

明 細 書

発明の名称： 磁性体

技術分野

[0001] 本発明は磁性体に係り、特に、金属錯体有機分子の化合物であって、磁性薬、磁性材料等金属錯体有機分子自体が磁性キャリアを必要とすることなく、自身で磁性を発揮することができる磁性体に関するものである。

背景技術

[0002] 強磁性を有する金属錯体有機分子として、本願出願人は、金属サレン錯体を提案した。この金属サレン錯体では、不対電子対の電子スピンの基本骨格に対して上又は下方向を向いているため、金属サレン錯体自身が磁性キャリアの助けを借りることなく、強磁性を発揮することができる。

[0003] そして、金属サレン錯体は、外部磁場に対して磁気誘導されるため、人体や動物に適用された際に、体外からの磁場によって局所的に磁場が与えられている領域に誘導、保持され、元来保有している医薬効果（例えば、抗がん性）を磁気適用領域において局所的に発揮することができる（WO 2008/001851）。この結果、金属サレン錯体からなる治療薬は、既述のとおりの磁性キャリアを用いなくても自己で強磁性を有するため、安定した抗がん性を発揮しながら、副作用の発生を減少させるものとして有用である。

[0004] 金属サレン錯体として、WO 2012/086683に記載されたものも存在する。金属サレン錯体が全身適用を介して患部に到達し、患部で磁場によって留め置かれるようにする用途の下では、金属サレン錯体の結晶粒径は、金属サレン錯体が多く毛細血管を通過できるように、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、かつ、 100 nm 以上 500 nm 以下の結晶粒径が全体の70%以上であることが好ましい。金属サレン錯体の粒径が $1\text{ }\mu\text{m}$ を越えると、金属サレン錯体が毛細血管を通過できないおそれがある。金属サレン錯体の粒径が、 100 nm 未満であると、磁気誘導に必要な強磁性が十分でない。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：WO 2008/001851号公報

特許文献2：WO 2012/086683号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、本願発明者が鋭意検討したところ、金属サレン錯体の磁性は結晶粒径にのみで定まるものではなく、金属サレン錯体分子の立体構造によって大きく影響を受けることが分かった。

[0007] そこで、本願発明は、強磁性を有する金属錯体の構造を明らかにし、当該構造を備えることにより強磁性を確実に発揮できる磁性体を提供することを目的とするものである。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者が金属錯体有機物の結晶構造解析を行って、金属錯体有機物の磁性をその構造の観点から解析したところ、金属錯体有機物が強磁性を発揮する上で次のことが大切であることが分かった。

[0009] (1) 金属錯体有機分子の強磁性を発揮するための活性部として、ヘテロ環が金属に結合（配位等）している構造を備えている。

[0010] (2) 複数の金属錯体有機分子がその金属同士で結合（配位結合等）して、金属錯体有機化合物を形成している。金属錯体有機分子の金属同士は、金属に供与される電子対を有する電子供与体（酸素原子等）を介して結合することができる。例えば、酸素原子は水から由来する。夫々磁性を有する金属錯体有機分子同士が、電子供与体によって、その金属部分が互いに結合（配位結合）することによって強磁性が発揮される。電子供与体としては、金属錯体分子の金属原子に供与可能な電子対を有するものであれば、酸素原子を含む分子に限られない。例えば、窒素原子を含有するアミン化合物等でもよい。

[0011] (3) 複数の金属錯体有機分子が電子供与体を介して結合している化合物

の結晶構造の安定性と強磁性とはトレードオフの関係にある。金属錯体有機化合物の結晶構造が安定化しようとする、超交換相互作用によって金属錯体有機化合物の不對電子密度が低下して結晶の磁性が低下し、一方、金属錯体有機化合物結晶の磁性を増加させようとする、金属錯体有機化合物結晶の安定性が低下する。

[0012] 金属－電子供与体－金属がなす結合角が 90° に近づくにしたがって、金属錯体有機化合物の不對電子密度は大きくなって適用磁場による磁化率が大きくなるものの、即ち、より強磁性化するものの、金属錯体分子同士が近づいて分子構造の歪みが大きくなり分子間の反発力が増して結晶構造の安定性が低下する。一方、金属－電子供与体－金属がなす結合角が 180° に近づくにしたがって、金属錯体有機化合物の結晶構造は安定化するものの、超交換相互作用が優位となって不對電子密度が低下して磁化率が減少する。

[0013] そこで、本願発明者が金属錯体化合物結晶のX線解析を通して検討したところ、強磁性を発揮するための活性部として、ヘテロ環分子が金属に結合した構造を有する金属錯体有機化合物において、二つの金属錯体分子の金属同士が、金属に供与される電子対を有する電子供与体を介して結合しており、さらに、金属－電子供与体－金属の結合を形成する結合角が $130^\circ \sim 160^\circ$ の範囲にあることによって、金属錯体化合物の結晶構造の安定性と強磁性が高次元で均衡されることを見出した。

[0014] したがって、本発明は、ヘテロ環が金属に結合した金属錯体分子の複数からなる金属錯体化合物であって、前記金属錯体分子の金属が、電子供与体を介して、他の金属錯体分子の金属と結合しており、金属－電子供与体－金属が成す結合角が $130^\circ \sim 160^\circ$ 、好ましくは、 $140^\circ \sim 150^\circ$ 、さらに好ましくは、 $144^\circ \sim 147^\circ$ 、特に好ましくは、 146.359° を形成する金属錯体化合物を有する磁性体であることを特徴とする。

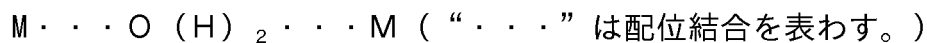
[0015] 鉄サレン錯体分子のヘテロ環とは、鉄（金属）原子を平面状に囲む窒素原子2つと酸素原子2つによって形成される環状構造である。

[0016] 当該結合角がこの範囲に形成された、複数、特に、2つの金属錯体分子は

構造安定性が高く、かつ、不対電子密度が高いために強磁性を有する。金属－電子供与体－金属が成す結合角が 160° を超えると、結晶の構造安定性は高くなるものの金属錯体化合物の不対電子密度が低下して磁化率が低下し、結合角が 130° 未満であると、金属錯体分子の磁化率は高くなるものの結晶の安定性が低下する。なお、後者の場合、金属錯体分子の磁化率は高くなっても結晶粒径が小さくなることにより、結晶全体としての磁化率は却って低下する。

