

機関番号：12102

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2008～2010

課題番号：20350023

研究課題名（和文） 機能性金属多核錯体の合成・物性・反応

研究課題名（英文） Syntheses, physical properties, and reactivities of functional polynuclear complexes

研究代表者

大塩 寛紀 (OSHIO HIROKI)

筑波大学・大学院数理物質科学研究科・教授

研究者番号：60176865

研究成果の概要（和文）：

これまでに2つ以上の安定状態を有する多重双安定性を示す化合物に着目して研究を展開してきた。本研究ではスピン平衡や電子移動が絡んだ機能性化合物の創製と物性解明を目的として、多重安定性金属多核錯体について研究を行った。シアニ化物イオン架橋 Co-Fe 錯体では室温付近で電子移動に伴ったスピン転移が観測され、低温域で光によるスピン転移が可能であることを見出した。また、グリッド構造を持つ鉄(II)多核錯体において、多段階でスピン転移する系の合成に成功した。

研究成果の概要（英文）：

We focus on multiple bistability which has more than two thermodynamically stable phases. In this work, polynuclear complexes with multiple bistabilities were investigated in order to develop and elucidate functional materials due to spin transitions and electron transfer phenomena. Cyanide-bridged cobalt-iron complexes show electron transfer coupled spin transition in the region of room temperature. Moreover, multiple spin transitions were observed in iron(II) polynuclear system with a grid structure.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	7,800,000	2,340,000	10,140,000
2009年度	3,600,000	1,080,000	4,680,000
2010年度	3,600,000	1,080,000	4,680,000
年度			
年度			
総計	15,000,000	4,500,000	19,500,000

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：多核錯体、磁性、電子移動、酸化還元、外場応答性、混合原子価、シアニ化物イオン架橋、多重双安定性

1. 研究開始当初の背景

多様な酸化数やスピン状態をもつ金属イオンと、様々な置換基によって修飾できる配位子を組み合わせることで、「配位子場の強さ」や「酸化還元電位」を精密に制御した金属錯体の構築が可能である。このような金属

錯体の電子状態の多様性を利用することで複数の準安定状態をもつ双安定性分子の合成が可能であり、このような分子は準安定状態を光などの外場によりスイッチングできる分子素子としての展開が期待できる。例えば、スピン平衡鉄(II)単核錯体は、温度・光・

圧力によりそのスピン状態を低スピン(LS)から高スピン状態(HS)へ可逆に変換できる双安定分子であり、分子メモリとして機能する。また、異なる酸化数の金属イオンを複数個以上もつ混合原子価錯体では、金属イオン間の電子的相互作用に基づく酸化状態の異なる準安定状態をもち、電荷移動遷移吸収帯(IVCT)を照射することにより、酸化状態の変換が可能である。プルシアンブルー類塩体である $\text{KCo}_x[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ が、鉄-コバルトイオン間の IVCT 吸収帯の照射により、電荷移動を起こし、反磁性体と強磁性体の相互変換が可能で光誘起磁性体である事が見出されている。本研究では、これらの研究例をディスプレイな多核錯体へと展開し、分子素子としての応用を視野に入れて研究を行った。特にプルシアンブルー類塩体の最小単位であるシアン化物イオン架橋環状 4 核錯体 $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Co}^{\text{II}}_2]$ を単離し、金属イオン間の相互作用と酸化還元電位を制御することにより固体では不可能な多段階分子内電子移動が可能な分子素子を構築した。また、多核錯体でのスピン平衡を検討し、多段階のスピン転移現象の発現を狙った。

2. 研究の目的

これまで、分子中に状態変換が可能なフォトクロミックな部位を1つもつ双安定分子をもちい、外場応答性分子スイッチング素子の研究が数多く研究されてきた。本研究では、分子に複数の外場応答性物性変換部位を導入することで、複数の双安定状態をもつ多重双安定性分子や同じ温度で3つの準安定状態をもつ三安定性分子を合成し、外場により多段階で物性変換が可能な分子系の構築を目指して研究を行った。

