

43113
077
F10

ナノ磁性分子の合成と展開

(課題番号 15205008)

平成 15 年度～平成 17 年度 科学研究費補助金 (基盤研究 (A))

研究成果報告書

平成 18 年 3 月

研究代表者 大塩 寛紀

(筑波大学数理物質科学研究科教授)

寄贈
大塩寛紀氏

06003639

はしがき

本研究報告書は、平成 15-17 年度の 3 年間にわたって文部科学省科学研究補助金（基盤研究 A，課題番号 15205008）の交付を受け、筑波大学数理物質科学研究科物質創成先端科学専攻分子化学フロンティア錯体化学研究室において行われた「ナノ磁性分子の合成と展開」に関する研究成果をまとめたものである。

本研究は、研究室のスタッフや学生諸君の他に多くの方々の協力の下に進められたものである。ここに深く感謝の意を表する次第である。

研究組織

研究代表者 大塩 寛紀（筑波大学・数理物質科学研究科・教授）
研究分担者 二瓶 雅之（筑波大学・数理物質科学研究科・講師）

研究経費

平成 15 年度	33,000	千円
平成 16 年度	3,900	千円
平成 17 年度	3,900	千円
総計	40,800	千円

研究の背景

高い基底スピン多重度と負のゼロ磁場分裂定数をもつ錯体分子は、比較的低い磁場で分子内のスピンの揃う超常磁性を示す。この錯体分子は、十分低い温度（ブロッキング温度）で磁化の反転が凍結（分子が磁化）され磁石となるため、単分子磁石（ナノ磁性分子）と呼ばれる。ナノ磁性分子は、量子スピントネル効果、量子スイッチなどメゾスコピック系特有の量子物性を示す点に特徴がある。また、分子自身が磁石として働くため、磁気メモリー等の分子素子として期待される物質群である。

1993年、D.N. Hendrickson（米国）、G. Christou（米国）、D. Gatteschi（イタリア）らは、マンガン12核錯体 $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CH}_3)_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ が $S=10$ の基底スピン状態をもち、極低温で磁気ヒステリシスを示す超常磁性体であることを報告した。この化合物は、単に分子が磁化するだけでなく、メゾスコピック系特有の量子効果による磁化の反転を示すことから、化学・物理の両面から中心に勢力的に研究されている分野であるが、日本オリジナルなナノ磁性体が無いことが日本における量子磁性研究の発展の律速となっていた。しかし、2000年、我々は日本オリジナルの骨格構造を持つキューバン型鉄4核単分子錯体を合成し、さらに、架橋配位子の化学修飾により $S=29/2$ の非常に大きなスピン多重度を基底状態にもつ基底高スピン・クラスター分子の合成も可能にした。本申請研究では、我々の開発した架橋配位子を発展させることにより、様々なサイズの単分子磁石を合成することを当初の目標に置いた。

本研究の目的

金属イオンと有機配位子からなる金属錯体は、金属イオンに基づく多様な電子構造と有機化合物の優れた分子性・設計性が相乗的に組み合わせられ、無機物や有機物が単独では実現不可能な物性発現が可能である。本研究では、この金属錯体の長所を活用し複数の金属イオンを強磁性的に集積化したクラスター分子を合成することにより、次の研究を行う。

- 1) 現在合成されている単分子磁石の最大スピン多重度は $S = 10$ である。本申請研究では新規多核化配位子を用いることにより、 $S = 20$ 以上のスピン多重度を基底状態に持つ高スピクラスター分子を合成する。すなわち、巨大ナノ磁性分子を合成し、量子とバルクの境界領域に発現すると期待される新しい物性を探索する。
- 2) マンガン酸化物は Mn(III, IV) 間の二重交換相互作用による遍歴磁性体で、巨大磁気抵抗を示す。我々は、この固体から最小ユニットを取り出すことにより、混合原子価金属イオン間の二重交換相互作用を利用した世界最小の微小ナノ磁性分子を合成する。
- 3) 巨大局在スピン（ナノ磁性分子）と非局在伝導電子が共存する局在・非局在電子共存ナノ磁性分子を合成し、巨大スピンの作る局所磁場と伝導電子間の相互作用による磁気抵抗等の新しい物性を探る

研究成果の概要

本申請研究より、フェノール基とアルコール基をもつシッフ塩基が、金属イオンとの反応により様々な骨格構造をもつ同核および異核金属多核錯体を合成できることを見出した。合成した錯体のいくつかは、量子スピントネル効果・量子スイッチなどメゾスコピック系特有の量子物性を示し、今後の量子物性化学の研究に有効な知見を与える物質群を合成することができた。具体的には下記の通りである。