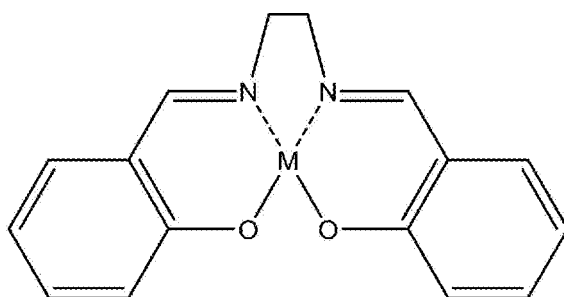
- [0017] 金属錯体（有機）化合物が十分な磁性を発揮するためには、強磁性を発揮するための活性部として、ヘテロ環が金属に結合した構造を有する金属錯体化合物において、二つの金属錯体分子の金属同士が電子供与体を介して結合しており、さらに、金属－電子供与体－金属の結合を形成する結合角が $130^\circ \sim 160^\circ$ であり、そして、複数の金属錯体分子からなる金属錯体化合物の結晶の粒径が $200\text{ nm} \sim 700\text{ nm}$ の範囲にあることが好ましく、より好ましくは、 $300\text{ nm} \sim 600\text{ nm}$ の範囲にあることが好ましい。
- [0018] 金属－電子体－金属の結合角が $130^\circ \sim 160^\circ$ に形成されている金属錯体化合物の全体に占める割合が高いほど、磁性体の磁性強度は大きくなる。磁性体を構成する金属－電子供与体－金属が成す結合角が $130^\circ \sim 160^\circ$ の範囲に形成された金属錯体化合物が全体に占める割合は、50重量%以上、好ましくは、80重量%以上であることが好ましい。
- [0019] 金属－電子供与体－金属の結合角が $130^\circ \sim 160^\circ$ の範囲に形成されるためには、金属錯体化合物の結晶化に有益な操作が必要である。金属錯体化合物の結晶粒径を最適化することがその一つである。結晶粒径の平均が 100 nm 未満であると、結晶構造の歪みが大きくなって安定性が低下し、一方、平均粒径が1ミクロンを超えると、金属－電子供与体－金属の結合角が 180° に近付いて磁性が低下する。金属錯体化合物の結晶粒径が 200 nm 以上 700 nm 以下、特に、 300 nm 以上 600 nm 以下の範囲が、金属－電子体－金属の結合角を $130^\circ \sim 160^\circ$ の範囲に形成する上で好ましい。

[0020] 金属錯体として好適なものは金属サレン錯体（下記化１）であり、電子供与基を有する電子供与体として好適なものの一例は、鉄に電子を供与できる酸素である。下記化２に示すように、二つの金属サレン錯体の金属同士が酸素を介して結合されることによって、金属錯体有機化合物からなる磁性体が形成される。金属－酸素－金属が成す結合角が $130^{\circ} \sim 160^{\circ}$ の範囲、さらに、好ましくは、金属と酸素との間の距離が $1.1 \text{ \AA} \sim 1.8 \text{ \AA}$ の状態、で、有機磁性体の結晶構造の安定性と不対電子密度（磁化率）が高い次元で均衡することによって、磁性体は安定した強磁性を発揮する。金属と酸素との間の結合は、共有結合の他配位結合がある。電子供与体の電子供与源としては、水分子の酸素でもよい。この場合、金属錯体有機分子の金属部分と水分子との結合は、下記式のようになる。



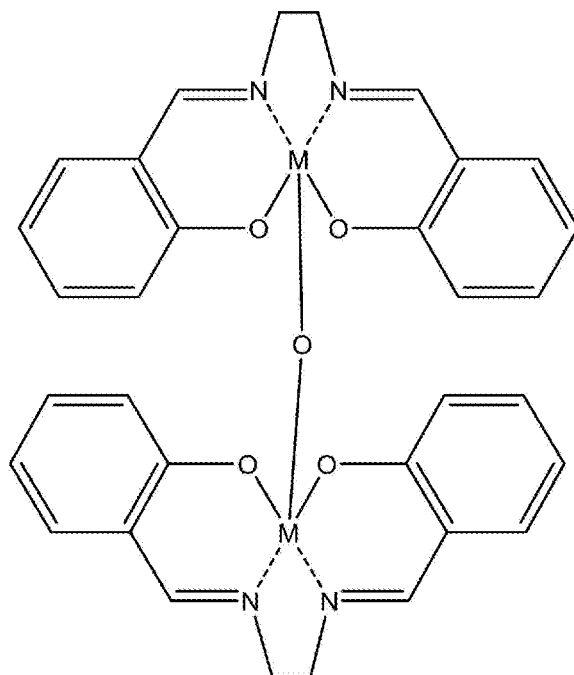
[0021] 金属サレン錯体分子の基本骨格を下記化 1 に示す。Mは金属サレン錯体の中心金属を示す。中心金属 (M) は、Fe、Cr、Mn、Co、Ni、Mo、Ru、Rh、Pd、W、Re、Os、Ir、Pt、Nd、Sm、Eu、又は、Gdである。この金属サレン錯体 2 分子が電子供与体 (O) を介して結合した金属サレン錯体化合物の基本骨格を下記化 2 に示す。

[0022] [化1]



[0023]

[化2]



[0024] 本発明の金属錯体分子には、化1の金属サレン錯体の誘導体（側鎖の水素の代わりに他の官能基が接続したもの）他、金属サレン錯体と他の医薬化合物が結合した複合体（WO2010/058280号公報）も含まれる。なお、本発明の磁性体は、既述のとおり磁性医薬（例えば、抗ガン剤）の他、スイッチング素子等の電気・電子部品の磁性材料等、MRIの造影剤等公知の用途に使用される。

発明の効果

[0025] 本発明によれば、強磁性を確実に発揮できる磁性体を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0026] [図1]鉄サレン錯体化合物単結晶の構造データに基づく同化合物構造の斜視図である。

[図2]強磁性体（鉄サレン錯体化合物）の鉄原子スピン配列を示す分子式である。

[図3]反磁性体1（鉄サレン錯体化合物）の鉄原子スピン配列を示す分子式で

ある。

[図4]反磁性体 2（鉄サレン錯体化合物）の鉄原子スピン配列を示す分子式である。

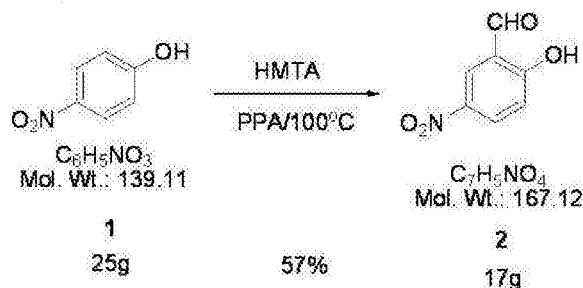
発明を実施するための形態

[0027] 金属サレン錯体（鉄サレン錯体）の製造

以下の工程によって、鉄サレン錯体分子を製造した。

[0028] サレン配位子（N,N'-Bis(salicylidene)ethylenediamine）とその誘導体は、相当するサリチルアルデヒドとエチレンジアミンの誘導体の脱水縮合反応によって合成される。得られた配位子は、フェノキシドイオン誘導体とした後あるいは塩基性条件下で金属イオンと反応させることにより、金属サレン錯体に至る。以下詳しく説明する。