3. 研究の方法

これまでに、シアン化物イオン架橋環状 4 核錯体 $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Co}^{\text{II}}_2(\text{CN})_6(\text{Tp})_2(\text{L})_4]$ ($\text{Tp} = \text{tris}(\text{pyrazolyl})\text{borate}$, $\text{L} = \text{bipyridine}$, phenanthroline) の単離に成功しており、温度に依存した多段階分子内電子移動を示す事を見出している。この錯体は、熱力学的に安定な常磁性 $[(\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{LS}})_2(\text{Co}^{\text{II}}_{\text{HS}})_2] \leftrightarrow$ 常磁性 $[(\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{LS}})(\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{LS}})(\text{Co}^{\text{II}}_{\text{HS}})(\text{Co}^{\text{III}}_{\text{LS}})] \leftrightarrow$ 反磁性 $[(\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{LS}})_2(\text{Co}^{\text{III}}_{\text{LS}})_2]$ の3つの酸化状態をもち、これらの状態間の IVCT 遷移エネルギーは、金属イオンの酸化還元電位差に依存すると考えられる。したがって、本研究ではまず金属イオンと配位子の組み合わせを変化させることで、励起波長を変えることにより、金属イオン間の電子移動を伴うクロミック反応と電子状態の自在制御を検討した。具体的には、配位子として各種置換基をもつ二座配位子および三座配位子をもちいて類似化合物の合成を試みた。特に、三座配位子に電子

供与性置換基を、二座配位子に電子吸引基を導入した場合は反磁性 $[(\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{LS}})_2(\text{Co}^{\text{III}}_{\text{LS}})_2]$ が安定化され、その逆の場合は常磁性 $[(\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{LS}})_2(\text{Co}^{\text{II}}_{\text{HS}})_2]$ が安定化されることが予想される。また、適切な配位子設計を行って、N6 配位環境を有する Grid 構造を持つ鉄(II) 多核錯体の合成を試み、多段階のスピンクロスオーバー現象の発現を試みた。

4. 研究成果

シアン化物イオン架橋環状 4 核錯体 $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Co}^{\text{II}}_2(\text{CN})_6(\text{Tp})_2(\text{L})_4]$ ($\text{Tp} = \text{tris}(\text{pyrazolyl})\text{borate}$, $\text{L} = \text{bipyridine}$, phenanthroline) の合成を参考に、bipyridine の代わりに 2,2'-bipyridine, dtbbpy = 4,4'-di-tert-butyl-2,2'-bipyridine をもちい、tris(pyrazolyl)borate の代わりに hydrotris(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)borate, をもちいることで、類似構造を持つシアン化物イオン架橋 4 核環状錯体を合成した。X 線構造解析・磁化率測定・紫外可視吸収スペクトル・電気化学測定・メスバウアースペクトル測定により、各錯体の電子状態について検討した。各種測定から予想される配位子場の強さから、反磁性の $\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{LS}}\text{-Co}^{\text{III}}_{\text{LS}}$ と常磁性の $\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{LS}}\text{-Co}^{\text{II}}_{\text{HS}}$ の制御が配位子の変換や温度・光などの外場でも可能であることが明らかとなった。この結果から、鉄-コバルト連結系の電子移動スピン転移システムにおいて、自在な電子状態制御が可能であることを実証した。

また、平面性の高い堅固な新規多座架橋配位子をもちい、金属多核錯体の合成を検討することにより、金属イオンが規則配列した 2 ~ 17 核までの多核錯体を得ることに成功した。コバルト 9 核グリッド型錯体では、金属イオン間にフェリ磁性的相互作用が働き、極低温域で単分子磁石挙動を示すことが明らかとなった。また、N6 配位環境を提供する平面性の高い配位子をもちいることで、鉄(II) 4 核グリッド型錯体を得た。この化合物は、温度に依存し、 $[(\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{HS}})_2(\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{LS}})_2] \leftrightarrow [(\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{HS}})_3(\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{LS}})] \leftrightarrow [(\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{HS}})_4]$ の3状態を取りうる事が、単結晶 X 線構造解析・磁化率測定・メスバウアースペクトルから明らかとなった。

