

# 論文の内容の要旨

論文題目 シアノ架橋型銅-タングステン  
集積型金属錯体における物性研究

(Study on physical properties of cyano-bridged  
copper-tungsten bimetallic assemblies)

氏名 角 泷 由 英

## 1. 緒言

分子磁性体は、金属イオンや有機配位子を適宜選択することにより磁氣的相互作用や結晶構造を制御可能であり、加えて、光や圧力、温度変化による磁気特性のスイッチングが可能である。当研究室ではシアノ架橋型金属錯体を用い、従来型の金属又は金属酸化物磁性材料では実現が難しい様々な外場応答性分子磁性体を報告してきた。特に、多様な配位様式を取り得ることが知られているオクタシアノ金属錯体 ( $[M(CN)_8]^{n-}$ ,  $M = W, Mo, Nb$ )を用い、様々な遷移金属イオンおよび有機配位子と組み合わせることで、機能性分子磁性体を数多く創り出すことに成功している。

本研究では、構築素子として優れたオクタシアノ金属錯体からなるシアノ架橋型銅-タングステン集積型金属錯体  $Cu^{II}-[W^V(CN)_8]$ に着目し、様々な有機配位子の導入を試みることで、新規分子磁性体の創成を目的とした。導入する有機配位子としては、 $Cu^{II}-[W^V(CN)_8]$ 強磁性骨格と相性の良いピリミジン骨格(二座配位)又はピリジン骨格(単座配位)を有する有機配位子に着目した。これまでの経験上、ピリミジン系有機配位子を用いると3次元細孔構造を、ピリジン系有機配位子を用いると2次元層状構造が誘起されやすいことがわかっている。官能基を有する有機配位子を用いることで、官能基によって修飾された3次元構造、2次元構造を構築できる点に着目をし、メチル基およびハロゲン置換のピリミジン又はピリジンを導入した銅-タングステン集積型金属錯体を構築し、その構造的特徴および物性について研究を行った。

## 2. 置換ピリミジン分子を含有する3次元錯体の合成と結晶構造及び磁気特性

第2章では、有機配位子としてメチル基置換二座配位子、4-メチルピリミジン (図1(a))を含有する  $Cu^{II}_3[W^V(CN)_8]_2(4\text{-methylpyrimidine})_2 \cdot 7H_2O$  (錯体 A)、5-メチルピリミジン

(図 1(b)) を含有する  $\text{Cu}^{\text{II}}_3[\text{W}^{\text{V}}(\text{CN})_8]_2(5\text{-methylpyrimidine})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (錯体 B)、 $\text{Cu}^{\text{II}}_3[\text{W}^{\text{V}}(\text{CN})_8]_2(5\text{-methylpyrimidine})_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (錯体 C)、 $\text{Cu}^{\text{II}}_3[\text{W}^{\text{V}}(\text{CN})_8]_2(5\text{-methylpyrimidine})_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (錯体 D) の合成法、構造の特徴について記載した。

単結晶 X 線構造解析の結果、錯体 A は  $\text{Cu}^{\text{II}}$  と  $\text{W}^{\text{V}}$  が交互にシアノ基で架橋された 3 次元構造を有しており、*a* 軸方向には 1 次元チャンネルが存在し、水分子を含んでいた。4-メチルピリジンや 5-メチルピリジンは、骨格を形成する  $\text{Cu}^{\text{II}}$  イオンに配位していた。また、そのメチル基は細孔に面していることが明らかになった。さらに錯体 B~D では、合成時の 5-メチルピリジンの濃度を調節することで結晶構造中の 5-メチルピリジンの含有量を制御することが可能であることが明らかになった。

磁気測定の結果、錯体 A はキュリー温度 ( $T_C$ ) 38 K、2 K における飽和磁化値 ( $M_s$ )  $5.0 \mu_B$  を示し、この飽和磁化値から  $\text{Cu}^{\text{II}}$  ( $S = 1/2$ ) と  $\text{W}^{\text{V}}$  ( $S = 1/2$ ) のスピンの平行に整列したフェロ磁体であることが明らかになった。

以上の結果より、強磁性を示す  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-}[\text{W}^{\text{V}}(\text{CN})_8]$  3 次元骨格に官能基化したピリジンを導入し、官能基を細孔側に配列することが可能であり、また、配位子濃度を調整することにより多様な構造が構築可能であることが明らかになった。