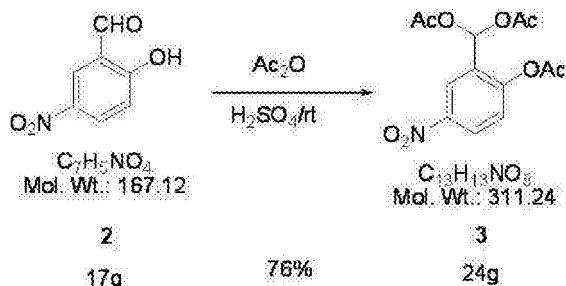
[0029] Step 1:



[0030] 4-nitrophenol (25 g, 0.18 mol), hexamethylene tetramine (25 g, 0.18 mol), polyphosphoric acid (200 ml)の混合物を1時間 100°C で攪拌した。その後、その混合物を500 mlの酢酸エチルと1 Lの水の中に入れ、完全に溶解するまで攪拌した。さらにその溶液に400 mlの酢酸エチルを追加で加えたところその溶液は2つの相に分離し、水の相を取り除き、残りの化合物を塩性溶剤で2回洗浄し、無水 MgSO_4 で乾燥させた結果、compound 2を17 g（収率57%）合成できた。

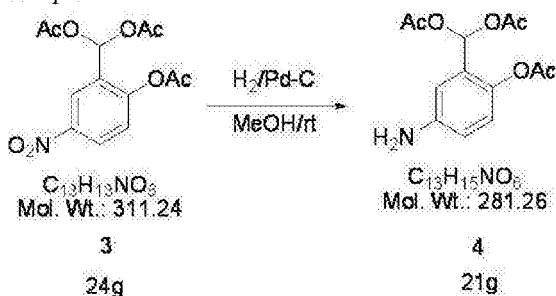
[0031]

Step 2:



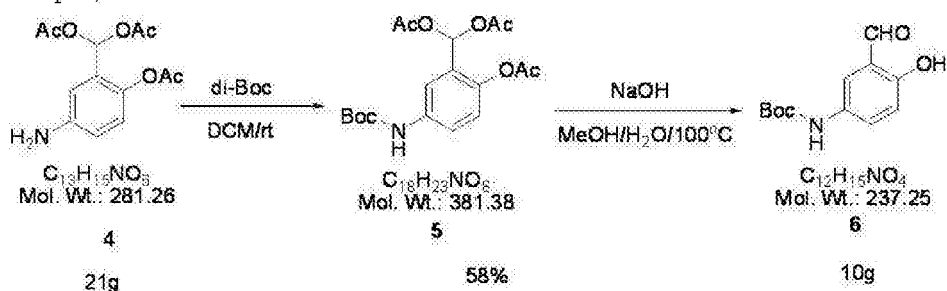
[0032] Compound 2 (17 g, 0.10 mol) compound 2 (17 g, 0.10 mol), acetic anhydride (200 ml), H_2SO_4 (少々) を室温で1時間攪拌させた。得られた溶液は、氷水 (2 L) の中に0.5時間混ぜ、加水分解を行った。得られた溶液をフィルターにかけ、大気中で乾燥させたところ白い粉末状のものが得られた。酢酸エチルを含む溶液を使ってその粉末を再結晶化させたところ、24 g のCompound 3 (収率76%) の白い結晶を得ることができた。

[0033] Step 3:



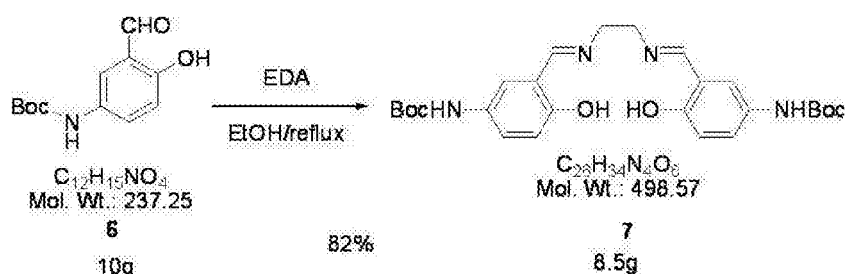
[0034] compound 3 (24 g, 77 mmol) とメタノール (500 ml) に10%のパラジウムを担持したカーボン (2.4 g) の混合物を一晩 1.5 気圧の水素還元雰囲気中で還元した。終了後、フィルターでろ過したところ茶色油状の compound 4 (21 g) を合成できた。

[0035] Step 4, 5:



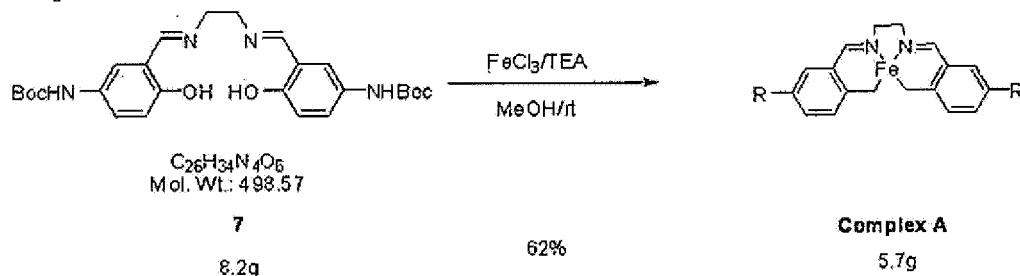
[0036] 無水ジクロロメタン(DCM) (200 ml)にcompound 4 (21 g, 75 mmol), di(tert-butyl) dicarbonate (18 g, 82 mmol)を窒素雰囲気で一晩攪拌した。得られた溶液を真空中で蒸発させた後、メタノール (100 ml)で溶解させた。その後、水酸化ナトリウム (15 g, 374 mmol)と水 (50 ml)を加え、5時間還流させた。その後冷却し、フィルターでろ過し、水で洗浄後、真空中で乾燥させたところ茶色化合物が得られ、得られた化合物にシリカジェルを使ったフラッシュクロマトグラフィーを2回行うことで、10 gのcompound 6 (収率58%)が得られた。

[0037] Step 6:



[0038] 無水エタノール400 mlの中にcompound 6 (10 g, 42 mmol)を入れ、加熱しながら還流させ、無水エタノール20 mlにエチレンジアミン (1.3 g, 21 mmol)を0.5時間攪拌しながら数滴加えた。そして、その混合溶液を氷の容器に入れて冷却し15分間かき混ぜた。その後、200 mlのエタノールで洗浄しフィルターをかけ、真空中で乾燥させたところcompound 7 (サレン)が8.5 g (収率82%)を合成できた。

[0039] Step 7:



[0040] 無水メタノール (50 ml)の中にcompound 7 (8.2 g, 16 mmol)、triethylamine (22 ml, 160 mmol)を入れ、10 mlメタノールの中に $FeCl_3$ (2.7 g, 16 mmol)を加えた溶液を窒素雰囲気下