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 29 件)

1) M. Nihei, Y. Sekine, N. Suganami, K. Nakazawa, A. Nakao, H. Nakao, Y. Murakami, H. Oshio, "Controlled Intramolecular Electron Transfers in Cyanide-bridged Molecular Squares by

Chemical Modifications and External Stimuli”, *J. Am. Chem. Soc.*, 133, 3592-3600, **2011**, 査読有

2) K.P. Rao, T. Kusamoto, R. Sakamoto, Y. Yamamoto, S. Kume, M. Nihei, H. Oshio, H. Nishihara, “Platinadithiolene-conjugated pyrylium salt with strong intramolecular donor-acceptor interaction”, *Chem. Commun.*, 47, 2330-2332, **2011**, 査読有

3) M. Nihei, N. Takahashi, H. Nishikawa, H. Oshio, “Spin-crossover behavior and electrical conduction property in iron(II) complexes with tetrathiafulvalene moieties”, *Dalton Trans.*, 40, 2154-2156, **2011**, 査読有

4) K. Mitsumoto, M. Ui, M. Nihei, H. Nishikawa, H. Oshio, “Single chain magnet of a cyanide bridged Fe^{II}/Fe^{III} complex”, *CrysEngComm*, 12, 2697-2699, **2010**, 査読有

5) M. Nihei, Y. Sekine, N. Suganami, H. Oshio, “Thermally Two-stepped Spin Transitions Induced by Intramolecular Electron Transfers in a Cyanide-bridged Molecular Square”, *Chem. Lett.*, 39, 978-979, **2010**, 査読有

6) N. Hoshino, Y. Sekine, M. Nihei, H. Oshio, “Achiral single molecule magnet and chiral single chain magnet”, *Chem. Commun.*, 46, 6117-6119, **2010**, 査読有

7) M. Kurashina, A. Eguchi, E. Kanesaki, T. Shiga, H. Oshio, “Syntheses and properties of cobalt and nickel hydroxide nano sheets”, *Int. J. Mod. Phys.*, 24, 2291-2296, **2010**, 査読有

8) X. Bao, J.-L. Liu, J.-D. Leng, Z. Lin, M.-L. Tong, M. Nihei, H. Oshio, “Spin Crossover versus Low-Spin Behaviour Exhibited in 2D and 3D Supramolecular Isomers of [Fe^{II}(2,4-bpt)₂] · Guest”, *Chem. –Eur. J.*, 16, 7973-7978, **2010**, 査読有

9) X. Bao, J.-D. Leng, Z.-S. Meng, Z. Lin, M.-L. Tong, M. Nihei, H. Oshio, “Tuning the Spin States of Two Apical Iron(II) Ions in the Trigonal-Bipyramidal [Fe^{II}(μ-bpt)₃]₂Fe^{II}₃(μ₃-O)²⁺ Cations Through the Choice of Anions”, *Chem. –Eur. J.*, 16, 6169-6174, **2010**, 査読有

10) M. Nihei, H. Tahira, N. Takahashi, Y. Otake, Y. Yamamura, K. Saito, H. Oshio, “Multiple Bistability and Tristability with Dual Spin-State Conversions in [Fe(dpp)₂][Ni(mnt)₂] · MeNO₂”, *J. Am. Chem. Soc.*, 132, 3553-3560, **2010**, 査読有

11) H. Nishikawa, H. Oshima, K. Narita, H. Oshio, “Syntheses of new TTF-based metal complexes for conducting and magnetic

systems: Schiff base-type metal complex with partially oxidized TTF moiety”, *Phys. B*, 405, S55-60, **2010**, 査読有

12) T. Shiga, G.N. Newton, J.S. Mathieson, T. Tetsuka, M. Nihei, L. Cronin, H. Oshio, “Ferromagnetically coupled chiral cyanide-bridged {Ni₆Fe₄} cages”, *Dalton Trans.*, 39, 4730-4733, **2010**, 査読有

