

## 5-ピリミジル基を有する配位子とその金属錯体の合成と磁気特性及びX線結晶構造解析

河合, 克仁 / KAWAi, Katsuhito

---

(発行年 / Year)

2005-03-24

(学位授与年月日 / Date of Granted)

2005-03-24

(学位名 / Degree Name)

修士(工学)

(学位授与機関 / Degree Grantor)

法政大学 (Hosei University)

2004 年度修士論文

指導教官  
中村暢男 教授

5-ピリミジル基を有する配位子と  
その金属錯体の合成と磁気特性及び X 線結晶構造解析

Synthesis and Magnetic Properties of Transition Metal  
Complexes with 5-Pyrimidyl-Substituted Ligands

03R2112

河合 克仁

# 目次

1. 序論	1
1.1. 研究背景	1
1.2. 分子設計	2
1.3. 本研究の目的	3
2. 配位子及びそれらの金属錯体の合成	4
2.1. 配位子の合成	4
2.1.1. 9-bromo-10-(5-pyrimidyl)anthracene(1)の合成	4
2.1.2. 9,10-bis(5-pyrimidyl)anthracene(2)の合成	5
2.1.3. 9,10-bis(5-pyrimidylethynyl)anthracene(3)の合成	7
2.1.4. bis(5-pyrimidyl)acetylene(4)の合成	8
2.2. 金属錯体の合成	9
2.2.1. $[M(\text{hfac})_2 \cdot \text{Ligand}]_n$ (M = Cu, Mn, Co)の合成	9
2.2.2. $[\text{Cu}_2(\text{OAc})_4 \cdot \text{Ligand}]_n$ の合成	10
3. X線結晶構造解析	11
3.1. 単結晶の作製	11
3.1.1. 9-bromo-10-(5-pyrimidyl)anthracene(1)及び 9,10-bis(5-pyrimidyl)anthracene(2)の結晶化	11
3.1.2. $[\text{Cu}(\text{hfac})_2 \cdot 2]_n$ (2a), $[\text{Mn}(\text{hfac})_2 \cdot 2]_n$ (2b)の結晶化	12
3.1.3. $[\text{Cu}_2(\text{OAc})_4 \cdot 2]_n$ (2d)の結晶化	13
3.2. 解析結果	14
3.2.1. 9-bromo-10-(5-pyrimidyl)anthracene(1)の結晶構造	14
3.2.2. 9,10-bis(5-pyrimidyl)anthracene(2)の結晶構造	16
3.2.3. $[\text{Cu}(\text{hfac})_2 \cdot 1]_n$ (1a)の結晶構造	18
3.2.4. $[\text{Cu}(\text{hfac})_2 \cdot 2]_n$ (2a)の結晶構造	21
3.2.5. $[\text{Mn}(\text{hfac})_2 \cdot 2]_n$ (2b)の結晶構造	25
3.2.6. $[\text{Cu}_2(\text{OAc})_4 \cdot 1]_n$ (1d)の結晶構造	28
3.2.7. $[\text{Cu}_2(\text{OAc})_4 \cdot 2]_n$ (2d)の結晶構造	31