で混合した。室温窒素雰囲気中で1時間混合したところ茶色の化合物が得られた。得られた化合物を80℃まで加熱し、次いで、室温になるまで水冷による急冷処置の後ろ過し、濾過された結晶を真空中で乾燥させた。得られた結晶をジクロロメタン400mlと、塩性溶液（テトラヒドロフラン）とで、それぞれ2回洗浄した後、0.22μmのフィルターで濾過し、次いで、 Na_2SO_4 で乾燥させ、さらに、真空中で乾燥させたところcomplex A（鉄サレン錯体化合物（Rが全てHである。））を得た。結晶粒を適正な範囲に収めるために、即ち、結晶粒径を揃えるために、金属錯体の溶液に所定時間、例えば、1時間ほど超音波を加えることが望ましい（周波数：2kHz、装置名：SONIFIER 250（BRANSON社））。

[0041] この化合物をジエチルエーテルとパラフィンの溶液中で再結晶させ、結晶を高速液化クロマトグラフィーで測定したところ純度95%以上のcomplex A（化1の鉄サレン錯体、 $R=H$ ）5.7g（収率62%）を得た。再結晶も既述と同様に急冷条件下で行われる。なお、Step7の反応を加熱下で行ってもよい。この場合、得られた化合物の加熱は不要である。鉄サレン錯体以外の金属錯体を用いる場合には、 FeCl_3 の代わりに鉄以外の金属の塩化物 MCl_3 を利用すればよい。

[0042] 鉄サレン錯体を既述の工程を繰り返し実行することによって、複数（5～6例）得た。それぞれについて、最も磁性が高い結晶を抽出した。最も磁性が高い結晶の測定値は、飽和磁化が1.25emu/gであった。測定は、カンタム社製磁気特性評価装置MPMS7に基づいて行った。この中でも磁性が最も低い結晶の測定値は、0.02(emu/g)であった。

[0043] 次に最も強磁性であったサレン錯体についてその単結晶の粒径の測定を、電顕を用いて行った。使用装置及び条件等は次の通りである。

[0044] 装置：透過型電子顕微鏡（日立製 H-7100FA）

条件： 加速電圧 100kV

試料調整：分散法（乳鉢ですりつぶした後、純水を加えTEMでグリッドに分散させた）

粒度分布測定ソフトウェア : Image-Pro plus (Media Cybernetics, MD, U.S.A.)

測定対象 : TEM写真における鉄サレン錯体のトレース像

サンプル数 : 140

その結果、平均粒径は450 nmであった。

[0045] 次に、最も磁性が高い鉄サレン錯体の単結晶の結晶構造を解析した。結晶構造の解析をスプリング8のマイクロビームラインBL32XUを利用して行った。測定条件は次のとおりである。

[0046] Wavelength(A) 0.7 Å
 Beam size 1.0 x 1.5 (W x V) [um²]
 Photon flux 3.0E10 [phs/sec.]
 Total oscillation 90 deg x 4sets
 Oscillation width 5 deg/frame

[0047] 鉄サレン錯体からの反射X線をラウエカメラで撮影して、ウエラスポットを得た。このウエラスポットに指数づけ、強度の積分、波長の規格化、スケーリングの各処理を実行して結晶構造の因子を求めた。これらの処理は、ウエラスポットを解析して結晶構造のデータを決定するためのソフトウェアSHELXS (商品名) を利用して行った。その結果、次の結晶構造データが得られた。

[0048] なお、以後説明する結晶データは、イギリスケンブリッジ大学結晶構造データベースのフォーマットに基づくものであり、登録番号CCDC-906837として、同大学の結晶データベースに登録されている。

[0049]

_chemical_name_common
"N,N'-bis(salicylidene)ethylenediamine iron(II)"
_chemical_melting_point ?
_chemical_formula_moiety 'C16 H14 Fe N2 O2'
_chemical_formula_sum 'C16 H14 Fe N2 O2'
_chemical_formula_weight 322.14
loop_
_atom_type_symbol
_atom_type_description
_atom_type_scatter_dispersion_real
_atom_type_scatter_dispersion_imag
_atom_type_scatter_source
C C 0.0033 0.0016 'International Tables Vol C Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4'
H H 0.0000 0.0000 'International Tables Vol C Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4'
Fe Fe 0.3463 0.8444 'International Tables Vol C Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4'
N N 0.0061 0.0033 'International Tables Vol C Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4'
O O 0.0106 0.0060 'International Tables Vol C Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4'
_symmetry_cell_setting triclinic
_symmetry_space_group_name_H-M 'P -1'
loop_
_symmetry_equiv_pos_as_xyz
'x, y, z'
'-x, -y, -z'
_cell_length_a 10.748(10)
_cell_length_b 10.76(2)
_cell_length_c 13.768(10)
_cell_angle_alpha 66.49(4)
_cell_angle_beta 81.10(2)
_cell_angle_gamma 73.12(5)
_cell_volume 1396(3)

_cell_formula_units_Z	2
_cell_measurement_temperature	100(2)
_cell_measurement_reflns_used	?
_cell_measurement_theta_min	?
_cell_measurement_theta_max	?
_exptl_crystal_description	needle
_exptl_crystal_colour	Brown
_exptl_crystal_size_max	0.04
_exptl_crystal_size_mid	0.005
_exptl_crystal_size_min	0.005
_exptl_crystal_density_meas	?
_exptl_crystal_density_diffn	0.767
_exptl_crystal_density_method	'not measured'
_exptl_crystal_F_000	332
_exptl_absorpt_coefficient_mu	0.543
_exptl_absorpt_correction_type	?
_exptl_absorpt_correction_T_min	?
_exptl_absorpt_correction_T_max	?
_exptl_absorpt_process_details	?
_exptl_special_details	
_diffn_ambient_temperature	100(2)
_diffn_radiation_wavelength	0.6888
_diffn_radiation_type	'synchrotron radiation'
_diffn_radiation_source	'synchrotron radiation'
_diffn_radiation_monochromator	silicon
_diffn_measurement_device_type	'KOHZU KSU'
_diffn_measurement_method	?
_diffn_detector_area_resol_mean	?
_diffn_standards_number	?
_diffn_standards_interval_count	?
_diffn_standards_interval_time	?
_diffn_standards_decay_%	?
_diffn_reflns_number	4022
_diffn_reflns_av_R_equivalents	0.0000
_diffn_reflns_av_sigmaI/netI	0.0525
_diffn_reflns_limit_h_min	0

_diffn_refl_limit_h_max	12
_diffn_refl_limit_k_min	-11
_diffn_refl_limit_k_max	12
_diffn_refl_limit_l_min	-15
_diffn_refl_limit_l_max	15
_diffn_refl_theta_min	1.59
_diffn_refl_theta_max	23.76
_reflns_number_total	4022
_reflns_number_gt	3236
_reflns_threshold_expression	>2sigma(I)
_computing_data_collection	'DENZO/SCALEPACK (Otwinowski, 1997)'
_computing_cell_refinement	'DENZO/SCALEPACK (Otwinowski, 1997)'
_computing_data_reduction	'DENZO/SCALEPACK (Otwinowski, 1997)'
_computing_structure_solution	'SHELXS-97 (Sheldrick, 1990)'
_computing_structure_refinement	'SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)'
_computing_molecular_graphics	?
_computing_publication_material	?
_refine_special_details	

Refinement of F^2 against ALL reflections. The weighted R-factor wR and goodness of fit S are based on F^2 , conventional R-factors R are based on F, with F set to zero for negative F^2 . The threshold expression of $F^2 > 2\sigma(F^2)$ is used only for calculating R-factors(gt) etc. and is not relevant to the choice of reflections for refinement. R-factors based on F^2 are statistically about twice as large as those based on F, and R-factors based on ALL data will be even larger.