13) T. Matsumoto, T. Shiga, M. Noguchi, T. Onuki, G. N. Newton, N. Hoshino, M. Nakano, H. Oshio, “Contrasting Magnetism of [Mn^{III}₄] and [Mn^{II}₂Mn^{III}₂] Squares”, *Inorg. Chem.*, 49, 368-370, **2010**, 査読有

14) H. Nishikawa, W. Yasuoka, K. Sakairi, H. Oshio, “Synthesis and Physical Properties of a New Single-Component Molecular Conductor [Au(dhdt)₂]”, *Polyhedron*, 28, 1634-1637, **2009**, 査読有

15) N. Hoshino, T. Shiga, M. Nihei, H. Oshio, “Chiral dinuclear complexes with tetradentate ligands derived from (R)-(+)-1, 1'-binaphthyl-2,2'-diamine”, *Polyhedron*, 28, 1754-1757, **2009**, 査読有

16) M. Nihei, M. Ui, H. Oshio, “Cyanide-bridged Tri- and Tetra-nuclear Spin Crossover Complexes”, *Polyhedron*, 28, 1718-1721, **2009**, 査読有

17) N. Hoshino, A. M. Ako, A. K. Powell, H. Oshio, “Molecular Magnets Containing Wheel Motifs”, *Inorg. Chem.*, 48, 3396-3407, **2009**, 査読有

18) T. Shiga, T. Onuki, T. Matsumoto, H. Nojiri, G. N. Newton, N. Hoshino, H. Oshio, “Undecanuclear Mixed-Valence 3d-4f Bimetallic Clusters”, *Chem. Commun.*, 3568-3570, **2009**, 査読有

19) G. N. Newton, G. J. T. Cooper, D. Schuch, T. Shiga, S. Khanra, D.-L. Long, H. Oshio, L. Cronin, “cis-tach Based Pentadecadentate Ligands as Building Blocks”, *Dalton Trans.*, 1549-1553, **2009**, 査読有

20) T. Shiga, T. Matsumoto, M. Noguchi, T. Onuki, N. Hoshino, G. N. Newton, M. Nakano, H. Oshio, “Cobalt Antiferromagnetic Ring and Grid Single-Molecule Magnet”, *Chem. Asian. J.*, (Cover Picture), 4, 1660-1663, **2009**, 査読有

21) N. Hoshino, M. Nakano, H. Nojiri, W. Wernsdorfer, H. Oshio, “Templating Odd numbered Magnetic Rings: Oxovanadium heptagons sandwiched by β-cyclodextrins”, *J. Am. Chem. Soc.*, 131, 15100-15101, **2009**, 査読有

22) A. Akine, A. Akimoto, T. Shiga, H.

Oshio, T. Nabeshima, "Synthesis, Stability, and Complexation Behavior of Isolable Salen-Type, N_2S_2 and N_2SO Ligands Based on Thiol and Oxime Functionalities", *Inorg. Chem.*, 47, 875-885, 2008, 査読有

23) M. Nihei, L. Han, H. Tahira, H. Oshio, "Syntheses, Structures and Magnetic Properties of Iron(II) Complexes with Bulky Tridentate Ligands", *Inorg. Chim. Acta*, 361, 3926-3930, 2008, 査読有

24) T. Shiga, N. Hoshino, H. Nojiri, H. Oshio, "Syntheses, Structures and Magnetic Properties of Manganese-Lanthanide Hexanuclear Complexes", *Inorg. Chim. Acta*, 361, 4113-4117, 2008, 査読有

25) M. Nihei, M. Ui, N. Hoshino, H. Oshio, "Cyanide Bridged Fe(II,III) Cube with Multi-stepped Redox Behavior", *Inorg. Chem.*, 47, 6106-6108, 2008, 査読有