4. 磁化率測定	34
4.1. $[M(\text{hfac})_2 \cdot 1]_n$ の磁気特性	34
4.1.1. $[\text{Cu}(\text{hfac})_2 \cdot 1]_n(1a)$ の磁気特性	34
4.1.2. $[\text{Mn}(\text{hfac})_2 \cdot 1]_n(1b)$ の磁気特性	37
4.1.3. $[\text{Co}(\text{hfac})_2 \cdot 1]_n(1c)$ の磁気特性	39
4.2. $[M(\text{hfac})_2 \cdot 2]_n$ の磁気特性	40
4.2.1. $[\text{Cu}(\text{hfac})_2 \cdot 2]_n(2a)$ の磁気特性	40
4.2.2. $[\text{Mn}(\text{hfac})_2 \cdot 2]_n(2b)$ の磁気特性	41
4.2.3. $[\text{Co}(\text{hfac})_2 \cdot 2]_n(2c)$ の磁気特性	42
4.3. $[M(\text{hfac})_2 \cdot 3]_n$ の磁気特性	43
4.3.1. $[\text{Cu}(\text{hfac})_2 \cdot 3]_n(3a)$ の磁気特性	43
4.3.2. $[\text{Mn}(\text{hfac})_2 \cdot 3]_n(3b)$ の磁気特性	44
4.3.3. $[\text{Co}(\text{hfac})_2 \cdot 3]_n(3c)$ の磁気特性	45
4.4. $[M(\text{hfac})_2 \cdot 4]_n$ の磁気特性	46
4.4.1. $[\text{Cu}(\text{hfac})_2 \cdot 4]_n(4a)$ の磁気特性	46
4.4.2. $[\text{Mn}(\text{hfac})_2 \cdot 4]_n(4b)$ の磁気特性	47
4.4.3. $[\text{Co}(\text{hfac})_2 \cdot 4]_n(4c)$ の磁気特性	48
4.5. $[\text{Cu}_2(\text{OAc})_4 \cdot \text{Ligand}]_n$ (Ligand = 1, 2) の磁気特性	49
4.5.1. $[\text{Cu}_2(\text{OAc})_4 \cdot 1]_n(1d)$ の磁気特性	49
4.5.2. $[\text{Cu}_2(\text{OAc})_4 \cdot 2]_n(2d)$ の磁気特性	51
4.5.3. $[\text{Cu}_2(\text{OAc})_4 \cdot 4]_n(4d)$ の磁気特性	52
4.6. まとめ	53
5. 分子軌道法による理論計算	54
5.1. $[\text{Cu}(\text{hfac})_2 \cdot 2]_n(2b)$ の理論計算	54
5.2. $[\text{Cu}_2(\text{OAc})_4 \cdot 2]_n(2d)$ の理論計算	57
6. 結論	60
7. 参考文献	62
8. 謝辞	64

# 1. 序論

## 1.1. 研究背景

磁石といえば、鉄などの金属からなる物質を思い起こすのが普通であるが、近年、炭素や水素、窒素などの非金属元素のみからできている有機分子や有機・無機ハイブリット型錯体と呼ばれる物質でも磁性を発現するものが知られるようになってきた。これらは、これまでの鉄原子などの原子を基本単位として発現する磁性ではなく、有機分子を基本構成単位とする点で、従来の磁石とは異なり、「分子からなる磁石」という意味で分子磁性体あるいは、有機磁性体と呼ばれている。

本研究で取り扱っている金属錯体は、無機物（金属イオン）と有機物（配位子）を組み合わせた化合物であり、金属イオンの多様性（酸化数、配位数、スピン数など）と有機化合物の高い分子設計性の両方を併せ持つ優れた化合物である。1893年 Alfred Werner により、「金属錯体」という概念が提唱されて以来、分子内に金属イオンを1個含む単核錯体や金属イオンを2個含む複核錯体など比較的小さい金属錯体、金属イオンが一次元、二次元に無限に連なった固体化合物に関する研究が多数行われてきた。金属錯体には、多くの特異な物性、反応性や、複合物性、機能性が発現することがある<sup>1)</sup>。例えば、近年、単分子磁石として機能する金属錯体が合成され、化学者のみならず、物理学者などからも興味を持たれている。<sup>2)</sup>

m-フェニレン骨格でつながれたカルベンオリゴマーは基底高スピン状態であることが知られている。<sup>3)</sup>しかしながら、カルベンは極低温でなければ安定に存在することができない。そこで、三ツ堀らは、m-フェニレンと同様の  $\pi$ -トポロジーを有するピリミジンに着目し、dioxovanadium( ) 錯体、 $\text{PM}[\text{VO}(\text{hfac})_2]_2$  (PM = pyrimidine, hfac = 1,1,1,5,5,5-hexafluoropentane-2,4-dionate)、を合成し、基底三重項であることを明らかにした。<sup>4)</sup>また、石田らは、ピリミジンと  $\text{Cu}(\text{hfac})_2$  の一次元鎖状錯体  $\text{PM}[\text{Cu}(\text{hfac})_2]_n$  を合成し、そのポリマー系において、 $\pi$ -平面を通じた強磁性的相互作用が働いていることを報告している。<sup>5)</sup>金属錯体において、 $\pi$ -平面を通じた磁氣的相互作用を利用し、磁性体を構築することは非常に稀な試みであり、学術的に多くの知見が必要となっている。