_refine_ls_structure_factor_coef	Fsqd
_refine_ls_matrix_type	full
_refine_ls_weighting_scheme	calc
_refine_ls_weighting_details	

'calc w=1/[$\sum s^2(F_o^2)+(0.1000P)^2+0.0000P$] where $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$ '

_atom_sites_solution_primary	direct
_atom_sites_solution_secondary	difmap
_atom_sites_solution_hydrogens	geom
_refine_ls_hydrogen_treatment	mixed
_refine_ls_extinction_method	none
_refine_ls_extinction_coef	?

_refine_ls_number_reflns	4022
_refine_ls_number_parameters	429
_refine_ls_number_restraints	0
_refine_ls_R_factor_all	0.0813
_refine_ls_R_factor_gt	0.0633
_refine_ls_wR_factor_ref	0.1818
_refine_ls_wR_factor_gt	0.1627
_refine_ls_goodness_of_fit_ref	1.335
_refine_ls_restrained_S_all	1.335
_refine_ls_shift/su_max	2.089
_refine_ls_shift/su_mean	0.005
loop_	
_atom_site_label	
_atom_site_type_symbol	
_atom_site_fract_x	
_atom_site_fract_y	
_atom_site_fract_z	
_atom_site_U_iso_or_equiv	
_atom_site_adp_type	
_atom_site_occupancy	
_atom_site_symmetry_multiplicity	
_atom_site_calc_flag	
_atom_site_refinement_flags	
_atom_site_disorder_assembly	
_atom_site_disorder_group	
Fe1 Fe	0.82263(7) 0.54475(7) 0.29332(5) 0.0284(3) Uani 1 1 d . . .
Fe2 Fe	0.86409(7) 0.78733(7) 0.04555(5) 0.0287(3) Uani 1 1 d . . .
O1 O	0.6682(3) 0.4905(4) 0.3660(3) 0.0345(9) Uani 1 1 d . . .
O2 O	1.0276(3) 0.6928(4) -0.0033(3) 0.0345(9) Uani 1 1 d . . .
O3 O	0.7861(4) 0.8437(4) -0.0868(3) 0.0423(10) Uani 1 1 d . . .
O4 O	0.8173(3) 0.6645(4) 0.3697(3) 0.0330(8) Uani 1 1 d . . .
O5 O	0.8022(4) 0.6599(4) 0.1559(3) 0.0356(9) Uani 1 1 d . . .
N1 N	0.9801(5) 0.8557(5) 0.1171(3) 0.0344(11) Uani 1 1 d . . .
N2 N	1.0230(4) 0.4703(5) 0.3189(3) 0.0298(10) Uani 1 1 d . . .
N3 N	0.7407(5) 0.9733(5) 0.0556(3) 0.0342(10) Uani 1 1 d . . .
N4 N	0.8731(4) 0.3571(4) 0.2668(3) 0.0311(10) Uani 1 1 d . . .

C1 C 1.0922(6) 0.3505(6) 0.2884(4) 0.0385(13) Uani 1 1 d . . .
H11 H 1.1126 0.2657 0.3512 0.031(14) Uiso 1 1 calc R . .
H32 H 1.1731 0.3664 0.2494 0.06(2) Uiso 1 1 calc R . .
C2 C 1.1405(5) 0.6356(6) 0.0413(4) 0.0300(11) Uani 1 1 d . . .
C3 C 0.9080(5) 0.7056(5) 0.3931(4) 0.0282(11) Uani 1 1 d . . .
C4 C 0.6741(5) 0.2858(6) 0.3342(4) 0.0328(12) Uani 1 1 d . . .
C5 C 0.6228(5) 1.0562(6) -0.1040(4) 0.0335(12) Uani 1 1 d . . .
C6 C 0.9110(6) 0.9775(6) 0.1464(4) 0.0346(13) Uani 1 1 d . . .
H23 H 0.9328 1.0618 0.0948 0.018(12) Uiso 1 1 calc R . .
H24 H 0.9369 0.9631 0.2154 0.015(11) Uiso 1 1 calc R . .
C7 C 0.6128(5) 0.3930(5) 0.3741(4) 0.0290(11) Uani 1 1 d . . .
C8 C 0.6932(6) 0.9498(6) -0.1402(4) 0.0376(13) Uani 1 1 d . . .
C9 C 0.4285(5) 0.2892(6) 0.4384(4) 0.0339(12) Uani 1 1 d . . .
H3 H 0.3476 0.2901 0.4743 0.025(13) Uiso 1 1 calc R . .
C10 C 0.6484(5) 1.0624(6) -0.0049(4) 0.0352(13) Uani 1 1 d . . .
H28 H 0.6626 1.1542 -0.0229 0.36(12) Uiso 1 1 calc R . .
H34 H 0.5683 1.0601 0.0385 1.2(7) Uiso 1 1 calc R . .
C11 C 1.0423(5) 0.6352(6) 0.3917(4) 0.0315(12) Uani 1 1 d . . .
C12 C 1.2293(6) 0.5244(6) 0.0164(4) 0.0383(13) Uani 1 1 d . . .
H16 H 1.211(6) 0.488(7) -0.026(5) 0.047(18) Uiso 1 1 d . . .
C13 C 1.3022(6) 0.6129(6) 0.1578(4) 0.0413(14) Uani 1 1 d . . .
H22 H 1.3277 0.6428 0.2046 0.036(15) Uiso 1 1 calc R . .
C14 C 1.0911(5) 0.5180(6) 0.3600(4) 0.0351(13) Uani 1 1 d . . .
H26 H 1.1632 0.5386 0.3096 0.26(8) Uiso 1 1 calc R . .
H33 H 1.1287 0.4397 0.4222 2.0(17) Uiso 1 1 calc R . .
C15 C 1.0993(6) 0.7947(6) 0.1413(4) 0.0363(13) Uani 1 1 d . . .
H12 H 1.0999 0.7617 0.2180 0.5(2) Uiso 1 1 calc R . .
H35 H 1.1456 0.8678 0.1135 0.33(11) Uiso 1 1 calc R . .
C16 C 0.4902(5) 0.3919(6) 0.4257(4) 0.0317(12) Uani 1 1 d . . .
H6 H 0.4491 0.4616 0.4522 0.034(14) Uiso 1 1 calc R . .
C17 C 1.1330(6) 0.6868(7) 0.4192(4) 0.0396(14) Uani 1 1 d . . .
C18 C 1.1791(5) 0.6805(6) 0.1127(4) 0.0346(12) Uani 1 1 d . . .
C19 C 0.6067(6) 0.1839(6) 0.3463(4) 0.0373(13) Uani 1 1 d . . .
H7 H 0.648(5) 0.108(6) 0.321(4) 0.037(15) Uiso 1 1 d . . .
C20 C 0.8734(6) 0.8237(6) 0.4208(4) 0.0343(12) Uani 1 1 d . . .
H2 H 0.7860 0.8703 0.4233 0.034(15) Uiso 1 1 calc R . .