- 世界最小単分子磁石：三座シッフ塩基を架橋配位子とする混合原子価 $\text{Mn}^{\text{III}}\text{Cu}^{\text{II}}$ 2 核錯体 $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Cu}^{\text{II}}(\text{sap})_2\text{Cl}(\text{MeOH})]$ を合成した。この錯体は金属イオン間に強磁性的相互作用 ($J = 80 \text{ K}$) が働き $S=5/2$ のスピン基底状態を持つ高スピン分子である。本錯体の極低温で交流磁化率の測定により、本錯体がブロッキング温度 0.5 K の単分子磁石であることを明らかにした。
- リングマグネットの合成：シッフ塩基 4 座配位子と塩化マンガンや塩化鉄との反応により、リング構造やホイール構造をもつ錯体を合成した。ホイール構造をもつ $\text{Mn}^{\text{II,III}}$ 錯体はブロッキング温度 1.0 K の単分子磁石である。

また、 Fe^{III}_7 リングマグネットは、トンネルギャップが比較的大きい $S=0$ 基底状態をもつ分子であった。

- 異核金属錯体の合成法の確立：シッフ塩基と金属イオンの僅かな錯形成定数の違いを利用し、一つの配位環境で異なった金属イオンを含む錯体合成法を確立した。この方法により、 $[\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{Ln}^{\text{III}}_2]$ ($\text{Ln}=\text{Gd}, \text{Tb}, \text{Sm}$), $[\text{Mn}^{\text{III}}_4\text{Ln}^{\text{III}}_2]$ ($\text{Ln}=\text{Gd}, \text{Tb}, \text{Y}$), $[\text{Mn}_2\text{Ln}_4]$ ($\text{Ln}=\text{Tm}, \text{Lu}$), $[\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{Co}^{\text{II}}_4]$ や単分子磁石である $[\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{Cu}^{\text{II}}_2]$ ($S = 3$) $[\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{Ni}^{\text{II}}_2]$ ($S = 6$), $[\text{Mn}^{\text{III}}_4\text{Tb}^{\text{III}}_2]$ を合成した。
- 酸化物クラスター分子の合成：ホール注入により様々な物性をしめす。本研究において、5座有機架橋配位子(L)とMnイオン・Cuイオンの反応により、酸化物イオン架橋子混合原子価 $\text{Mn}^{\text{III,IV}}$ 12核コアを分子中にもつ混合原子価錯体 $[\text{Mn}^{\text{III}}_8\text{Mn}^{\text{IV}}_4\text{Cu}^{\text{II}}_8(\text{O})_{16}(\text{Ac})_4(\text{MeO})_4(\text{L})_4](\text{NO}_3)_4$ を合成することができた。更に、配位子とMnイオンとの反応により可逆な4段階一電子酸化還元挙動を示す混合原子価13核錯体 $[\text{Mn}^{\text{III}}_{12}\text{Mn}^{\text{IV}}\text{O}_6(\text{OH})_4(\text{OMe})_2(\text{L})_6](\text{NO}_3)_2$ 錯体が生じることを見出した。さらにこの錯体の電気化学的酸化により、異なった磁氣的挙動を示す1電子および2電子酸化体を単離することが可能である。この錯体は、更に反応条件を制御することにより異なった酸化物コア構造をもつ錯体を合成できることを見出した。

本研究により、様々な量子物性を示す錯体を合成し、この成果の一部が Chemistry & Industry 誌 2005年4月18日号および Chemical & Engineering News 誌 2005年5月2日号に紹介された。

ナノ磁性体は、メゾスコピック系特有の量子物性を示し、単にメモリーデバイスだけでなく将来の量子デバイスとしての応用が期待される物質である。これまでのナノ磁性体研究は、ブロッキング温度を上げる物質開発と量子トンネル効果の機構解明に関する研究が主であった。しかし、本研究で開発した異核金属錯体のワンポット合成法により様々な分子構造をもつ化合物の合成が可能となり、物質化学として量子物性研究の新展開を図ることが期待される。