## 1.2. 分子設計

多核金属錯体を用いた有機磁性体を構築する上で、重要なことは磁氣的相互作用を制御することである。トポロジ-的対称性を有し、スピンを分子全体に非局在化させることで、分子内 / 分子間での磁氣的配列を制御させることが可能であるとされている。

今回、我々は、 $m$ -フェニレン骨格に注目した。 $m$ -フェニレン骨格でつながれたカルベンオリゴマーは、カルベン部位に由来するスピスが全て一方向に揃い、基底状態で高スピン状態であることが、実証されている。<sup>3)</sup>

$m$ -フェニレン骨格でつながれたカルベンと同様な対称性を持つことが予想されるピリミジンを基本ユニットとした。ピリミジン内の二つの窒素の非共有電子対に金属イオンを配位させることにより、擬似的にカルベンと同様のトポロジ-的対称性を発現させることが可能である。また、金属イオンの不対電子が収容されている  $d$  軌道とピリミジン環の軌道が共役し、金属イオンの不対電子が、一方向にそろえることが、実験的に証明されている。

さらに、大きな平面を有し、平面を通した磁氣的な相互作用をアントラセンに期待した配位子 1-3 を、アントラセン環の効果を比較するために配位子 4 を考案した。

### 1.2.1.9-bromo-10-(5-pyrimidyl)anthracene (1)

昨年度、渡辺により研究された、9-(5-pyrimidyl)anthracene の  $\text{Cu}(\text{hfac})_2$  錯体は、低温域において強磁性を示した。そこで、配位子にプロモ基を導入し、置換基による磁性への影響を調べるために配位子 1 を考案した。

### 1.2.2.9,10-bis(5-pyrimidyl)anthracene (2)

アントラセンの 9 位と 10 位にピリミジン環を 2 つ導入することにより、錯体の次元性を高めることができる。次元性を向上させることができれば、磁氣的相互作用が強くなることが期待される。そこで、配位子 2 を考案した。

### 1.2.3.9,10-bis(5-pyrimidylethynyl)anthracene (3)

配位子 2 は、ピリミジン環とアントラセン環の立体障害のため、その二面角は直交状態になり、アントラセン環は結晶構造を制御するにとどまってしまう。そこで、ピリミジン環とアントラセン環の間に三重結合を導入することで、配位子全体を平面とし、金属スピンを配位子全体に伝えることができると考え、配位子 3 を考案した。

#### 1.2.4.bis(5-pyrimidyl)acetylene (4)

本研究で取り扱っている配位子には、広い平面を通した相互作用を期待して、アントラセン環が導入されている。そこで、配位子中のアントラセン環の有無による磁気的な影響を比較、検証するために配位子 4 を考案した。