C21 C 1.0040(5) 0.3350(6) 0.2190(4) 0.0385(13) Uani 1 1 d . . .
H9 H 1.0063 0.4037 0.1474 0.043(16) Uiso 1 1 calc R . .
H10 H 1.0325 0.2422 0.2163 0.019(12) Uiso 1 1 calc R . .
C22 C 1.3463(6) 0.4595(6) 0.0623(4) 0.0432(14) Uani 1 1 d . . .
H29 H 1.4017 0.3850 0.0466 0.09(3) Uiso 1 1 calc R . .
C23 C 0.9651(6) 0.8725(7) 0.4443(4) 0.0404(14) Uani 1 1 d . . .
H31 H 0.9392 0.9528 0.4602 0.06(2) Uiso 1 1 calc R . .
C24 C 0.5256(6) 1.1664(6) -0.1657(5) 0.0409(13) Uani 1 1 d . . .
H27 H 0.4762 1.2342 -0.1398 0.07(2) Uiso 1 1 calc R . .
C25 C 0.6663(6) 0.9607(6) -0.2398(5) 0.0464(15) Uani 1 1 d . . .
H18 H 0.7122 0.8914 -0.2654 0.07(2) Uiso 1 1 calc R . .
C26 C 0.8028(6) 0.2718(6) 0.2828(4) 0.0366(13) Uani 1 1 d . . .
H8 H 0.8540 0.1792 0.3234 0.33(11) Uiso 1 1 calc R . .
H25 H 0.7933 0.2715 0.2139 1.0(5) Uiso 1 1 calc R . .
C27 C 1.0956(6) 0.8031(7) 0.4446(5) 0.0491(16) Uani 1 1 d . . .
H21 H 1.1572 0.8354 0.4619 0.08(2) Uiso 1 1 calc R . .
C28 C 0.7665(6) 0.9929(6) 0.1494(4) 0.0397(14) Uani 1 1 d . . .
H5 H 0.7402 0.9230 0.2136 0.043(16) Uiso 1 1 calc R . .
H19 H 0.7185 1.0850 0.1480 0.06(2) Uiso 1 1 calc R . .
C29 C 1.3838(6) 0.5053(7) 0.1341(5) 0.0470(15) Uani 1 1 d . . .
H13 H 1.4642 0.4617 0.1649 0.055(19) Uiso 1 1 calc R . .
C30 C 0.5738(6) 1.0711(7) -0.3009(5) 0.0495(16) Uani 1 1 d . . .
H14 H 0.5586 1.0761 -0.3672 0.027(13) Uiso 1 1 calc R . .
C31 C 0.5029(6) 1.1751(6) -0.2646(5) 0.0442(14) Uani 1 1 d . . .
H15 H 0.4405 1.2500 -0.3063 0.08(2) Uiso 1 1 calc R . .
C32 C 0.4856(6) 0.1857(6) 0.3986(4) 0.0418(14) Uani 1 1 d . . .
H20 H 0.4432 0.1179 0.4067 0.049(18) Uiso 1 1 calc R . .
H4 H 1.229(5) 0.634(5) 0.421(4) 0.020(12) Uiso 1 1 d . . .

loop_

_atom_site_aniso_label

_atom_site_aniso_U_11

_atom_site_aniso_U_22

_atom_site_aniso_U_33

_atom_site_aniso_U_23

_atom_site_aniso_U_13

_atom_site_aniso_U_12

Fe1 0.0268(4) 0.0298(4) 0.0271(4) -0.0124(3) -0.0010(3) -0.0027(3)
Fe2 0.0323(5) 0.0291(4) 0.0224(4) -0.0105(3) -0.0043(3) -0.0018(3)
O1 0.035(2) 0.036(2) 0.035(2) -0.0189(17) 0.0053(17) -0.0085(17)
O2 0.035(2) 0.037(2) 0.0305(19) -0.0166(16) -0.0056(16) 0.0004(17)
O3 0.053(3) 0.037(2) 0.035(2) -0.0213(17) -0.0178(18) 0.0126(18)
O4 0.031(2) 0.040(2) 0.0306(19) -0.0168(16) 0.0026(16) -0.0092(16)
O5 0.036(2) 0.039(2) 0.0285(19) -0.0118(16) -0.0045(16) -0.0041(16)
N1 0.046(3) 0.037(2) 0.017(2) -0.0089(19) -0.001(2) -0.009(2)
N2 0.030(2) 0.035(2) 0.020(2) -0.0103(18) -0.0017(18) -0.0010(18)
N3 0.039(3) 0.033(2) 0.028(2) -0.0129(19) 0.001(2) -0.004(2)
N4 0.034(3) 0.033(2) 0.023(2) -0.0122(18) -0.0033(18) 0.000(2)
C1 0.037(3) 0.041(3) 0.031(3) -0.013(2) 0.001(2) -0.002(2)
C2 0.028(3) 0.038(3) 0.022(2) -0.009(2) -0.001(2) -0.008(2)
C3 0.030(3) 0.034(3) 0.018(2) -0.007(2) -0.005(2) -0.007(2)
C4 0.036(3) 0.036(3) 0.025(3) -0.014(2) -0.007(2) -0.001(2)
C5 0.031(3) 0.037(3) 0.030(3) -0.014(2) 0.003(2) -0.005(2)
C6 0.052(4) 0.033(3) 0.022(3) -0.012(2) -0.004(2) -0.013(3)
C7 0.028(3) 0.032(3) 0.028(3) -0.013(2) -0.013(2) -0.003(2)
C8 0.040(3) 0.035(3) 0.034(3) -0.014(2) -0.011(2) 0.001(2)
C9 0.034(3) 0.040(3) 0.027(3) -0.011(2) -0.006(2) -0.008(2)
C10 0.037(3) 0.033(3) 0.031(3) -0.012(2) 0.007(2) -0.007(2)
C11 0.030(3) 0.042(3) 0.023(2) -0.009(2) -0.004(2) -0.012(2)
C12 0.039(3) 0.045(3) 0.030(3) -0.017(3) 0.003(2) -0.007(3)
C13 0.043(3) 0.054(4) 0.025(3) -0.009(3) 0.000(2) -0.018(3)
C14 0.036(3) 0.044(3) 0.017(2) -0.008(2) 0.003(2) -0.006(2)
C15 0.040(3) 0.042(3) 0.021(2) -0.002(2) -0.001(2) -0.014(3)
C16 0.035(3) 0.034(3) 0.032(3) -0.020(2) -0.002(2) -0.005(2)
C17 0.030(3) 0.060(4) 0.026(3) -0.014(3) -0.005(2) -0.009(3)
C18 0.033(3) 0.039(3) 0.028(3) -0.009(2) 0.003(2) -0.011(2)
C19 0.049(4) 0.034(3) 0.033(3) -0.016(2) -0.009(3) -0.008(3)
C20 0.039(3) 0.041(3) 0.024(3) -0.013(2) -0.001(2) -0.011(3)
C21 0.036(3) 0.043(3) 0.027(3) -0.015(2) 0.004(2) 0.003(2)
C22 0.033(3) 0.044(3) 0.040(3) -0.012(3) 0.001(3) 0.002(3)
C23 0.052(4) 0.049(3) 0.028(3) -0.015(3) -0.002(3) -0.022(3)
C24 0.034(3) 0.034(3) 0.053(3) -0.019(3) -0.004(3) -0.001(2)
C25 0.055(4) 0.038(3) 0.043(3) -0.024(3) -0.016(3) 0.011(3)