発表論文

1. “Mixed Valent Fe(II,III) Wheel with $S = 29/2$ Ground State”, H. Oshio, N. Hoshino, T. Ito, M. Nakano, F. Renz, and P. Guetlich, *Angew. Chem.* **2003**, *42*, 223-224.
2. “Syntheses, Structures and Magnetic Properties of Multinuclear Manganese Complexes with Schiff Base Ligands”, N. Hoshino, T. Ito, M. Nihei, and H. Oshio, *Inorg. Chem. Commun.*, **2003**, *6*, 377-380.
3. “Multinuclear Nickel(II) Complexes with Schiff Base Ligands”, N. Hoshino, T. Ito, M. Nihei, and H. Oshio, *Synth. Met.* **2003**, *137*, 1309-1310.
4. “Structure and Magnetic Properties of Metal cubes”, M. Nihei, N. Hoshino, T. Ito, and H. Oshio
Polyhedron, **2003**, *22*, 2359-2362.
5. “Structures and Magnetic Properties of Di- and Trinuclear Nickel(II) Complexes with Phenoxo and Acetato Bridges”, S. Koizumi, M. Nihei, H. Oshio, *Chem. Lett.* **2003**, *32*, 812-819.
6. “Structure of Cofacial Cyclic Dimer with Schiff Base Ligands”, S. Yamashita, M. Nihei, and H. Oshio, *Chem. Lett.* **2003**, *32*, 808 - 809.
7. “Spectroelectrochemical Studies on Mixed Valence States in a Cyanide Bridged Molecular Square, $[\text{Ru}^{\text{II}}_2\text{Fe}^{\text{II}}_2(\square\text{-CN})_4(\text{bpy})_8](\text{PF}_6)_4 \cdot \text{CHCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ”, H. Oshio, H. Onodera, and T. Ito, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 3946-3950.
8. “Single Molecule Magnets of Ferrous Cubes: Structurally Controlled Magnetic Anisotropy”, H. Oshio, N. Hoshino, T. Ito, and M. Nakano, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8805 – 8812.
9. “A Novel Ferromagnetically Coupled Dinuclear Manganese(II) Complex with Phenoxo Bridges”, S. Koizumi, M. Nihei, H. Oshio, *Chem. Lett.* **2004**, *33*, 896 - 897.
10. “A Dinuclear $\text{Mn}^{\text{III}}\text{-Cu}^{\text{II}}$ Single-Molecule Magnet”, H. Oshio, M. Nihei, A. Yoshida, H. Nojiri, M. Nakano, A. Yamaguchi, Y. Karaki, H. Ishimoto, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 843 - 848.
11. “Antiferromagnetic Fe^{III}_6 Ring and Single-Molecule Magnet $\text{Mn}^{\text{II}}_3\text{Mn}^{\text{III}}_4$ Wheel”, H. Oshio, M. Nihei, S. Koizumi, M. Nakano, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1208-1210.
12. “A Hetero-Metal Single-Molecule Magnet of $[\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{Ni}^{\text{II}}_2\text{Cl}_2(\text{salpa})_2]$ ”, H. Oshio, M. Nihei, S. Koizumi, T. Shiga, H. Nojiri, M. Nakano, N. Shirakawa, M. Akatsu, *J. Am. Chem.* **2005**, *127*, 4568-4569.
13. “High-spin Molecules with Magnetic Anisotropy towards SMM”, M. Nakano and

- H. Oshio, *Chem. Eur. J.* as Concept Article **2005**, *11*, 5178 - 5185.
14. “Two-step Spin Conversion in a Cyanide Bridged Ferrous Square”, M. Nihei, M. Ui, M. Yokota, L.-Q. Han, A. Maeda, H. Kishida, H. Okamoto, H. Oshio, *Angew. Chem.* **2005**, *44*, 6484 - 6487.
 15. “Paramagnetic Platinum-Rhodium Octamers Bridged by Halogen Ions To Afford a Quasi-1D System”, K. Uemura, K. Fukui, H. Nishikawa, S. Arai, K. Matsumoto, H. Oshio, *Angew. Chem.* **2005**, *44*, 5459 – 5464.
 16. “Charge Ordering and Pressure-induced Superconductivity in \square ”-(DODHT)₂PF₆”, H. Nishikawa, Y. Sato, K. Kikuchi, I. Ikemoto, J. Yamada, H. Oshio, R. Kondo, S. Kagoshima, *Phys. Rev. B*, **2005**, *72*, 052510-1 – 052510-4.
 17. “Synthesis, Structure, and Physical Properties of an Iron(II) Complex with Four Ferrocenyl Groups”, L. Han, M Nihei, H. Oshio, *Polyhedron*, **2005**, *24*, 2409 -2412.
 18. “Structure and Magnetic Property of a Phosphate Bridged Octadecanuclear Cu(II) Complex”. T. Shiga, K. Maruyama, M. Nihei, H. Oshio, *Chem. Lett.* **2005**, *34*, 1648-1649.

Books and Review articles

1. “集積型金属錯体の科学：物質機能の多様性を求めて”，大塩寛紀（共著），化学同人，**2003**，59-60.
2. “Iron(III) Spin Crossover Coumpounds”，Topics in Current Chemistry Vol. 233, Spin Crossover in Transition Metal Compounds I, edited by P. Guetlich and H. A. Goodwin, H. Oshio, Y. Maeda, P. J. Koningsbruggen, Springer-Verlag Heidelberg, **2004**, 259 – 324.
3. “Cyanide-bridged Iron(II)-M(II) molecular squares, M(II) = Fe(II), Co(II), Cu(II)” Cyanide compounds, edited by J. R. Sharpley, H. Oshio and T. Ito, *Inorganic Syntheses*, Wiley Publishers, **2004**, *34*, 178 - 183.
4. “Molecular Cubes with High-spin ground states”, H. Oshio and T. Shiga, *Sci. Tech. Adv. Mater.*, **2005**, *6*, 567-570.