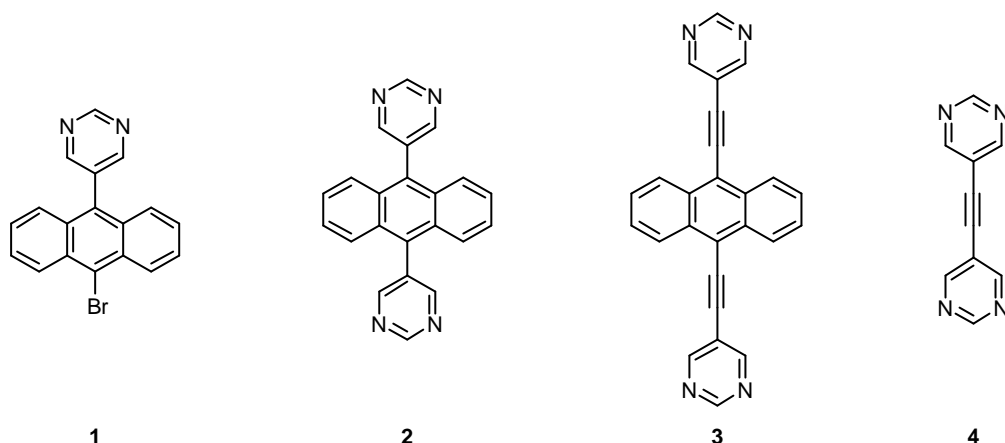


Figure 1. The bidentate ligand 1, and tetradentate ligands 2-4

### 1.3. 本研究の目的

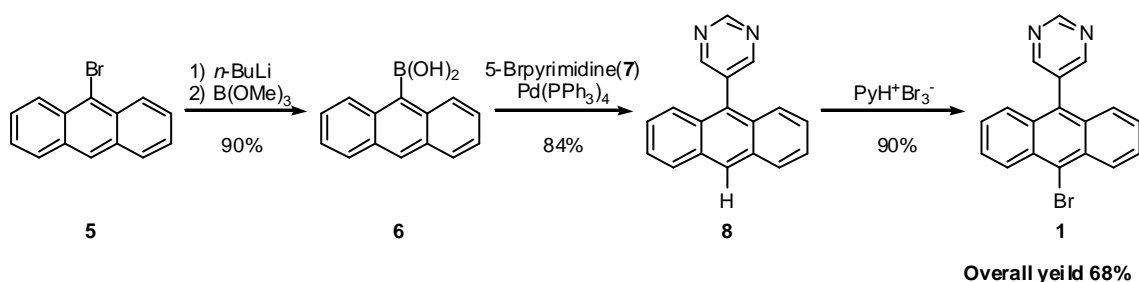
本研究の最終目標は、ピリミジン環を通した強磁性体の構築である。本研究では、5-ピリミジル基を有する配位子 1-4 の合成と、それらの遷移金属錯体を合成し、それらの磁化率測定及び X 線結晶構造解析することにより、それらの磁気特性を評価する事を目的とした。

## 2. 配位子及びそれらの金属錯体の合成

### 2.1. 配位子の合成

#### 2.1.1. 9-bromo-10-(5-pyrimidyl)anthracene (1)の合成

Scheme 1 Synthesis of 9-bromo-10-(5-pyrimidyl)anthracene (1)

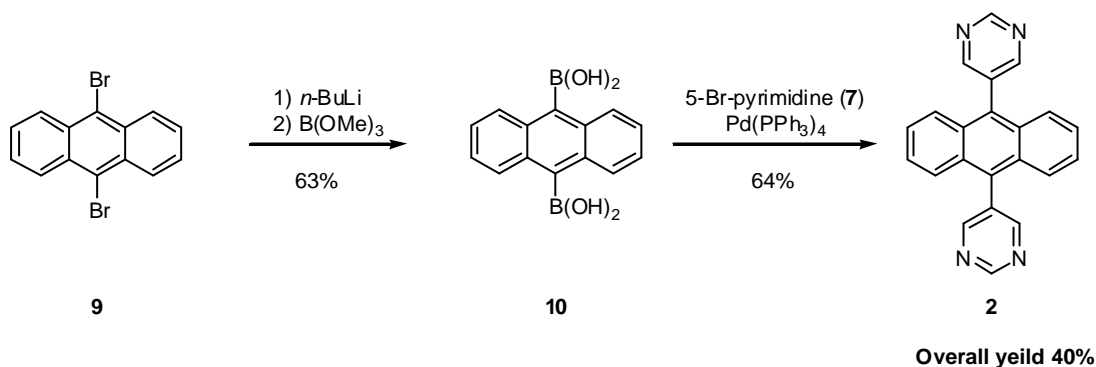


Scheme 1 に従い、9-bromo-10-(5-pyrimidyl)anthracene (1)を通算収率 68%で合成した。9-bromoanthracene (5)を  $n\text{-BuLi}$  を用いてリチオ化し、ホウ酸トリメチル( $\text{B(OMe)}_3$ )を加えることにより、9-anthraceneboronic acid (6)を合成した。<sup>6)</sup>得られたボロン酸 6 と 5-bromopyrimidine (7)を鈴木カップリングによって、9-(5-pyrimidyl)anthracene (8)を合成した。<sup>7)</sup>得られたピリミジルアントラセン 8 中のアントラセンの 10 位をプロモ化するために、 $\text{PyH}^+\text{Br}_3^-$ を加え、9-bromo-10-(5-pyrimidyl)anthracene (1)を通算収率 68%で合成した。



## 2.1.2. 9,10-bis(5-pyrimidyl)anthracene (2)の合成

Scheme 2 Synthesis of 9,10-bis(5-pyrimidyl)anthracene (2)