C26 0.046(3) 0.031(3) 0.031(3) -0.014(2) -0.005(3) -0.003(3)
C27 0.050(4) 0.072(4) 0.039(3) -0.023(3) -0.001(3) -0.033(4)
C28 0.049(4) 0.040(3) 0.027(3) -0.016(2) 0.004(2) -0.005(3)
C29 0.031(3) 0.058(4) 0.043(3) -0.012(3) -0.004(3) -0.005(3)
C30 0.055(4) 0.052(4) 0.042(3) -0.023(3) -0.019(3) 0.001(3)
C31 0.039(3) 0.035(3) 0.052(4) -0.011(3) -0.019(3) 0.002(3)
C32 0.050(4) 0.042(3) 0.036(3) -0.009(3) -0.008(3) -0.019(3)

_geom_special_details

All esds (except the esd in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell esds are taken into account individually in the estimation of esds in distances, angles and torsion angles; correlations between esds in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell esds is used for estimating esds involving l.s. planes.

loop_

_geom_bond_atom_site_label_1

_geom_bond_atom_site_label_2

_geom_bond_distance

_geom_bond_site_symmetry_2

_geom_bond_publ_flag

Fe1 O5 1.806(4) . ?

Fe1 O1 1.918(4) . ?

Fe1 O4 1.947(4) . ?

Fe1 N4 2.096(6) . ?

Fe1 N2 2.101(5) . ?

Fe2 O5 1.785(4) . ?

Fe2 O3 1.921(4) . ?

Fe2 O2 1.929(4) . ?

Fe2 N3 2.098(6) . ?

Fe2 N1 2.134(5) . ?

O1 C7 1.310(7) . ?

O2 C2 1.313(6) . ?

O3 C8 1.317(6) . ?

O4 C3 1.307(6) . ?

N1 C15 1.287(7) . ?

N1 C6 1.482(7) . ?

N2 C14 1.302(7) . ?
N2 C1 1.473(7) . ?
N3 C10 1.290(7) . ?
N3 C28 1.468(7) . ?
N4 C26 1.286(7) . ?
N4 C21 1.453(7) . ?
C1 C21 1.529(8) . ?
C2 C12 1.423(8) . ?
C2 C18 1.412(8) . ?
C3 C20 1.403(8) . ?
C3 C11 1.424(8) . ?
C4 C19 1.425(8) . ?
C4 C7 1.421(8) . ?
C4 C26 1.449(8) . ?
C5 C8 1.403(8) . ?
C5 C24 1.404(8) . ?
C5 C10 1.463(8) . ?
C6 C28 1.509(8) . ?
C7 C16 1.398(7) . ?
C8 C25 1.398(8) . ?
C9 C16 1.389(8) . ?
C9 C32 1.380(8) . ?
C11 C17 1.413(8) . ?
C11 C14 1.428(8) . ?
C12 C22 1.361(8) . ?
C13 C29 1.356(9) . ?
C13 C18 1.414(8) . ?
C15 C18 1.439(8) . ?
C17 C27 1.365(9) . ?
C19 C32 1.386(9) . ?
C20 C23 1.373(8) . ?
C22 C29 1.417(9) . ?
C23 C27 1.385(9) . ?
C24 C31 1.383(9) . ?
C25 C30 1.372(8) . ?
C30 C31 1.384(9) . ?

loop_
_geom_angle_atom_site_label_1
_geom_angle_atom_site_label_2
_geom_angle_atom_site_label_3
_geom_angle
_geom_angle_site_symmetry_1
_geom_angle_site_symmetry_3
_geom_angle_publ_flag
O5 Fe1 O1 114.25(17) . . ?
O5 Fe1 O4 105.7(2) . . ?
O1 Fe1 O4 93.46(16) . . ?
O5 Fe1 N4 96.22(19) . . ?
O1 Fe1 N4 86.43(18) . . ?
O4 Fe1 N4 155.83(16) . . ?
O5 Fe1 N2 107.96(17) . . ?
O1 Fe1 N2 135.90(17) . . ?
O4 Fe1 N2 86.84(17) . . ?
N4 Fe1 N2 76.74(18) . . ?
O5 Fe2 O3 115.43(18) . . ?
O5 Fe2 O2 108.05(19) . . ?
O3 Fe2 O2 92.15(16) . . ?
O5 Fe2 N3 100.7(2) . . ?
O3 Fe2 N3 85.88(17) . . ?
O2 Fe2 N3 148.89(18) . . ?
O5 Fe2 N1 103.36(18) . . ?
O3 Fe2 N1 139.76(18) . . ?
O2 Fe2 N1 85.45(19) . . ?
N3 Fe2 N1 76.5(2) . . ?
C7 O1 Fe1 134.2(3) . . ?
C2 O2 Fe2 130.0(3) . . ?
C8 O3 Fe2 134.9(3) . . ?
C3 O4 Fe1 132.4(3) . . ?
Fe2 O5 Fe1 145.3(2) . . ?
C15 N1 C6 119.4(5) . . ?
C15 N1 Fe2 125.1(4) . . ?
C6 N1 Fe2 115.3(3) . . ?