学会発表

国際会議発表

招待講演

1. Synthesis and Property of Novel Iron(II) Complex with Redox Active Ligands. M. Nihei and H. Oshio, 8th Eurasia Conference on Chemical Sciences, Hanoi, Vietnam, Aug.21-24, 2003.
2. Single Molecule Magnets of Mixed-Metal System. M. Nihei, S. Koizumi, A. Yoshida, and H. Oshio, 21st Century COE Program in the Joint Meeting of the 2nd International Symposium on "Future Oriented Interdisciplinary Materials Science" and the 1st International Tsukuba-symposium on "Nano-Science", Tsukuba, Japan, Nov.17-18, 2003.
3. Syntheses of High-Spin Cluster Molecules. H. Oshio, International Workshop on "Physics on Nanoscale Magnets", Kyoto, Japan, Dec.1-4, 2003.
4. Superparamagnetic Behaviours in Mixed-metal Clusters. M. Nihei, S. Koizumi, A. Yoshida, and H. Oshio, Frontiers of Physical Chemistry on Molecular Materials, Nagoya, Japan, Jan.13-14, 2004.
5. Mixed Metal High-Spin Molecules. H. Oshio, 1st Japan-Korea Joint Symposium on Chemistry of Transition Metal Compounds, Fukuoka, Japan, Feb.19-21, 2004.
6. Single Molecule Magnets of Homo and Hetero Metal Complexes. H. Oshio, Japan-France Workshop on Transition Metal Compounds, Tokyo, Japan, Apr.23-25, 2004.
7. Hetero-Metal High-spin Molecules. H. Oshio, 21st century COE International Symposium on Chemistry of Nano-sized Transition Metal Complexes toward Unexpected Science, Sendai, Japan, June10-11, 2004.
8. Mixed Metal Complexes with High-spin Ground States. H. Oshio, 17th International Conference on Coordination Chemistry, Merida, Mexico, Jul.18-23, 2004.
9. Single Molecule Magnets of Mixed-Metal Complexes. H. Oshio, The 5th Japan-China Joint Symposium on Metal Cluster Compounds, Okazaki, Japan, Jul.30-Aug.1, 2004.
10. Superparamagnetic Metal Complexes. H. Oshio, The 12th Japan-Korea Joint Symposium on "Organometallic and Coordination Chemistry", Sendai, Japan, Aug.3-6, 2004.
11. Homo- and Hetero-Metal Single-Molecule Magnets. H. Oshio, A Symposium on Exotic Materials, Salt Lake City, USA, Oct.15-20, 2004.

12. Synthesis of Multi-Nuclear High-spin Complexes. H. Oshio, Japan-Singapore symposium on Nanoscience and Nanotechnology, Singapore, Nov.2-3, 2004.
13. Syntheses of Multi-nuclear Complexes with Multi-Stabilities. H. Oshio, 2004 Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscienc, Korea, Nov.20-23, 2004.
14. Superparamagnetism in Metal Complexes. H. Oshio, The 3rd International Symposium on Future oriented Interdisciplinary Materials Science, Tsukuba, Japan, Nov.24-26, 2004.
15. Cyanide Bridged Molecular Squares. H.Oshio, 229th ACS National Meeting; The Metal-Cyanide Renaissance, On the Tricentennial of the Synthesis of Prussian Blue, San Diego, USA, Mar.13-17, 2005.
16. Single Molecule Magnets. H. Oshio, National Taiwan University, Taipei, Taiwan, Apr.13-15, 2005.
17. Homo-and Hetero-metal Single Molecule Magnets. H.Oshio, University of Florida, Gainesville, USA, Sep.13-15, 2005.
18. Novel Mn(III,IV) oxo-clusters encapsulated in coordination space. H.Oshio, M. Nihei, S. Yamashita, T. Shiga, H. Nojiri, and H. Sawa, Pachichem 2005, Honolulu, Hawaii, Dec.15-20, 2005.
19. Homo- and hetero-metal single molecule magnets. H. Oshio, M. Nihei, S. Koizumi, and T. Shiga, Pachichem 2005, Honolulu, Hawaii, Dec.15-20, 2005.
20. Syntheses of Homo-and Hetero-Metal Single Molecule Magnets. H. Oshio, International Conference; Single-Molecule Quantum Magnets and Single-Chain Quantum Magnets-New Generation of Quantum Molecular Nano-Magnets, Okazaki, Aichi, Japan, Mar.10-13, 2006.

口頭発表

1. Cyanide Bridged Iron(II) Square with Tri-stability. M. Nihei, M. Ui, H. Oshio, International chemical congress of pacific basin societies, Hawaii, USA, Dec.15-20, 2005.

ポスター発表

1. Superparamagnetic Behaviours in Mixed-metal Tetranuclear complexes, [Mn^{III}2M^{II}2] (M = Cu, Ni) (P-12). S. Koizumi, M. Nihei, and H. Oshio, 5th Japan-China Joint Symposium on Metal Cluster Compounds, Okazaki, Jul.30-Aug.1, 2004.
2. Crystal Structures and Conductive Properties of Dihydro-TTF Dithiolato Metal Complexes (P-23). H. Nishikawa, K. Yokoyama, T. Kodama, K. Kikuchi, I. Ikemoto, J. Yamada, and H. Oshio, 5th Japan-China Joint Symposium on Metal