26) K. Mitsumoto, T. Shiga, M. Nakano, M. Nihei, H. Nishikawa, H. Oshio, "Spin Canting in a Cobalt(II) Radical Complex with an Acentric Counter Anion", *Eur. J. Inorg. Chem.*, (Cover picture), 31, 4851-4855, 2008, 査読有

27) K. Mitsumoto, M. Nihei, T. Shiga, H. Oshio, "Heptanuclear Nickel(II) Wheel with Redox Active Eight Ferrocenyl Groups", *Chem. Lett.*, 37, 966-967, 2008, 査読有

28) T. Ikoma, H. Oshio, M. Yamamoto, Y. Ohba, M. Nihei, "Peculiarity in the Electronic Structure of Cu(II) Complex Ferromagnetically Coupled with Bisimino Nitroxides", *J. Phys. Chem. A*, 112, 8641-8648, 2008, 査読有

29) S. Takaiishi, M. Takamura, T. Kajiwarra, H. Miyasaka, M. Yamashita, M. Iwata, H. Matsuzaki, H. Okamoto, H. Tanaka, S. Kuroda, H. Nishikawa, H. Oshio, K. Kato, M. Takata, "Charge-Density-Wave to Mott-Hubbard Phase Transition in Quasi-One-Dimensional Bromo-Bridged Pd Compounds", *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 12080-12084, 2008, 査読有

[学会発表] (計 88 件)

1) 西川浩之, 北島亮介, 三ツ元清孝, 大塩寛紀, 「TTF-金属錯体の構造と伝導性」、『日本化学会第91春季年会』、2011年3月29日、神奈川大学横浜キャンパス (神奈川)

2) 三ツ元清孝, 西川浩之, 大塩寛紀, 「シアン化物イオン架橋ヘテロメタル 14 核錯体の合成と構造」、『日本化学会第91春季年会』、2011年3月26日、神奈川大学横浜キャンパス (神奈川)

ンパス (神奈川)

3) 岡本佑樹, 関根良博, 二瓶雅之, 大塩寛紀, 「シアン化物イオン架橋 Fe-Co 六核錯体の合成とスピン転移挙動」、『日本化学会第91春季年会』、2011年3月26日、神奈川大学横浜キャンパス (神奈川)

4) 星野哲久, 吉田典史, 志賀拓也, 二瓶雅之, 大塩寛紀, 「電子移動反応を示すシアン化物イオン架橋一次元錯体」、『日本化学会第91春季年会』、2011年3月28日、神奈川大学横浜キャンパス (神奈川)

5) 手塚瑤貴, 志賀拓也, 関根良博, NEWTON Graham Neil, 二瓶雅之, 大塩寛紀, 「シアン化物イオン架橋コバルト-鉄かご状 10 核錯体のスピン状態に関する研究」、『日本化学会第91春季年会』、2011年3月28日、神奈川大学横浜キャンパス (神奈川)

6) 関根良博, 二瓶雅之, 中尾朗子, 村上洋一, 大塩寛紀, 「FeCo 四核錯体におけるスピン転移挙動の解明」、『日本化学会第91春季年会』、2011年3月28日、神奈川大学横浜キャンパス (神奈川)

7) 大塩寛紀, 「分子構造に基づく特異な磁性」、『新学術研究「配位プログラミング」09-2 超分子研究会 (招待講演)』、2011年1月21日、慶應義塾大学

8) 志賀拓也, 大塩寛紀, 「特異な集積化様式を利用したナノ磁性体・機能性分子の構築」、『筑波大学戦略イニシアティブ(A)「機能物質創製研究拠点」第一回若手シンポジウム (招待講演)』、2011年1月5日、つくば国際会議場

9) 三ツ元清孝, 西川浩之, 大塩寛紀, 「TTF 部位をもつキューブ状 8 核錯体の電子状態変換」、『有機固体若手の会冬の学校 2010』、2010年12月10日、諏訪湖苑 (長野)

10) 大塩寛紀, 「多重安定金属錯体の合成と物性」、『第4回東北大学 G-COE 研究会「金属錯体の固体物性科学最前線-錯体化学と固体物性物理と生物物性の連携新領域創成をめざして-」(招待講演)』、2010年12月4日、東北大学 (仙台)