C14 N2 C1 117.2(5) . . ?
C14 N2 Fe1 126.7(4) . . ?
C1 N2 Fe1 116.1(3) . . ?
C10 N3 C28 119.8(5) . . ?
C10 N3 Fe2 129.3(4) . . ?
C28 N3 Fe2 110.8(3) . . ?
C26 N4 C21 121.2(5) . . ?
C26 N4 Fe1 128.5(4) . . ?
C21 N4 Fe1 110.2(4) . . ?
N2 C1 C21 108.1(4) . . ?
O2 C2 C12 119.2(5) . . ?
O2 C2 C18 123.0(5) . . ?
C12 C2 C18 117.9(5) . . ?
O4 C3 C20 119.5(5) . . ?
O4 C3 C11 122.7(5) . . ?
C20 C3 C11 117.8(5) . . ?
C19 C4 C7 118.7(5) . . ?
C19 C4 C26 117.3(5) . . ?
C7 C4 C26 124.0(5) . . ?
C8 C5 C24 120.0(5) . . ?
C8 C5 C10 123.2(5) . . ?
C24 C5 C10 116.8(5) . . ?
N1 C6 C28 108.4(4) . . ?
O1 C7 C16 119.2(5) . . ?
O1 C7 C4 122.4(5) . . ?
C16 C7 C4 118.5(5) . . ?
O3 C8 C5 123.3(5) . . ?
O3 C8 C25 118.8(5) . . ?
C5 C8 C25 117.9(5) . . ?
C16 C9 C32 120.8(5) . . ?
N3 C10 C5 123.2(5) . . ?
C17 C11 C3 118.5(5) . . ?
C17 C11 C14 118.1(5) . . ?
C3 C11 C14 123.4(5) . . ?
C22 C12 C2 121.5(6) . . ?
C29 C13 C18 121.3(6) . . ?

```

N2 C14 C11 125.4(5) . . ?
N1 C15 C18 124.9(5) . . ?
C9 C16 C7 121.4(5) . . ?
C27 C17 C11 122.0(6) . . ?
C13 C18 C2 119.5(5) . . ?
C13 C18 C15 117.6(5) . . ?
C2 C18 C15 122.9(5) . . ?
C32 C19 C4 121.3(6) . . ?
C23 C20 C3 121.8(5) . . ?
N4 C21 C1 106.9(4) . . ?
C12 C22 C29 120.1(6) . . ?
C20 C23 C27 120.6(6) . . ?
C31 C24 C5 120.6(5) . . ?
C30 C25 C8 121.7(6) . . ?
N4 C26 C4 123.3(5) . . ?
C17 C27 C23 119.3(5) . . ?
N3 C28 C6 106.9(4) . . ?
C13 C29 C22 119.8(6) . . ?
C25 C30 C31 120.5(6) . . ?
C24 C31 C30 119.3(5) . . ?
C19 C32 C9 119.3(5) . . ?
_diffrn_measured_fraction_theta_max 0.901
_diffrn_reflms_theta_full          23.76
_diffrn_measured_fraction_theta_full 0.901
_refine_diff_density_max           0.625
_refine_diff_density_min           -0.670
_refine_diff_density_rms           0.111

```

[0050] この結晶構造データに基づいて、結晶構造を分析した。この分析には結晶データから結晶の3次元構造を作成するソフトウェアSHELXSを用いた。図1はこの3次元構造に基づいて描画された、鉄サレン錯体2分子が水を介在して結合している鉄サレン錯体有機化合物の斜視図である。Fe—O—Feが成す結合角は146.359であった。また、この結晶の代表的構造データは次のとおりである。

[0051] 格子定数

 $a = 10.748 \text{ Angstrom}$ $b = 10.759 \text{ Angstrom}$ $c = 13.768 \text{ Angstrom}$ $\alpha = 66.492^\circ$ $\beta = 81.096^\circ$ $\gamma = 73.125^\circ$

空間群

P-1

[0052] 実際にこの結晶構造が安定であることを検証した。この検証を、アクセルリス社製ソフトCASTEPを用いて行った。解析条件は次の通りである。

[0053] カットオフエネルギー : 600eV

ブリルアンゾーンのサンプリング : Monkhorst-Pack法 (2 x 3 x 2)

使用擬ポテンシャル : ultrasoft pseudopotential (Vanderbilt)

H原子 : 1s1

炭素原子 : 2s2 2p2

窒素原子 : 2s2 2p3

酸素原子 : 2s2 2p4

鉄原子 : 3d6 4s2 と部分内核補正法

超交換相互作用 : GGA (generalized gradient approximation) によるPBE (Perdew-Burke-Ernzerhof)法

[0054] 有効クーロン相互作用近似パラメータ (U) : 鉄原子の3d軌道に対してU=5 eV

電子状態の解法 : The Ensemble Density Functional Theory (EDFT)

フェルミエネルギーのsmearing parameter : 0.1eV

結晶構造最適化の方法 : Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS)法

[0055] 強磁性体が安定性を、図2の強磁性体 (Ferromagnetic) の鉄原子スピン配列(Fe1(up), Fe2(up), Fe3(up), Fe4(up))、図3の反強磁性体1 (AF1)

の鉄原子スピン配列(Fe1(up), Fe2(down), Fe3(up), Fe4(down))、図4の反強磁性体2 (AF2) の鉄原子スピン配列(Fe1(down), Fe2(up), Fe3(down), Fe4(up)) を計算した。その結果は表1に示されるとおり、強磁性体 (Ferromagnetics) がエネルギー的に最も安定に存在し、Fe1原子—O—Fe2原子、Fe3原子—O—Fe4原子の形成する角度は146.359°であった。

[表1]

強磁性、反強磁性 (AF1、AF2) の電子系の全エネルギーの違い (単位 eV)

	強磁性 (Ferromagnetism)	反強磁性 1 (AF1)	反強磁性 2 (AF2)
電子系の全エネルギー	-20940.116	-20939.714	-20940.039

[0056] 鉄サレン錯体2分子からなる化合物の結晶では、鉄サレン錯体分子夫々の電子スピンの向き (図2-4の矢印方向) が同じである場合に、金属錯体化合物の強磁性が発揮される。単結晶は、金属錯体化合物が層状に重なった構造を有する。図2の点線は、金属錯体化合物が層状に重なっていることを示している。

請求の範囲

- [請求項1] ヘテロ環が金属に結合した金属錯体分子の複数からなる金属錯体化合物であって、前記金属錯体分子の金属が、電子供与体を介して、他の金属錯体分子の金属と結合しており、金属－電子供与体－金属の結合角が $130^{\circ} \sim 160^{\circ}$ である金属錯体化合物を有する磁性体。
- [請求項2] 前記電子供与体が前記金属錯体分子の金属原子に供与可能な電子対を有する元素を含む、請求項1記載の磁性体。
- [請求項3] 前記金属錯体の2分子が、前記電子供与体によって、金属と電子供与体の配位結合を形成して結合している、請求項1又は2記載の磁性体。
- [請求項4] 前記金属錯体化合物が平均粒径 200 nm 以上 700 nm 以下の単結晶を形成している、請求項1乃至3の何れか1項記載の磁性体。
- [請求項5] 前記結合角が $144^{\circ} \sim 147^{\circ}$ の範囲内にある、請求項1乃至4の何れか1項記載の磁性体。
- [請求項6] 前記金属錯体分子が2価の鉄サレン錯体分子である、請求項1乃至5記載の何れか1項記載の磁性体。
- [請求項7] 前記電子供与体が水分子であり、当該水分子の酸素の電子対が前記金属原子に配位している、請求項2記載の磁性体。