- Cluster Compounds, Okazaki, Jul.30-Aug.1,2004.
3. Syntheses and Spin-crossover Behavior of Novel Iron(II) Complexes (P6.031). M. Nihei and H. Oshio, 17th International Conference on Coordination Chemistry, Merida, Mexico, Jul.18-23, 2004.
 4. High-spin Molecules of Mixed-metal $[\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{Cu}^{\text{II}}_2]$ and $[\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{Ni}^{\text{II}}_2]$ Complexes (PA-121). S. Koizumi, M. Nihei, and H. Oshio, 9th International Conference on Molecule-based Magnets, Tsukuba, Oct.4-8, 2004.
 5. Structures, Magnetic Properties and Electrochemical Behavior of $[\text{Mn}^{\text{VI}}\text{Mn}^{\text{III}}_{12}]$ and $[\text{Fe}^{\text{III}}_{13}]$ (PA-125). K. Hasumi, S. Yamashita, M. Nihei, and H. Oshio, 9th International Conference on Molecule-based Magnets, Tsukuba, Oct.4-8, 2004.
 6. Magnetic Properties of Dinuclear MnIII-CuII Single-molecule Magnet (PA-138). A. Yoshida, M. Nihei, H. Nojiri, M. Nakano, A. Yamaguchi, H. Ishimoto, and H. Oshio, 9th International Conference on Molecule-based Magnets, Tsukuba, Oct.4-8, 2004.
 7. Structure, Magnetic Property and Electrical Conductivity of One-dimensional Bis(oxalate) Pt Complex Attached by Cu(II) Ions”(PB-063). C. Yamamoto, M. Nihei, H. Nishikawa, M. Hedo, Y. Uwatoko, H. Sawa, H. Kitagawa, Y. Taguchi, Y. Iwasa, and H. Oshio, 9th International Conference on Molecule-based Magnets, Tsukuba, Oct.4-8, 2004.
 8. Crystal Structure and Physical Properties of $(\text{DODHT})_2\text{FeCl}_4$ ” (PB-049). H. Nishikawa, Y. Yasuda, T. Kodama, K. Kikuchi, I. Ikemoto, J. Yamada, and H. Oshio, 9th International Conference on Molecule-based Magnets, Tsukuba, Oct.4-8, 2004.
 9. Syntheses and Spin-crossover Behavior of Iron(II) Complexes with Functional Groups (PB-107). L. Han, M. Nihei, N. Takahashi, and H. Oshio, 9th International Conference on Molecule-based Magnets, Tsukuba, Oct.4-8, 2004.
 10. NMR Study of Dinuclear Molecular Magnet $\text{Mn}^{\text{III}}\text{Cu}^{\text{II}}(5\text{-Br-sap})_2\text{Cl}(\text{MeOH})$ (PB138). Y. Fujii, S. Hayasaki, H. Hashimoto, M. Chiba, A. Yoshida, M. Nihei, H. Oshio, B. Chen, and T. Kubo, 9th International Conference on Molecule-based Magnets, Tsukuba, Oct.4-8, 2004.
 11. Iron(II) Spin-crossover Complexes with Functional Groups. M. Nihei, N. Takahashi, T. Maeshima, and H. Oshio, International Symposium on Molecular Conductors, Shonan, Japan, July 17-21, 2005.
 12. Charge Ordering Insulating State in DODHT salts(P3-28). H. Nishikawa, Y. Sato, T. Kodama, K. Kikuchi, I. Ikemoto, J. Yamada, H. Oshio, R. Kondo, and S. Kagoshima, 6th International Symposium on Crystalline Organic Metals,

- Superconductors, and Ferromagnets, Florida USA, Sep.13-15, 2005.
13. Syntheses and Magnetic Properties of Heptanuclear Manganese Wheel(P-108). S. Koizumi, M. Nihei, H. Nojiri, M. Nakano, N. Shirakawa, M. Akatsu, and H. Oshio, 1st International Conference on Chemistry of Coordination Space, Okazaki, Japan, Nov. 2005.
 14. Conductive Metal Complexes with Dihydratetrafulvalene Ligands(P-024). Nishikawa, W. Yasuoka, and H. Oshio, 1st International Conference on Chemistry of Coordination Space, Okazaki, Japan, Nov.14-15, 2005.
 15. Iron(II) Spin-crossover Complexes with Functional Groups(P-062). M. Nihei, L. Han, T. Maeshima, and H. Oshio, 1st International Conference on Chemistry of Coordination Space, Okazaki, Japan, Nov. 14-15, 2005.
 16. Structures and Magnetic Properties of $[\text{Mn}^{\text{VI}}\text{Mn}^{\text{III}}_{12}]$ and $[\text{Fe}^{\text{III}}_{13}]$ (P-106). K. Hasumi, S. Yamashita, S. Koizumi, M. Nihei, H. Nojiri, and H. Oshio, 1st International Conference on Chemistry of Coordination Space, Okazaki, Japan, Nov.14-15, 2005.
 17. Syntheses and Physical Properties of Iron(II) Spin-crossover Complexes with TTF Moieties(P-107). N. Takahashi, M. Nihei, and H. Oshio, 1st International Conference on Chemistry of Coordination Space, Okazaki, Japan, Nov.14-15, 2005.
 18. Heterometal Single-molecule Magnets of Tetranuclear $[\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{Cu}^{\text{II}}_2]$ and $[\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{Ni}^{\text{II}}_2]$ complexes(620). S. Koizumi, M. Nihei, T. Shiga, H. Nojiri, M. Nakano, N. Shirakawa, M. Akatsu, and H. Oshio, International chemical congress of pacific basin societies, Hawaii, USA, Dec.15-20, 2005.
 19. Syntheses, Structures and Magnetic Properties of Fe(II) Spin-crossover Complexes with Ferrocenyl groups(621). L. Han, M. Nihei, and H. Oshio, International chemical congress of pacific basin societies, Hawaii, USA, Dec.15-20, 2005.
 20. One-dimensional Alternating Antiferromagnetic Chain Accompanying Charge Ordering in DODHT Organic Superconductor(386). H. Nishikawa, Y. Sato, K. Kikuchi, T. Kodama, I. Ikemoto, J. Yamada, H. Oshio, R. Kondo, and S. Kagoshima, International chemical congress of pacific basin societies, Hawaii, USA, Dec.15-20, 2005.

