコバルト錯体を合成した。これらは *mer/fac* 異性化現象を有し、これにより様々な水素結合形態を生じ、コバルト単位の超分子構造を示すことを見出した。

第二遷移系元素のルテニウム混合原子価二核について新規錯体を合成し、 $S=3/2$  スピン系としての二核ユニットの結晶構造・磁気異方性に関する情報を集めた。ルテニウム二核をジシアニド銀で連結を試みた所、付加物はあるが、鎖状錯体を形成するのは困難であることを見出した。一方テトラシアニドニッケルやテトラシアニド金では鎖状錯体が形成できることを確認し、鎖状形成に必要な連結配位子の条件を見出した。

次にこれまで合成した単核金属ユニットや二核金属ユニットの合成例をさらに増やした。そして連結配位子との反応を行い、一次元、二次元、三次元集積化を行った。テトラシアニド金酸を連結配位子として用いた場合は二座配位として働き、結果として *cis*-, *trans*-異性体が生じることが X 線結晶解析により明らかになった。興味深いことにこの異性体はルテニウム二核のカルボキシラトの置換基により変化し、これを検証するために

置換基の種類を増やしたものを合成し、置換基の対称性が *cis*-, *trans*-異性に影響を与えていることがわかった。連結配位子をテトラシアニド白金酸にすると、2 : 1 型の集積型錯体を得られた。この系は単結晶を得ることが難しかったが、合成条件の検討により微結晶ながら単結晶を得ることに成功し、SPring-8 のシンクロトロン放射光による X 線結晶解析を行う機会を得た。結晶構造決定によりテトラシアニド白金酸が四座でルテニウム二核を二次元的に集積した錯体であることを明らかにした。これは  $310 \text{ \AA}^3$  の空隙をもつ構造であり、ガス分子吸着が期待されたので、窒素ガス吸着能を調べたところ、I 型と IV 型が混在した吸着等温線が観測され、マイクロポラスとメソポラスが共存するという興味深い結果を得た。一方、テトラシアニド金酸の場合は結晶構造に小さな空隙が認められるものもあったが窒素吸着等温線のデータは吸着能が低いことが判明した。これらの二核ルテニウムのスピン集積型錯体においてはスピン間の磁氣的相互作用は弱く反強磁性的なものであった。混合原子価のルテニウム(II,III)二核錯体ではルテニウム二核をオクタシアノタングステン酸と組み合わせた集積型異種核錯体を構築し、カウンターカチオンの導入によりキュリー温度が 80 K に達する大きな保持力を持つものを見出した。その他、モリブデン二核、ロジウム二核を連結配位子でつないだ鎖状錯体について窒素吸着能を調べ、結晶構造との関連性を検討した。またいくつかの有機配位子について結晶構造を明らかにし、今後の研究展開への布石とした

## 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 56 件)

- (1) Masahiro Mikuriya, Shun Kawauchi, Kenta Ono, Ryoji Mitsuhashi, Nobuto Yoshinari, Takumi Konno, Hidekazu Tanaka, and Makoto Handa, Two-Dimensional Chain Complex Based on Diruthenium(II,III) Acetate and Tetracyanidoplatinate(II), *J. Supercond. Nov. Magn.* (2017) in press. DOI 10.1007/s10948-016-3643-7 査読有り
- (2) Jongwan LIM, Yunseok SHIN, Sanghoon RYU, Ryoji MITSUHASHI, Masataka Omote, Hiroshi Sakiyama, and Masahiro MIKURIYA, Ferromagnetic dinuclear nickel(II) complex with a Schiff-base having a di- $\mu$ -phenolato- $\mu$ -methanol- bridged core, *X-ray Struct. Anal. Online*, **2017**, *33*, 21-23. DOI: 10.2116/xraystruct.33.21 査読有り
- (3) Ryoji Mitsuhashi, Takayoshi Suzuki, Satoshi Hosoya, Masahiro Mikuriya, Hydrogen-Bonded Supramolecular