9,10-bis(5-pyrimidyl)anthracene (2)の合成経路を Scheme 2 に示した。

### 9,10-anthracene diboronic acid (10)の合成

9,10-dibromoanthracene (9)を2ヶ所同時にリチオ化し、連続して2ヶ所同時にボロン酸化することで、ジボロン酸 (10)の合成を試みた。反応終了後、アルカリ水溶液を用いた抽出を行い、ジエチルエーテルで洗浄することにより、ジボロン酸 10 を得た。当初は、2.4 当量の *n*-BuLi をゆっくりと加えることによりリチオ化を行い、ジボロン酸 10 を合成していた。反応生成物からは、未反応の 9 及び、反応中間体の状態で残っていたと考えられる 5、6、及び 10' が多く確認され、ジボロン酸 10 は 30%程度しか合成できなかった。そこで、確実にリチオ化反応を進めることを考え、1.2 当量の *n*-BuLi を2回に分けて加えた。その結果、6 及び 10' は、それぞれ 10 数%ずつ確認されたものの、ジボロン酸 10 を 63%で合成することができた。

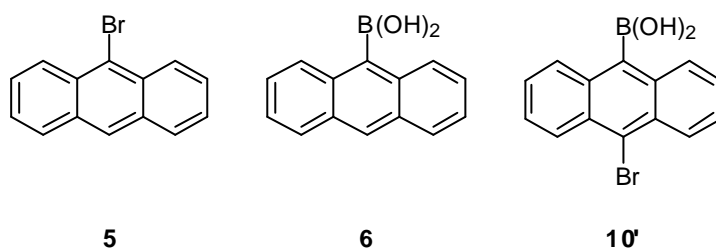


Figure 2. Byproducts in this reaction.

### 9,10-bis(5-pyrimidyl)anthracene (2)の合成

7 と 10 とから鈴木カップリングにより 2 を合成した。過去の研究例<sup>6)</sup>から、塩基として水酸化ナトリウムを用い、反応温度及び、反応時間を変化させながら合成を行った(Table. 1)。しかし、2 は低収率でしか合成することができなかった。その結果から、塩基に水酸化ナトリウムを用いて反応を行った場合、反応温度を 60 より高く設定してしまうと、カップリング反応が進行する前にボロン酸基が外れ、8 が生成してしまうことがわかった。また、反応時間を長くしても 2 が生成するのではなく、前述と同様に 8 が生成することがわかった。

反応温度を 50 と固定して、反応に用いる塩基及び溶媒を変え反応条件の最適化を図った。その結果、塩基にはリン酸三カリウムを、溶媒には THF を用いることで 2 を収率 64% で合成をすることができた。

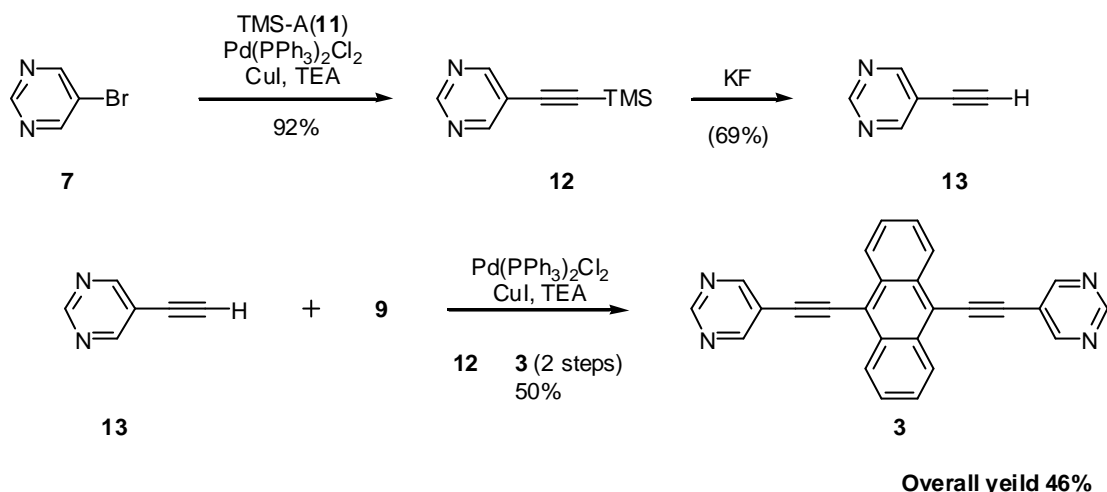
Table. 1 Suzuki coupling reaction of 7 with 10