11) 大塩寛紀, 「特異な分子構造に基づく電子機能」、『配位プログラミング第一回 A02 班班会議 (招待講演)』、2010年11月6日、登別温泉 第一滝本本館西館会議室 (北海道)

12) 吉田典史, 高橋智美, 星野哲久, 志賀拓也, 二瓶雅之, 野尻浩之, 大塩寛紀, 「環状三核ユニットを有するヘテロメタル七核錯体の磁氣的性質」、『第60回錯体化学討論会』、2010年9月28日、大阪国際交流センター (大阪市)

13) 岡本佑樹, 関根良博, 二瓶雅之, 大塩寛紀, 「シアン化物イオン架橋鉄-コバルト多核錯体におけるスピン転移と単分子磁石挙動」、『第60回錯体化学討論会』、2010年9

月30日、大阪国際交流センター（大阪市）
14) 星野哲久，中野元裕，野尻浩之，Wernsdorfer Wolfgang，大塩寛紀、「シクロデキストリンを用いた反強磁性的相互作用をもつバナジル 6, 7, 8 員環錯体の合成と磁性」、『第60回錯体化学討論会』、2010年9月27日、大阪国際交流センター（大阪市）

15) 北島亮介，西川浩之，大塩寛紀、「TTF 部位を持つ新規配位子とその金属錯体の合成と構造」、『第60回錯体化学討論会』、2010年9月28日、大阪国際交流センター（大阪市）

16) 三ツ元清孝，大塩寛紀、「シアン化物イオン架橋[Fe^{III}/Fe^{II}/Ni^{II}/Co^{II}]₃ 元金属 10 核錯体の合成と磁性」、『第60回錯体化学討論会』、2010年9月28日、大阪国際交流センター（大阪市）

17) 木村宣久，二瓶雅之，大塩寛紀、「ジアリールエテン部位をもつ Fe(II)錯体の合成と物性」、『第60回錯体化学討論会』、2010年9月28日、大阪国際交流センター（大阪市）

18) 松本卓士，志賀拓也，ニュートン グラハム，二瓶雅之，大塩寛紀、「平面性の高い多座配位子を用いたイミダゾール架橋[2×2]グリッド型錯体の合成」、『第60回錯体化学討論会』、2010年9月28日、大阪国際交流センター（大阪市）

19) 三ツ元清孝，西川浩之，大塩寛紀、「TTF 部位をもつシアン化物イオン架橋 8 核キューブ型錯体の電子状態変換」、『第4回分子科学討論会』、2010年9月14日、大阪大学豊中キャンパス（豊中市）

20) 西川浩之，北島亮介，大塩寛紀、「TTF 部位を有する新規金属錯体の合成と物性」、『第4回分子科学討論会』、2010年9月16日、大阪大学豊中キャンパス（豊中市）

21) 関根良博，二瓶雅之，大塩寛紀、「外部刺激による[Fe₂Co₂]環状四核錯体の分子内電子移動制御」、『日本化学会 第4回 関東支部大会』、2010年8月31日、筑波大学 筑波キャンパス

22) 吉田典史，高橋智美，星野哲久，志賀拓也，二瓶雅之，野尻浩之，大塩寛紀、「環状三核ユニットを有するヘテロメタル七核錯体の磁気的性質」、『日本化学会 第4回 関東支部大会』、2010年8月30日、筑波大学 筑波キャンパス

23) 三ツ元清孝，西川浩之，大塩寛紀、「シアン化物イオン架橋鉄-コバルト多核錯体における電子移動誘起スピン転移」、『日本化学会 第4回 関東支部大会』、2010年8月30日、筑波大学 筑波キャンパス