- Structures of Cobalt(III) Complexes with Unsymmetrical Bidentate Ligand: *mer/fac* Interconversion Induced by Hydrogen-Bonding Interactions, *Cryst. Growth Des.*, **2017**, *17*, 207-213. DOI: 10.1021/acs.cgd.6b01438 査読有り
- (4) M. Mikuriya, D. Yoshioka, R. Mitsuhashi, D. Luneau, D. Matoga, J. Szklarzewicz, and M. Handa, Magnetic Material Based on Mixed-valent Dinuclear pivalate and Cyanidometalate, *Acta Physica Polonica, A*, **2017**, *131*, 120-123. DOI: 10.12693/APhysPolA.131.120 査読有り
- (5) Masahiro MIKURIYA, Iyo MATSUSHIMA, Yukiko HANAMOTO, and Daisuke YOSHIOKA, Synthesis and Crystal Structure of *N,N*'bis(2-hydroxy-3,5-dimethylbenzyl)-*N,N*'dimethyl-1,2-ethanediamine, *X-ray Struct. Anal. Online*, **2017**, *33*, 1-2. DOI:10.2116/xraystruct.33.1 査読有り
- (6) Masahiro MIKURIYA, Yuko NAKA, Daisuke YOSHIOKA, Makoto Handa, Synthesis and Crystal Structure of Dinuclear Cobalt(III) Complexes with 1,3-Bis(5-nitrosalicylideneamino)-2-propanol and 1,3-Bis(3-nitrosalicylideneamino)-2-propanol, *X-ray Struct. Anal. Online*, **2016**, *32*, 55-58. DOI: 10.2116/xraystruct.32.55 査読有り
- (7) Masahiro MIKURIYA, Masami FUKUTANI, Masataka OMOTE, Daisuke YOSHIOKA, Ryoji MITSUHASHI, Hidekazu TANAKA, and Makoto HANDA, Synthesis and Crystal Structure of Another Tetranuclear Oxidovanadium(IV) Complex with 2,6-Bis(hydroxymethyl)-4-methylphenol Having an N<sub>2</sub>-Adsorption Property, *X-ray Struct. Anal. Online*, **2016**, *32*, 29-31. DOI: 10.2116/xraystruct.32.29 査読有り
- (8) Karl Rider, Béatrice Gillon, Arsen Gukasov, Grégory Chaboussant, Alain Cousson, Dominique Luneau, Ana Borta, Jean-François Jacquot, Ruben Checa, Yukako Chiba, Hiroshi Sakiyama, and Masahiro Mikuriya, Polarized Neutron Diffraction as a Tool for Mapping Molecular Magnetic Anisotropy: Local Susceptibility Tensors in Co<sup>II</sup> Complexes, *Chem. Eur. J.*, **2016**, *22*, 724-735. DOI: 10.1002/chem.201503400 査読有り
- (9) Masahiro Mikuriya, Naoyuki Masuda, Yoshihisa Kakuta, Shinya Minato, Takaya Inui, Daisuke Yoshioka, Mononuclear cobalt(III) complexes with *N*-salicylidene-2-hydroxy-5-bromobenzylamine and *N*-salicylidene-2-hydroxy-5-chlorobenzylamine, *Chem. Papers*, **2016**, *70*, 126-130. DOI: 10.1515/chempap-2015-0164 査読有り