国内学会発表

招待講演

1. 単分子磁石の化学と物理. 大塩寛紀, 日本物理学会 2005 年秋季大会 (領域 7), 大阪市立大学杉本キャンパス, 2005 年 9 月 12 日-15 日.

2. 基底高スピン多核錯体の合成と展開. (2F2-12), 大塩寛紀, 日本化学会第 86 春季年会 2006 年, 日本大学西船橋キャンパス, 2005 年 3 月 27 日 - 30 日.

口頭発表

1. [Mn(III)Cu(II)]多核錯体の超常磁性. 大塩寛紀、野尻浩之、二瓶雅之、小泉智史、吉田彩乃, 日本物理学会 2003 年秋季大会 (領域 3), 岡山大学, 2003 年 9 月 20 日.
2. 単分子磁石[Mn^{III}₂Cu^{II}₂](M = Cu, Ni)異核金属クラスターの合成と磁氣的性質 (1Eb-01). 小泉智史、二瓶雅之、梶原孝志、伊藤翼、大塩寛紀, 第 53 回錯体化学討論会, 山形大学小白川キャンパス, 2003 年 9 月 24 日-26 日.
3. キノン共役ピリジン配位子を含む金属錯体の合成と物性 (2Ab-09). 二瓶雅之、大塩寛紀, 第 53 回錯体化学討論会, 山形大学小白川キャンパス, 2003 年 9 月 24 日-26 日.
4. ダブルキューバンコア構造を有する[Mn₆Cu₁₀]16 核錯体の構造と物性 (3Eb-05). 山下覚、二瓶雅之、大塩寛紀, 第 53 回錯体化学討論会, 山形大学小白川キャンパス, 2003 年 9 月 24 日-26 日.
5. 集積化部位を有する新規鉄(II)スピנקロスオーバー錯体の合成と物性 (3B3-44). 二瓶雅之、大塩寛紀, 日本化学会第 84 春季年会, 関西学院大学西宮上ヶ原キャンパス, 2004 年 3 月 26 日-29 日.
6. シッフ塩基多座配位子を有する Mn 多核錯体の構造、磁氣的性質 (3B3-44). 吉田彩乃、二瓶雅之、大塩寛紀, 日本化学会第 84 春季年会, 関西学院大学西宮上ヶ原キャンパス, 2004 年 3 月 26 日-29 日.
7. 混合原子価 Mn(II,III) 7 核錯体の合成と磁氣的性質 (3B3-51). 小泉智史、二瓶雅之、梶原孝志、伊藤翼、大塩寛紀, 日本化学会第 84 春季年会, 関西学院大学西宮上ヶ原キャンパス, 2004 年 3 月 26 日-29 日.
8. シッフ塩基及びその還元体を配位子にもつ鉄(III)多核錯体の合成と磁氣的性質 (講演要旨集 p239, 2Ea08). 小泉智史、二瓶雅之、大塩寛紀, 第 54 回錯体化学討論会, 熊本大学, 2004 年 9 月 23 日-25 日.
9. 球状コア構造を持つ Mn(III,IV)、及び Fe(III)13 核錯体の構造と物性 (講演要旨集 p241, 2Ea12). 蓮見高円、山下覚、二瓶雅之、大塩寛紀, 第 54 回錯体化学討論会, 熊本大学, 2004 年 9 月 23 日-25 日.
10. 複合機能をもつ Fe(II)スピנקロスオーバー錯体の合成と物性 (講演要旨集 p405, 3Ea04). 二瓶雅之、大塩寛紀, 第 54 回錯体化学討論会, 熊本大学, 2004 年 9 月 23 日-25 日.
11. C₆₀-TTF ドナー-アクセプター系の合成と物性 (4A13). 西川浩之、中村孝弘、板倉篤志、兒玉健、菊地耕一、池本勲、近松真之、吉田郵司、八瀬清志、大塩寛紀, 分子構造総合討論会 2004, 広島大学・広島市立大学, 2004 年 9

月 27 日-30 日.