### 3. ハロゲン置換ピリジン分子を含有する 2 次元錯体の合成と結晶構造及び磁気特性

第 3 章では、有機配位子としてハロゲン置換単座配位子 (図 3(a),(b),(c))、3-ヨードピリジン、3-ブロモピリジン、3-クロロピリジンを用い、3 種類のシアノ架橋集積型  $\text{Cu-W}$  2 次元錯体  $\text{Cu}_3[\text{W}(\text{CN})_8]_2(3\text{-iodopyridine})_8$  (錯体 1)、 $\text{Cu}_3[\text{W}(\text{CN})_8]_2(3\text{-bromopyridine})_8$  (錯体 2)、 $\text{Cu}_3[\text{W}(\text{CN})_8]_2(3\text{-chloropyridine})_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (錯体 3) の合成法および構造的特徴について記載した。

錯体 1 では、 $\text{Cu}^{\text{II}}$  (Cu1, Cu2) と  $\text{W}^{\text{V}}$  が交互にシアノ架橋した *ac* 平面に広がる  $\text{Cu-W}$  層状構造が *b* 軸方向に積層していることがわかった (図 4)。W 周りの配位構造は、8 配位バイキップトリゴナルプリズムで、4 つのシアノ基がそれぞれ 1 つの Cu1 と 3 つの Cu2 に配位しており、残りの 4 つのシアノ基は非架橋であった。Cu1 周りの配位構造は 6 配位擬八面体で、Cu1 には 3-ヨードピリジン分子 4 つと、シアノ基 2 つが配位していた。Cu2 周りの配位構造は 5 配位四角錐構造であり、3-ヨードピリジン分子 2 つと、シアノ基 3 つが配位していた。シアノ基を介した 2 次元層内の  $\text{Cu-W}$  間の平均距離は、 $5.44 \text{ \AA}$  であった。注

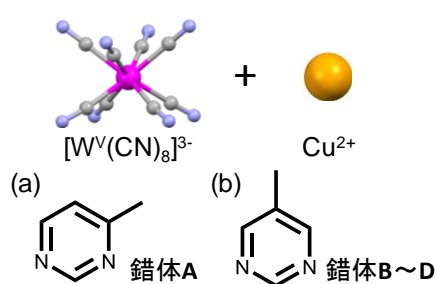


図 1. 本研究で用いた  $[\text{W}(\text{CN})_8]^{3-}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  イオン、及び有機配位子. (a) 4-メチルピリジン, (b) 5-メチルピリジン

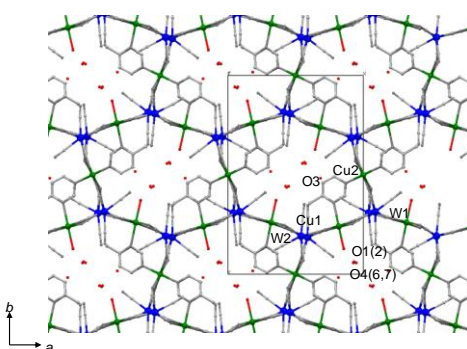


図 2. *c* 軸方向から見た錯体 A の構造\*1

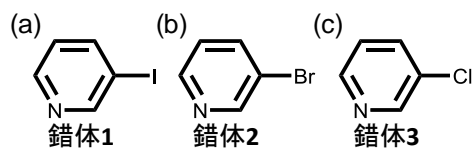


図 3. (a) 3-ヨードピリジン, (b) 3-ブロモピリジン, (c) 3-クロロピリジン.

目すべき点として、錯体 **1** の結晶構造中には、配位水及び結晶水分子は含まれていなかった。3-ヨードピリジンのヨウ素原子 (I(2))と、シアノ基の窒素原子 (N(5))の間の距離 (3.09 Å; I(2)⋯N(5))は、各原子のファンデルワールス半径の和 (3.53 Å: I原子 1.98 Å、N原子 1.55 Å) よりも短かく、また、C-I⋯N の角度が  $\angle C(15)I(2)N(5) = 169.7^\circ$  であることからハロゲン結合の存在が示唆された。錯体 **2** は錯体 **1** と同様の結晶構造であり、結晶構造中に水分子を含有していなかった。2次元層内の Cu-W 間の平均距離は、5.33 Å であった。3-ブロモピリジンの臭素原子 (Br(2))と、シアノ基の窒素原子 (N(5))の間の距離 (3.06 Å; Br(2)⋯N(5))は、ファンデルワールス半径の和 (3.40 Å: 臭素原子 1.85 Å、窒素原子 1.55 Å)より短かった。C-Br⋯N の角度は、 $\angle C(16)Br(2)N(5) = 164.0^\circ$  であった。