Entry	Solvents	Base <sup>a)</sup>	Conditions	yields (%)	
				2	8
1	Toluene	NaOH	50 , 24 h	29	9
2	Toluene	NaOH	60 , 24 h	10	50
3	Toluene	NaOH	70 , 24 h	8	83
4	Toluene	NaOH	50 , 48 h	30	62
5	Toluene	NaOH	40 , 24 h	trace	0
6	THF and Ethanol	K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	50 , 24 h	64	trace

a) Used 10 equiv. as 2 M aqueous solution

### 2.1.3. 9,10-bis(5-pyrimidylethynyl)anthracene (3)の合成

Scheme 3 Synthesis of 9,10-bis(5-pyrimidylethynyl)anthracene (3)



#### 5-pyrimidyl-TMS-acetylene (12)の合成<sup>8)</sup>

菌頭カップリングを用いて、よく脱気したトリエチルアミンに7及びTMS-acetylene (11)を加え、さらに15分間脱気を行った。その後、触媒を加えオイルバスで加熱撹拌した。反応終了後、溶媒を除去し、目的物を昇華させることで精製を行った。

当初、一晚撹拌していたが、反応時間を2時間としても収率に変化はなかった。なお脱気は、窒素ガスを吹き込む方法で行った。

#### 5-pyrimidylacetylene (13)の合成

12の脱保護を行った。過去の研究<sup>8)</sup>においては、テトラブチルアンモニウムフルオリド(TBAF)を用いて脱保護を行っていた。今回、コスト面で非常に有利なフッ化カリウム(KF)を用いて反応を行った。12のジエチルエーテル溶液にKFのメタノール溶液を加え、室温で1時間撹拌し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより単離精製した。

13は、非常に昇華性が高く、常圧下においても直ちに昇華してしまった。その結果、収率が69%と低下してしまった。反応終了後の<sup>1</sup>H-NMRからは、未反応の12のシグナルは確認できなかったことから、脱保護はほぼ定量的に進行しているものと考えられる。したがって、9と13の反応においては、特に精製せず反応を行った。

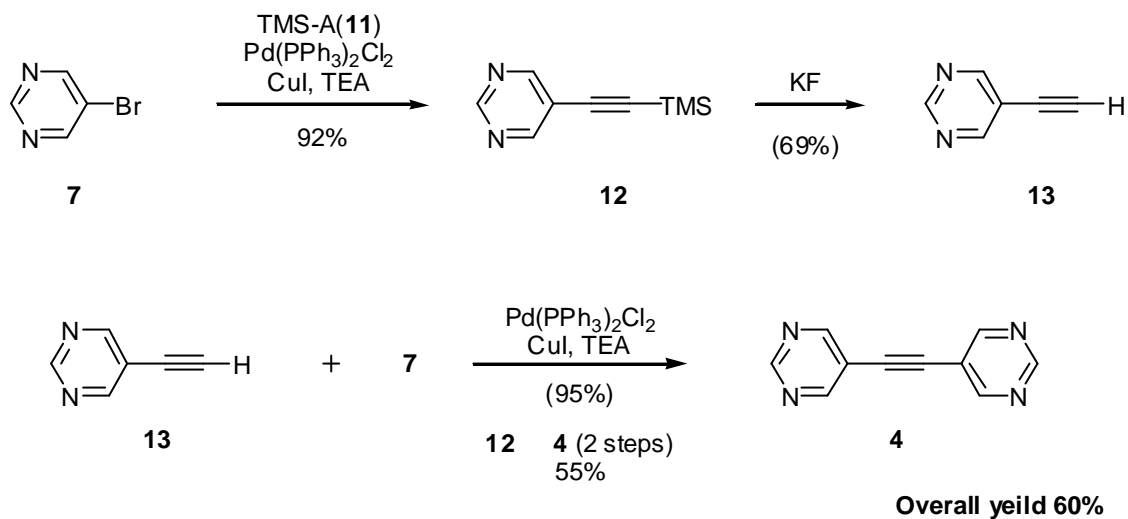
#### 9,10-bis(5-pyrimidylethynyl)anthracene (3)