- (10) Masahiro Mikuriya, Mayu Hamagawa, Natsuki Tomioka, Rika Fujimori, Daisuke Yoshioka, Shoichi Hori, Taro Kuriyama, Hiroshi Sakiyama, Makoto Handa, Ryoji Mitsuhashi, Nickel(II) complex with 1,4,7-tris(2-aminoethyl)-1,4,7-triazacyclononane, *Chem. Papers*, **2016**, *70*, 69-74. DOI: 10.1515/chempap-2015-0165 査読有り
- (11) Masahiro MIKURIYA, Kazufumi MIYOSHI, Shuhei KURANO, Jun TAGUCHI, Takanori KOTERA, and Daisuke YOSHIOKA, Synthesis and Crystal Structure of 1,4,7-Tris(2-mercaptoethyl)-1,4,7-triazacyclononane, *X-ray Struct. Anal. Online*, **2015**, *31*, 59-60. DOI: 10.2116/xraystruct.31.59 査読有り
- (12) Masahiro Mikuriya, Kenta Ono, Shun Kawauchi, Daisuke Yoshioka, Ryoji Mitsuhashi, and Makoto Handa, MIXED-METAL COMPLEXES OF RUTHENIUM(II,III) CARBOXYLATE AND TETRACYANIDOPLATINATE(II), *Chem. J. Moldova* **2015**, *10(2)*, 48-53. DOI: dx.doi.org/10.19261/cjm.2015.10(2).05 査読有り
- (13) Masahiro Mikuriya, Mayu Hamagawa, Natsuki Tomioka, Daisuke Yoshioka, Naoko Uehara, Rika Fujimori, Hiroki Yamamoto, Yoshinari Ando, Shoichi Hori, Taro Kuriyama, Ryoji Mitsuhashi, and Makoto Handa, Daisuke Yoshioka, Ryoji Mitsuhashi, and Makoto Handa, SYNTHESIS, CRYSTAL STRUCTURE, AND PROPERTIES OF COPPER(II) COMPLEXES WITH 1,4,7-TRIS(2-AMINOETHYL)-1,4,7-TRIAZACYCLONONANE, *Chem. J. Moldova* **2015**, *10(2)*, 40-47. DOI: dx.doi.org/10.19261/cjm.2015.10(2).04 査読有り
- (14) Masahiro Mikuriya, Mari Yano, Naoya Takahashi, Daisuke Yoshioka, Hidekazu Tanaka, and Makoto Handa, Synthesis and Crystal Structure of a Chain Complex of Copper(II) Pivalate and 1,2-Bis(4-pyridyl)ethane in Relation to Adsorption Property for N<sub>2</sub>, *X-ray Struct. Anal. Online*, **2015**, *31*, 47-48. DOI: 10.2116/xraystruct.31.47 査読有り
- (15) Yuya Hiraoka, Takahisa Ikeue, Hiroshi Sakiyama, Frederic Guegan, Dominique Luneau, Béatrice Gillon, Ichiro Hiromitsu, Daisuke Yoshioka, Masahiro Mikuriya, Yusuke Kataoka, and Makoto Handa, Unprecedented up-field shift in the <sup>13</sup>C NMR spectrum of the carbonyl carbons of the lantern-type dinuclear complex TBA[Ru<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>] (TBA<sup>+</sup> = tetra(*n*-butyl)ammonium cation), *Dalton*