一方、錯体 **3** における W、Cu 周りの配位構造は、錯体 **1** や **2** と似ており、それぞれ、8 配位バイキャップトリゴナルプリズム、6 配位擬八面体、5 配位四角錐構造であった。錯体 **3** の Cu1 は、2つのシアノ基、2つの水分子、2つの 3-クロロピリジン分子が配位しており、錯体 **1** の Cu1 では、2つのシアノ基、4つの 3-ヨードピリジン分子が配位していたのと相違していた。さらに、錯体 **3** は 2次元層間にも結晶水分子を含んでいた (図 5.球が水分子の酸素原子を表している)。

磁気測定の結果、錯体 **1**~**3** は、キュリー温度 ( $T_C$ ) 7 K (**1**)、5.2 K (**2**)、7.2 K (**3**)の  $Cu^{II}$  ( $S = 1/2$ )と  $W^V$  ( $S = 1/2$ )のスピンの平行に整列した強磁体であることがわかった。観測された飽和磁化 ( $M_s$ )値、 $5.1 \mu_B$  (錯体 **1**)、 $5.1 \mu_B$  (錯体 **2**)、 $5.0 \mu_B$  (錯体 **3**)は、 $Cu^{II}$  ( $S = 1/2$ )と  $W^V$  ( $S = 1/2$ )間に強磁性的相互作用が働いている場合の予測値  $5 \mu_B$  と一致し、これらの錯体がフェロ磁性体であることがわかった。観測された  $T_C$  値 (4.7 K (錯体 **1**)、5.2 K (錯体 **2**)、7.5 K (錯体 **3**))は、2次元層内のシアノ基を介した Cu-W 間の平均距離 (5.44 Å (錯体 **1**)、5.33 Å (錯体 **2**)、5.32 Å (錯体 **3**))の順番に一致した。この順序関係は、 $T_C$  値が 2次元層内における Cu-W 間の超交換相互作用によるものであることを示唆している。

#### 4. ハロゲン結合を有する 2次元錯体における高い熱耐久性

前章で得られた錯体 **1** と錯体 **2** において、水分子を結晶構造中に含まないという点に着目し、4章では錯体 **1**~**3** の耐熱性と構造との関わりについて記載した。熱重量 (TG)測定は、大気雰囲気下、室温から 450 °C まで、掃引速度  $2^\circ C \text{ min}^{-1}$  で行った。図 6(a),(b)に示すように、錯体 **1** および **2** は 150 °C まで重量変化が無く、安定であることが明らかになった。