24) 木村宣久，二瓶雅之，大塩寛紀、「ジアリールエテン誘導体をもつ遷移金属錯体の合成」、『日本化学会 第4回 関東支部大会』、

2010年8月30日、筑波大学 筑波キャンパス

25) 岡本佑樹，関根良博，二瓶雅之，大塩寛紀、「シアン化物イオン架橋鉄-コバルト多核錯体におけるスピン転移と単分子磁石挙動」、『日本化学会 第4回 関東支部大会』、2010年8月30日、筑波大学 筑波キャンパス

26) 北島亮介，西川浩之，大塩寛紀、「TTF 部位を持つ新規配位子とその金属錯体の合成と構造」、『日本化学会 第4回 関東支部大会』、2010年8月30日、筑波大学 筑波キャンパス

27) 星野哲久，中野元裕，野尻浩之，Wolfgang Wernsdorfer，大塩寛紀、「シクロデキストリンを用いたバナジル 6, 7, 8 員環錯体の磁性」、『日本化学会 第4回 関東支部大会』、2010年8月30日、筑波大学 筑波キャンパス

28) 手塚瑤貴，志賀拓也，関根良博，Graham Neil Newton，二瓶雅之，大塩寛紀、「キラル配位子を有するシアン化物イオン架橋鉄-コバルトかご状10核錯体の合成と物性」、『日本化学会 第4回 関東支部大会』、2010年8月30日、筑波大学 筑波キャンパス

29) 松本卓士，志賀拓也，Graham Neil Newton，二瓶雅之，大塩寛紀、「平面性の高い複素環多座配位子を用いた環状多核錯体の合成」、『日本化学会 第4回 関東支部大会』、2010年8月30日、筑波大学 筑波キャンパス

30) M. Nihei, Y. Sekine, H. Oshio, 「Control of Intramolecular Electron Transfers in Cyanide-bridged Molecular Squares」、『Pacifichem 2010 (招待講演)』、Honolulu, Hawaii, USA (15, December 2010)

31) H. Oshio, 「Metal complexes with multiple bistability」、『Pacifichem 2010 (招待講演)』、Honolulu, Hawaii, USA (17, December 2010)

32) Y. Sekine, M. Nihei, H. Oshio, 「Charge transfer induced spin transition in a cyanide-bridged molecular square」、『Pacifichem 2010』、Honolulu, Hawaii, USA (19, December 2010)

33) G. N. Newton, H. Oshio, 「Diamino triazole-based ligands as polynuclear cluster building blocks」、『Pacifichem 2010』、Honolulu, Hawaii, USA (19, December 2010)

34) H. Nishikawa, H. Oshio, M. Higa, R. Kondo, S. Kagoshima, A. Nakao, H. Sawa, 「Structural study of charge ordered insulating phase of DODHT salts」、『Pacifichem 2010』、Honolulu, Hawaii, USA (16, December 2010)

35) H. Oshio, 「Magnetism Characteristic of Molecular Structures」, 『2nd Dalton Transactions International Symposium (DTIS2) (招待講演)』, Hong Kong, China (16, November 2010)

36) M. Nihei, Y. Sekine, H. Oshio, 「Control of Intramolecular Electron Transfers in Cyanide-bridged Molecular Squares」, 『11th Conference on Solid State Chemistry and Inorganic Synthesis (CSSCIS-2010) (招待講演)』, 2010, Shanghai, China (14, November 2010)

37) M. Nihei, Y. Sekine, H. Oshio, 「Control of intramolecular electron transfers in cyanide-bridged molecular squares」, 『60th Anniversary Conference on Coordination Chemistry in OSAKA, Osaka』, International House, Osaka, Japan (27, September 2010)

38) G.N. Newton, H. Oshio, 「The Magnetic and Redox Properties of Polynuclear Complexes based on Diaminotriazole」, 『60th Anniversary Conference on Coordination Chemistry in OSAKA, Osaka』, International House, Osaka, Japan (27, September 2010)

39) H. Oshio, M. Nihei, T. Shiga, N. Hoshino, G. Newton, M. Nakano, H. Nojiri, W. Wernsdorfer, 「Magnetism Characteristic of Molecular Structures」, 『The 12th International Conference on Molecule-Based Magnets (ICMM12) (招待講演)』, Beijing, China (12, October 2010)