12. TTF 部位を持つ鉄(II)スピנקロスオーバー錯体の合成と物性 (講演予稿集 I p158, 2C6-34). 二瓶雅之、高橋延和、前嶋禎、大塩寛紀, 日本化学会第 85 春季年会 2005 年, 神奈川大学, 2005 年 3 月 26 日-29 日.
13. シッフ塩基配位子をもつ新規 Mn(III)·Gd(III)多核錯体の合成と磁氣的性質 (講演予稿集 I p148, 4C5-18). 小泉智史、志賀拓也、二瓶雅之、大塩寛紀, 日本化学会第 85 春季年会 2005 年, 神奈川大学, 2005 年 3 月 26-29 日.
14. アルコキシ基を有する多座配位子を用いた MnLn クラスターの合成・構造と磁性 (講演予稿集 I p148, 4C5-19). 志賀拓也、大塩寛紀, 日本化学会第 85 春季年会 2005 年, 神奈川大学, 2005 年 3 月 26 日-29 日.
15. (DODHT)₂FeCl₄ の伝導性と磁性 (講演予稿集 I p366, 4G4-04). 西川浩之、安田有里、兒玉健、菊池耕一、池本勲、山田順一、大塩寛紀, 日本化学会第 85 春季年会 2005 年, 神奈川大学, 2005 年 3 月 26 日-29 日.
16. 異核金属単一分子磁石の合成と磁性”(日本物理学会講演概要集第 3 分冊 25pXN-1). 大塩寛紀、二瓶雅之、志賀拓也、小泉智史、中野元裕、野尻浩之、白川直樹、赤津光洋, 日本物理学会第 60 回年次大会 2005 年, 東京理科大学野田キャンパス, 2005 年 3 月 24 日-27 日.
17. 圧力有機超伝導体β”-(DODHT)₂PF₆ における電荷秩序”(日本物理学会講演概要集第 4 分冊 27aYL-11). 西川浩之、佐藤陽介、菊池耕一、兒玉健、池本勲、山田順一、大塩寛紀、近藤隆祐、鹿兒島誠一, 日本物理学会第 60 回年次大会 2005 年, 東京理科大学野田キャンパス, 2005 年 3 月 24 日-27 日.
18. パルス磁場による単分子磁石 Mn(II/III)₇ 核錯体の研究. 小泉智史、志賀拓也、二瓶雅之、中野元裕、野尻浩之、大島勇吾、白川直樹、赤津光洋、大塩寛紀, 第 54 回錯体化学討論会, 新潟朱鷺メッセ, 新潟, 2005 年 9 月 23 日-25 日.
19. アルコキシ基を有するシッフ塩基配位子をもちいた銅(II)多核錯体の合成と磁氣的性質. 倉科昌、志賀拓也、大塩寛紀, 第 54 回錯体化学討論会, 新潟朱鷺メッセ, 新潟, 2005 年 9 月 23 日-25 日.
20. 鉄(II)環状四核錯体の合成と多段階スピン転移挙動. 宇井真由美、二瓶雅之、横田瑞穂、前田充史、岸田英夫、岡本博、大塩寛紀, 第 54 回錯体化学討論会, 新潟朱鷺メッセ, 新潟, 2005 年 9 月 23 日-25 日.
21. 静磁場及びパルス磁場による Mn(II/III) 7 核単分子磁石の磁気緩和挙動 (講演予稿集 P16, 1A01). 小泉智史、志賀拓也、二瓶雅之、野尻浩之、中野元裕、白川直樹、赤津光洋、大塩寛紀, 第 44 回電子スピンサイエンス学会年会, 仙台市戦災復興記念館, 2005 年 10 月 24 日-26 日.
22. 複合機能をもつ鉄(II)スピנקロスオーバー錯体の合成と物性 (4F1-20).

- 二瓶雅之、韓玲芹、前嶋禎、大塩寛紀、日本化学会第 86 春季年会、日本大学西船橋キャンパス、2006 年 3 月 27 日-30 日。
23. 拡張キュバンコアを有するマンガン 8 核錯体の合成・構造と磁氣的性質 (4F3-44). 志賀拓也、白川直樹、大塩寛紀、日本化学会第 86 春季年会、日本大学西船橋キャンパス、2006 年 3 月 27 日-30 日。
24. β'' - (DODHT)₂PF₆ の圧力下絶縁相 (4E1-32). 西川浩之、志賀拓也、大塩寛紀、比嘉百夏、近藤隆祐、鹿児島誠一日本化学会第 86 春季年会、日本大学西船橋キャンパス、2006 年 3 月 27 日-30 日。