特に精製していない13を使用して、ジブromoアントラセン9と菌頭カップリングを行った。反応終了後得られた固体をジクロロメタンで洗浄することで3の生成を確認した。

3は種々の溶媒に難溶であった。シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより単離精製を試みたが、カラム内部で析出してしまい、カラムでの単離は困難であった。

## 2.1.4. bis(5-pyrimidyl)acetylene (4)の合成

Scheme 4 Synthesis of bis(5-pyrimidyl)acetylene (4)



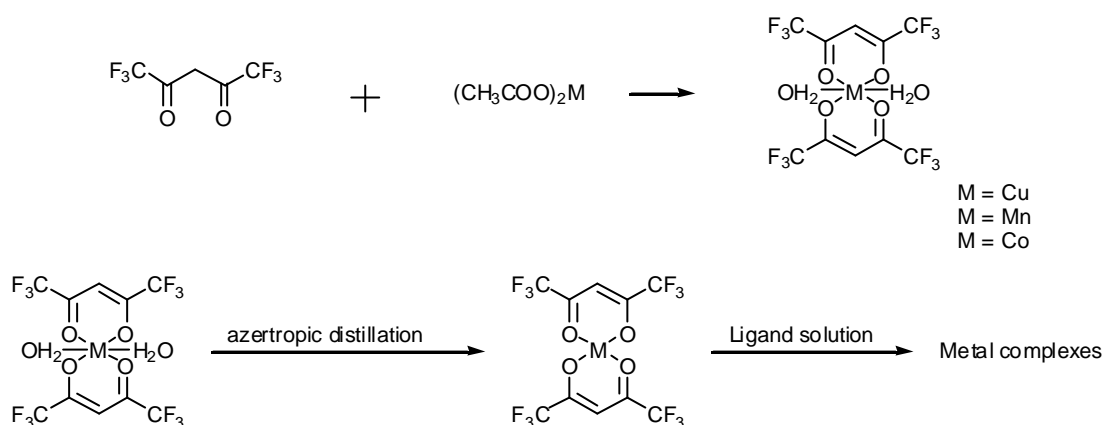
### bis(5-pyrimidyl)acetylene (4)の合成

菌頭カップリングにより、4 を合成した。4 は減圧下昇華精製することにより、その合成を確認した。当初、12 から 13 の脱保護の段階の収率を 80%と仮定し、連続して 4 を合成していた。一段階の収率を知るために、精製した 13 と 7 を反応させ、正確な収率を知ることができた。

## 2.2. 金属錯体の合成

### 2.2.1. $[M(\text{hfac})_2 \cdot \text{Ligand}]_n$ ( $M = \text{Cu}, \text{Mn}, \text{Co}$ )の合成

Scheme 5 Synthesis of the  $[M(\text{hfac})_2 \cdot \text{Ligand}]_n$  ( $M = \text{Cu}, \text{Mn}, \text{Co}$ )



#### $[M(\text{hfac})_2 \cdot 1]_n$ ( $M = \text{Cu}(1a), \text{Mn}(1b), \text{Co}(1c)$ )の合成

$M(\text{hfac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  をヘプタンを用いて共沸蒸留することにより、 $M(\text{hfac})_2$  無水和物のヘプタン溶液を得た。その後、1 のベンゼン溶液を加え、冷蔵庫で1週間静置し、 $[M(\text{hfac})_2 \cdot 1]_n$  ( $M = \text{Cu}$  (1a),  $\text{Mn}$  (1b),  $\text{Co}$  (1c))を合成した。

#### $[M(\text{hfac})_2 \cdot 2]_n$ ( $M = \text{Cu}$ (2a), $\text{Mn}$ (2b), $\text{Co}$ (2c))の合成

$M(\text{hfac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  をヘプタンを用いて共沸蒸留することにより、 $M(\text{hfac})_2$  無水和物のヘプタン溶液を得た。その後、1 のベンゼン溶液を加え、冷蔵庫で1週間静置し、 $[M(\text{hfac})_2 \cdot 2]_n$  ( $M = \text{Cu}$  (2a),  $\text{Mn}$  (2b),  $\text{Co}$  (2c))を合成した。