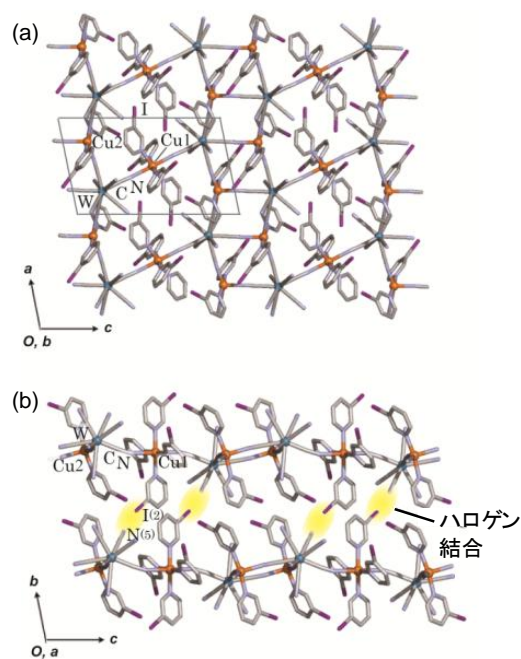


図 4. (a)  $b$  軸方向, (b)  $a$  軸方向から見た錯体 **1** の構造.黄色はハロゲン結合を示している.\*2

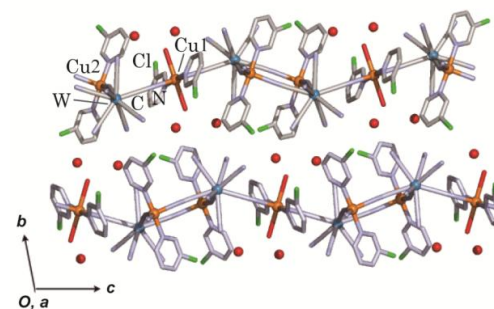


図 5.  $a$  軸方向から見た錯体 **3** の構造.\*2

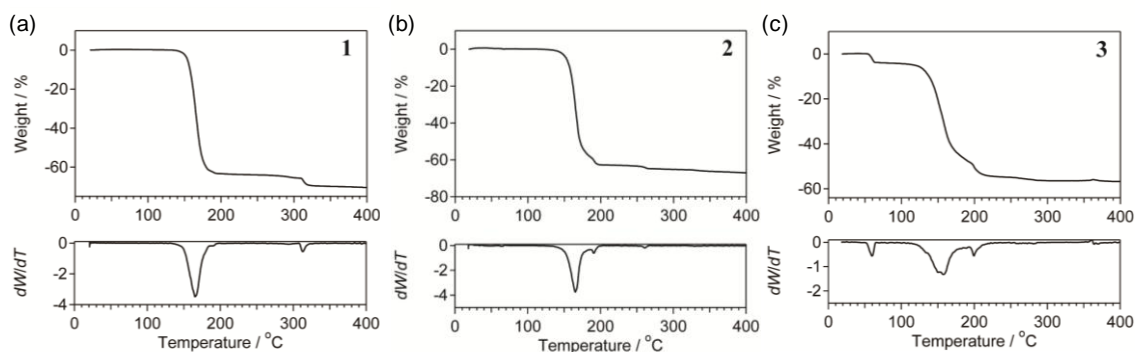


図 6. (a) 錯体 **1**, (b) 錯体 **2**, (c) 錯体 **3** の掃引速度+2 °C min<sup>-1</sup>における熱重量測定結果.\*<sup>2</sup>

150 °C 以上より見られる急激な重量変化は、3-ヨードピリジン又は3-ブロモピリジンの脱離に相当する。一方、水分子を含む錯体 **3** では、比較的低い温度 (55 °C) より水分子の脱離に伴う重量減少が観測され (図 6(c))、その後 3-クロロピリジンの脱離に相当する重量減少が生じた。

更に、シアノ基の窒素原子と 3-ヨードピリジン (又は 3-ブロモピリジン) の間の結合の分子軌道計算を行った結果、錯体 **1** の I(2)···N(5) と、錯体 **2** の Br(2)···N(5) の計算された分子軌道の電荷密度図は、ヨウ素 (又は臭素) とシアノ基 (CN) 間の結合性を支持していた。錯体 **1** と **2** では、2 次元層間のハロゲン結合が水分子の Cu イオンへの接近を阻止している。対照的に錯体 **3** では、3-クロロピリジンが他の配位子と比べてハロゲン結合を形成しにくく、また、Cu<sup>2+</sup> イオンへ配位しにくいため、水分子を含んだ構造が形成されたと考えられる。本研究で得られた錯体 **1** と錯体 **2** はハロゲン結合を有する強磁性シアノ架橋型集積型金属錯体の初めての例である。

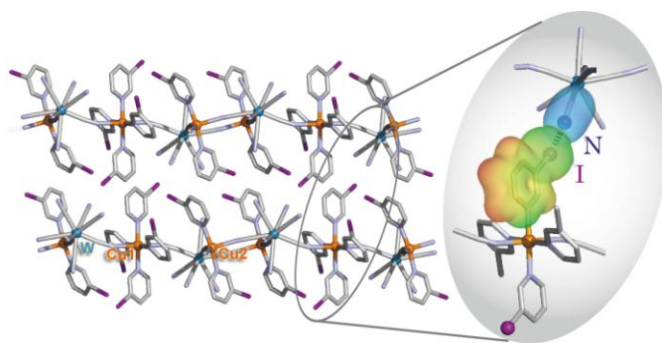


図 7. 錯体 **1** におけるハロゲン結合の概念図.\*<sup>2</sup>

## 5. 結論

置換基を有する有機配位子を導入した 2 次元又は 3 次元銅-タングステン集積型金属錯体の構築に成功した。メチル基を有するピリミジンを用いた系では、官能基を細孔方向に配列した 3 次元強磁性錯体の構築に成功した。ハロゲン置換した有機配位子を用いた系では、ハロゲン結合が観測され、構造中に水分子を含有せず、高い耐熱性を示すことを見いだした。本研究は、Cu<sup>II</sup>-[W<sup>V</sup>(CN)<sub>8</sub>]骨格が分子磁性体の構築に有用である事を示すと同時に、ハロゲン結合が、従来の配位結合・水素結合・π-π相互作用等に加えて集積構造の設計に非常に有用であることを示すものである。

\*1 Reprinted with permission from *Acta. Cryst. E*, inpress (2014). © 2013 International Union of Crystallography.

\*2 Reprinted with permission from *Cryst. Growth Des.*, **11**, 5561-5566 (2011). © 2011 American Chemical Society.