- Trans.*, **2015**, *44*, 13439-13443. DOI: 10.1039/c5dt01680k 査読有り
- (16) Masahiro MIKURIYA, Masami FUKUTANI, and Daisuke YOSHIOKA, Synthesis and Crystal Structures of Dinuclear Dioxidovanadium(V) and Tetranuclear Oxidovanadium(IV) Complexes with 2,6-Bis(hydroxymethyl)-4-methylpheno I, *X-ray Struct. Anal. Online*, **2015**, *31*, 33-36. DOI: 10.2116/xraystruct.31.33 査読有り
- (17) Masahiro Mikuriya, Yusuke Tanaka, Daisuke Yoshioka, and Makoto Handa, Molecule-Based Magnetic Compounds made up from Dinuclear Ruthenium(II,III) Carboxylate and Dicyanidoargentate(I), *J. Supercond. Nov. Magn.*, **2015**, *28*, 1013-1016. DOI 10.1007/s10948-014-2646-5 査読有り
- (18) Masahiro Mikuriya, Melissa Schumacher, Chinatsu Kawano, Takahiro Akihara, Kenta Ono, Daisuke Yoshioka, Hiroshi Sakiyama, Makoto Handa, DINUCLEAR NICKEL(II) PIVALATE WITH  $\mu$ -AQUA AND DI- $\square$ -PIVALATO BRIDGES SHOWING A FERROMAGNETIC INTERACTION, *Chem. J. Moldova* **2014**, *9*(2), 62-66. DOI: 10.19261/cjm.2014.09(2).09 査読有り
- (19) Takahisa Ikeue, Naoko Sawada, Naomi Matsumoto, Ayaka Miyazaki, Tamotsu Sugimori, Masayuki Koikawa, Ichiro Hiromitsu, Katsumi Yoshino, Masahiro Mikuriya, Yusuke Kataoka, Makoto Handa, Synthesis and magnetic properties of an annulated dinuclear copper(II) phthalocyanine peripherally having bulky 2,6-dmethylphenoxy substituents, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **2014**, *18*, 708-714. DOI: 10.1142/S1088424614500485 査読有り
- (20) Masahiro MIKURIYA, Noriaki KAIHARA, Takashi ONO, Yusuke TANAKA, Daisuke YOSHIOKA, Hidekzu TANAKA, and Makoto HANDA, Synthesis and Crystal Structure of a Chain Complex of Molybdenum(II) Benzoate and 1,2-Bis(4-pyridyl)ethylene having an N<sub>2</sub>-Adsorption Property, *X-ray Struct. Anal. Online*, **2014**, *30*, 41-42. DOI: 10.2116/xraystruct.30.41 査読有り
- (21) Masahiro Mikuriya, Nobuyuki Nagao, Satoshi Kurahashi, Atsushi Tabuchi, Seiki Tomohara, Motohiro Tsuboi, Daisuke Yoshioka, Hiroshi Sakiyama, and Akira Fuyuhoro, MIXED-VALENT TETRANUCLEAR Mn<sup>II</sup>Mn<sup>III</sup><sub>3</sub> COMPLEX WITH 1,3-DIAMINO-2-HYDROXYPROPANE-*N*, *N'*, *N''*, *N'''*-TETRAACETIC ACID, *Chem. J. Moldova* **2014**, *9*(1), 100-105. DOI: 10.19261/cjm.2014.09(1)12 査読有り
- (22) Masahiro Mikuriya, Yusuke Tanaka, Daisuke Yoshioka, and Makoto Handa, MIXED-METAL COMPLEXES OF MIXED-VALENT DINUCLEAR RUTHENIUM(II,III) CARBOXYLATE AND TETRACYANIDONICKELATE(II), *Chem. J. Moldova* **2014**, *9*(1), 93-99. DOI: 10.19261/cjm.2014.09(1).11 査読有り
- [学会発表](計 111 件)
- (1) Masahiro Mikuriya, Chihiro Yamakawa, Daisuke Yoshioka, Ryoji Mitsuhashi, Hidekazu Tanaka, and Makoto Handa, Copper(II) benzoates with trimethoxy groups, March 6, 2017, Fifth International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials, Lisbon (Portugal).
- (2) Masahiro Mikuriya, Takanori Kotera, and Makoto Handa, Metal Complexes with Organic Tridentate Thiolic Ligands, December 5, 2016, The XXth International Winter School on Coordination Chemistry, Karpacz (Poland).
- (3) Masahiro Mikuriya, Daisuke Yoshioka, Ryoji Mitsuhashi, Dominique Luneau, Dariusz Matoga, Janusz Sklarzewicz, Makoto Handa, Mixed-metal complexes based on ruthenium pivalate and octacyanidotungstate, July 5, 2016, 42nd International Conference on Coordination Chemistry, Brest (France).
- (4) Masahiro Mikuriya, Daisuke Yoshioka, Ryoji Mituhashi, Dominique Luneau, Dariusz Matoga, Janusz Szklarzewicz, Makoto Handa, Magnetic Materials Based on Mixed-Valent Dinuclear Ruthenium Pivalate and Cyanidometalate, June 1, 2016, 6<sup>th</sup> International Advances in Applied Physics and Materials Science Congress & Exhibition, Istanbul (Turkey).
- (5) Masahiro Mikuriya, Shun Kawauchi, Kenta Ono, Ryoji Mituhashi, Nobuto Yoshinari, Takumi Konno, Hidekazu Tanaka, Makoto Handa, Two-Dimensional Chain Complex Based on Dinuclear Ruthenium(II,III) Acetate and Tetracyanidoplatinate(II), April 26, 2016, 5<sup>th</sup> International Conference on Superconductivity and Magnetism, Fethiye (Turkey).
- (6) Masahiro Mikuriya, Mayu Hamagawa, Natsuki Tomioka, Daisuke Yoshioka, Naoko Uehara, Rika Fujimori, Hiroki Yamamoto, Yoshinari Ando, Shoichi Hori, Taro Kuriyama, Ryoji Mitsuhashi, and Makoto Handa, SYNTHESIS, CRYSTAL STRUCTURE, AND PROPERTIES OF COPPER(II) COMPLEXES WITH 1,4,7-TRIS(2-AMINOETHYL)-1,4,7-TRIAZACYCLONONANEDECANE, 9 October, 2015, The XVIII-th International Conference