40) K. Mitsumoto, H. Nishikawa, H. Oshio, 「Spin Transition in a Cyanide-Bridged Tetradecanuclear Complex」, 『The 12th International Conference on Molecule-Based Magnets (ICMM12)』, Beijing, China (9, October 2010)

41) H. Oshio, 「Multiple bistability in multinuclear metal complexes」, 『11th Eurasia Conference on Chemical sciences (EuAsCs11) (招待講演)』, the Dead sea, Jordan (6, October 2010)

42) H. Oshio, 「Multiple bistability in cyanide bridged Fe-Co complexes」, 『International Conference on Coordination Chemistry (ICCC39) (招待講演)』, Adelaide, Australia (28, July 2010)

43) 三ツ元清孝, 北畠亮介, 西川浩之, 大塩寛紀, 「TTF 部位をもつシアニド化物イオン架橋 8 核キューブ型錯体の合成と物性」, 日本化学会第 90 春季年会、2010 年 3 月 28 日、近畿大学

44) 北畠亮介, 西川浩之, 大塩寛紀, 「マクロサイクリック TTF 配位子とその金属錯体の合成と構造」, 日本化学会第 90 春季年会、

2010 年 3 月 28 日、近畿大学

45) 西川浩之, 大島博典, 大塩寛紀, 「TTF 連結金属錯体の圧力下における物性」, 日本化学会第 90 春季年会、2010 年 3 月 28 日、近畿大学

46) N. Hoshino, M. Nakano, H. Nojiri, W. Wernsdorfer, H. Oshio, 「Templating Odd Numbered Magnetic Rings, Oxovanadium Heptagons, Sandwiched by β -Cyclodextrins」, 『Phase transition and Dynamical properties of Spin Transition Materials 2010』, Tsukuba, Japan (6, February 2010)

47) K. Mitsumoto, E. Oshiro, H. Nishikawa, H. Oshio, 「Structures and Magnetic Properties of Cyanide-bridged $[\text{Fe}_8\text{Ni}_6]$ and $[\text{Fe}_8\text{Co}_6]$ Clusters」, 『Phase transition and Dynamical properties of Spin Transition Materials 2010』, Tsukuba, Japan (6, February 2010)

48) H. Tahira, M. Nihei, H. Oshio, 「Multiple Bistability in a Multi-component Material of $[\text{Fe}(\text{dpp})_2][\text{Ni}(\text{mnt})_2]_2 \cdot \text{MeNO}_2$ 」, 『Phase transition and Dynamical properties of Spin Transition Materials 2010』, Tsukuba, Japan (6, February 2010)

49) Y. Sekine, M. Nihei, H. Oshio, 「Spin Transition in a Cyanide-bridged Molecular Square」, 『Phase transition and Dynamical properties of Spin Transition Materials』, Tsukuba, Japan (6, February 2010)

50) 大塩寛紀, 「分子構造に基づく特異な電子機能」, 新学術領域研究「配位プログラミング」第 2 回全体会議、2010 年 1 月 19 日、つくば国際会議場

51) 大塩寛紀, 「分子構造に基づく特異な磁性」, 高分子学会・超分子研究会「精密無機化学を基盤とする超分子金属錯体」, 2010 年 1 月 21 日、慶應義塾大学

〔図書〕(計 2 件)

1) 志賀拓也, 大塩寛紀, 錯体化学会選書 5 藤田誠・塩谷光彦 編著「超分子金属錯体」2-9 章 分子磁石の自己集合、三共出版, **2009**, 225-263

2) 志賀拓也, 大塩寛紀, 錯体化学会選書 3 山下正廣・小島憲道 編著「金属錯体の現代物性化学」2-3 章 単分子磁石の化学、三共出版, **2008**, 95-121

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大塩 寛紀 (OSHIO HIROKI)

筑波大学・大学院数理物質科学研究科・教授
研究者番号: 6 0 1 7 6 8 6 5