ポスター発表

1. Cu(II) イオンが配位した 1 次元ビスオキサト白金錯体の構造と電気伝導性 II (2EP-207), 山本千尋、二瓶雅之、北川宏、田口康二郎、岩佐義宏、大塩寛紀、第 53 回錯体化学討論会、山形大学小白川キャンパス、2003 年 9 月 24 日-26 日。
2. 単分子磁石 [Mn^{III}Cu^{II}] 二核錯体の磁氣的性質 (2EP-228). 吉田彩乃、野尻浩之、二瓶雅之、梶原孝志、伊藤翼、大塩寛紀、第 53 回錯体化学討論会、山形大学小白川キャンパス、2003 年 9 月 24 日-26 日。
3. フェノキシ基とアルコキシ基により架橋された異核 4 核錯体 [Mn^{III}₂Cu^{II}₂] (M = Cu, Ni) の合成と磁氣的性質 (1Pa-126). 小泉智史、二瓶雅之、大塩寛紀、分子構造総合討論会 2003 京都テルサ、2003 年 9 月 24 日。
4. フェロセニル基を有する新規 Fe(II) 錯体の合成と物性 (1PC-044). 韓玲芹、二瓶雅之、大塩寛紀、日本化学会第 84 春季年会、関西学院大学西宮上ヶ原キャンパス、2004 年 3 月 26 日-29 日。
5. [Mn₂Ln₂(L)₂] クラスターの合成・構造と磁氣的性質 (講演要旨集 p350, 2PE199). 志賀拓也、大塩寛紀、第 54 回錯体化学討論会、熊本大学、2004 年 9 月 23 日-25 日。
6. 縮小π電子系を有する TTF 類縁体を配位子とした金属錯体の物性 (講演要旨集 p350, 2PE200). 西川浩之、安岡恒、横山浩平、菊池耕一、山田順一、大塩寛紀、第 54 回錯体化学討論会、熊本大学、2004 年 9 月 23 日-25 日。
7. Cu(II) イオンが組み込まれた一次元ビスオキサト白金錯体における伝導性の圧力効果” (3P014). 山本千尋、西川浩之、辺土正人、上床美也、澤博、北川宏、大塩寛紀、分子構造総合討論会 2004、広島大学・広島市立大学、2004 年 9 月 27 日-30 日。
8. 架橋配位子を用いた Fe(II) スピントスオーバー多核錯体の合成と物性 (講演予稿集 I p742, 2PB-032). 韓玲芹、二瓶雅之、大塩寛紀、日本化学会第 85 春季年会 2005 年、神奈川大学、2005 年 3 月 26 日・29 日。

9. ラジカル部位をもつ鉄(II)スピנקロスオーバー錯体の合成と物性 (講演予稿集 I p744, 2PB-038). 前嶋禎、二瓶雅之、大塩寛紀, 日本化学会第85春季年会2005年, 神奈川大学, 2005年3月26日・29日.
10. 複合機能をもつ Fe(II)スピנקロスオーバー錯体の合成と物性(講演要旨集 P381, PE-070). 二瓶雅之、前嶋禎、巨瀬友佳、大塩寛紀, 第54回錯体化学討論会, 新潟朱鷺メッセ, 新潟, 2005年9月23日-25日.
11. 希土類イオンを含む多核クラスターの構造と物性(講演要旨集 P297, PB-062). 志賀拓也、野尻浩之、大塩寛紀, 第54回錯体化学討論会, 新潟朱鷺メッセ, 新潟, 2005年9月23日-25日.
12. 新規銀錯体[Ag(dppTTF)]PF₆の合成と結晶構造(講演要旨集 P252, PA-215). 成田和代、高橋延和、西川浩之、二瓶雅之、大塩寛紀, 第54回錯体化学討論会, 新潟朱鷺メッセ, 新潟, 2005年9月23日-25日.
13. リン酸イオン及びその誘導体を用いた Cu(II)18核・Mn(II/III)9核錯体の合成と物性(講演要旨集 P251, PA-214). 丸山和也、志賀拓也、大塩寛紀, 第54回錯体化学討論会, 新潟朱鷺メッセ, 新潟, 2005年9月23日-25日.
14. β''-(DODHT)₂PF₆の圧力下磁化率(1P025). 西川浩之、志賀拓也、大塩寛紀、比嘉百夏、近藤隆祐、鹿児島誠一, 分子構造総合討論会, 東京工業大学, 2005年9月23日-25日.
15. MnCu 異核金属複核錯体の超常磁性(講演予稿集 p236, P-10). 二瓶雅之、吉田彩乃、野尻浩之、中野元裕、山口明、石本英彦、大塩寛紀, 第32回ヘテロ原子化学討論会, つくば国際会議場, 2005年12月4日-6日.
16. Mn₂-M₂ (M = Ni, Cu) 異核金属4核錯体の磁氣的性質(講演予稿集 p238, P-11). 小泉智史、志賀拓也、二瓶雅之、野尻浩之、中野元裕、白川直樹、赤津光洋、大塩寛紀, 第32回ヘテロ原子化学討論会, つくば国際会議場, 2005年12月4日-6日.
17. 混合原子価 Mn(II/III/IV)11核錯体の合成と磁氣的性質(1PB-029). 小泉智史、二瓶雅之、大塩寛紀, 日本化学会第86春季年会2006年, 日本大学西船橋キャンパス, 2006年3月27日-30日.

その他 (学会主催・受賞・新聞報道記事)

1. 大塩寛紀. 平成17年度日本化学会学術賞受賞「基底高スピン多核錯体の合成と展開」, 2006年3月.
2. 報道記事: 研究プロジェクトの研究記事. Chemistry & Industry 誌 2005年4月18日号.
3. 報道記事: 研究プロジェクトの研究記事. Chemical & Engineering News 誌 2005年5月2日号.