- "Physical Methods in Coordination and Supramolecular Chemistry", Chisinau (Moldova).
- (7) Ryoji Nukada, Masahiro Mikuriya, Makoto Handa, and Hiromitsu Naono, HYDROPHOBIC MICROPORE IN A CHAIN COMPOUND OF DINUCLEAR COPPER(II) BENZOATE WITH PYRAZINE—ADSORPTION PROPERTIES FOR N<sub>2</sub>, CCl<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, AND CH<sub>3</sub>CN, September 17, 2015, The 2nd International Porous and Powder Materials Symposium and Exhibition PPM 2015, Cesme Izmir (Turkey).
- (8) Masahiro Mikuriya, Mari Yano, Naoya Takahashi, Daisuke Yoshioka, Hidekazu Tanaka, and Makoto Handa, SYNTHESIS, CRYSTAL STRUCTURE, MAGNETIC PROPERTY, AND N<sub>2</sub>-ADSORPTION PROPERTY OF CHAIN COMPOUNDS OF DINUCLEAR COPPER(II) PIVALATE WITH N,N'-BIDENTATE LIGANDS, September 16, 2015, The 2nd International Porous and Powder Materials Symposium and Exhibition PPM 2015, Cesme Izmir (Turkey).
- (9) Masahiro Mikuriya, Makoto Handa, Cyanido-bridged Hetero Metal Complexes Based on Dinuclear Ruthenium Carboxylate, July 1<sup>st</sup>, 2015, Third EuCheMS Inorganic Chemistry Conference EICC-3: Chemistry over the horizon, Wroclaw (Poland).
- (10) M. Mikuriya, M. Hamagawa, N. Tomioka, R. Fujimori, D. Yoshioka, S. Hori, T. Kuriyama, H. Sakiyama, M. Handa, Nickel(II) complex with 1,4,7-tris(2-aminoethyl)-1,4,7-triazacyclononane, June 1, 2015, XXV. International Conference on Coordination and Bioinorganic Chemistry, Smolenice (Slovakia).
- (11) Masahiro Mikuriya and Makoto Handa, Metal-Assembled Complexes Based on Dinuclear Ruthenium Carboxylates as Smart Molecules, March 24, 2015, BIT's 1<sup>st</sup> Annual World Congress and EXPO of Smart Materials-2015, Busan (Republic of Korea).
- (12) Masahiro Mikuriya, Yusuke Tanaka, Daisuke Yoshioka, Hidekazu Tanaka, and Makoto Handa, Hetero-metal Chain Complexes of Ruthenium Carboxylates and Tetracyanidoaurate, March 9, 2015, Fourth International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials, Sitges (Spain).
- (13) Masahiro Mikuriya and Makoto Handa, Mixed-metal Complexes Based on Dinuclear Ruthenium Carboxylate and Cyanidometalate, December 1, 2014, The XIXth International Winter School on Coordination Chemistry, Karpacz (Poland).
- (14) Hideaki Ishida, Makoto Handa, Ichiro Hiromitsu and Masahiro Mikuriya, FASTENER EFFECT IN MAGNETIC INTERACTION OF CHAIN COMPOUNDS BASED ON MIXED-VALENT DINUCLEAR RUTHENIUM 3,4,5-TRIALKOXYBENZOATES, July 8, 2014, The 14<sup>th</sup> International Conference on Molecule-Based Magnets, Saint Petersburg (Russia).
- (15) Satoshi Kurahashi, Takahisa Ikeue, Akira Fuyuhiko, Akira Ikezaki, Tamotsu Sugimori, Masashi Takahashi, Makoto Handa, Mikio Nakamura, Daisuke Yoshioka, Masahiro Mikuriya, Structural Characterization of Iron Complexes with Octakis(4-*tert*-butylphenyl)porphyrzine and Octakis(4-*tert*-butylphenyl)corrolazine, June 24, 2014, Eighth International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines, Istanbul (Turkey).
- (16) Masahiro Mikuriya, Yusuke Tanaka, Daisuke Yoshioka, and Makoto Handa, MIXED-METAL COMPLEXES OF MIXED-VALENT DINUCLEAR RUTHENIUM(II,III) CARBOXYLATE AND TETRACYANIDONICKELATE(II), 30 May, 2014, The International Conference dedicated to the 55<sup>th</sup> anniversary from the foundation of the Institute of Chemistry of the Academy of Sciences of Moldova, Chisinau (Moldova).
- (17) Masahiro Mikuriya, Yusuke Tanaka, Daisuke Yoshioka, Makoto Handa, Molecule-based Magnetic Compounds Made Up from Dinuclear Ruthenium(II,III) Carboxylate and Dicyanidoargentate(I), May 1, 2014, 4<sup>th</sup> International Conference on Superconductivity and Magnetism, Antalya (Turkey).

〔図書〕(計1件)

- (1) 御厨正博, X線結晶解析と磁性金属錯体, 日本の結晶学(続編)第一部(学問的発展)(2014)

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

(4) 研究協力者

半田 真 (HANDA Makoto)  
 崎山博史 (SAKIYAMA Hiroshi)  
 Dominique LUNEAU (LUNEAU Dominique)  
 Beatrice GILLON (GILLON Beatrice)