#### $[M(\text{hfac})_2 \cdot 3]_n$ ( $M = \text{Cu}$ (3a), $\text{Mn}$ (3b), $\text{Co}$ (3c))の合成

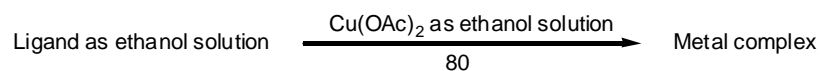
$M(\text{hfac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  をベンゼンを用いて共沸蒸留することにより、 $M(\text{hfac})_2$  無水和物のベンゼン溶液を得た。その後、1 のジクロロメタン溶液を加え、冷蔵庫で1週間静置し、 $[M(\text{hfac})_2 \cdot 3]_n$  ( $M = \text{Cu}$  (3a),  $\text{Mn}$  (3b),  $\text{Co}$  (3c))を合成した。

#### $[M(\text{hfac})_2 \cdot 4]_n$ ( $M = \text{Cu}$ (4a), $\text{Mn}$ (4b), $\text{Co}$ (4c))の合成

$M(\text{hfac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  をヘプタンを用いて共沸蒸留することにより、 $M(\text{hfac})_2$  無水和物のヘプタン溶液を得た。その後、1 のベンゼン溶液を加え、冷蔵庫で1週間静置し、 $[M(\text{hfac})_2 \cdot 4]_n$  ( $M = \text{Cu}$  (4a),  $\text{Mn}$  (4b),  $\text{Co}$  (4c))を合成した。

## 2.2.2. $[\text{Cu}_2(\text{OAc})_4 \cdot \text{Ligand}]_n$ の合成

Scheme 6 Synthesis of the copper acetate complexes



### $[\text{Cu}_2(\text{OAc})_4 \cdot \text{Ligand}]_n$ (Ligand = 1 (1d), 2 (2d), 4 (4d)) の合成

オイルバスでエタノールを約 80 ℃ に加熱しながら、配位子の飽和溶液を得た。そこに、酢酸銅一水和物のエタノール溶液をすばやく加え、15 分程度 80 ℃ を維持した。15 分後、オイルバス中で室温まで徐冷し、酢酸銅錯体を得た。1d、2d に関しては、冷却過程において錯体化しなかった配位子が同時に析出してしまったため、少量のジエチルエーテルで洗浄した。4d は、他の配位子のように析出することはなかったが、室温で静置しても妥当な量の錯体が析出してこなかったため、冷蔵庫で一晩静置した。

## 3. X線結晶構造解析

### 3.1. 単結晶の作製

X線結晶構造解析を行うにあたり、配位子及び錯体の単結晶の作製を行った。 $[\text{Cu}(\text{hfac})_2 \cdot 1]_n$  (1a)及び $[\text{Cu}_2(\text{OAc})_4 \cdot 1]_n$  (1d)は、錯体合成の段階でX線結晶構造解析に適した単結晶を得ることができた。

#### 3.1.1. 9-bromo-10-(5-pyrimidyl)anthracene (1)及び

##### 9,10-bis(5-pyrimidyl)anthracene (2)の結晶化

合成した配位子の結晶中における立体構造を決定するために、配位子の結晶化を行った。当初、1の結晶化は、エタノールからの再結晶により作製していた。しかしながら、得られる結晶は、0.1-0.2 mm程度の針状結晶であり、結晶構造解析を行うことはできなかった。エタノールを結晶化溶媒に用いた場合、溶解度が悪いことと析出速度が速すぎるため、微結晶が大量に析出してしまったと考えた。そこで、溶解度及び結晶化速度を、比較的コントロールしやすい液-液拡散法による結晶化を試みた。この拡散法においては、配位子のジクロロメタン溶液の上に、ジクロロメタンの5倍体積以上のヘキサンをゆっくり注ぎ、二層の溶液系に調整した。この溶液系を室温で2日から3日かけて拡散させることで、ブロック状の単結晶を得た。

同様の方法で、2の単結晶を得ることができた。しかしながら、3及び4の単結晶は得ることができなかった。

### 3.1.2. $[\text{Cu}(\text{hfac})_2 \cdot 2]_n$ (2a), $[\text{Mn}(\text{hfac})_2 \cdot 2]_n$ (2b)の結晶化

2.2.1.で述べた方法では、2a 及び 2b は粉末状でしか得ることができなかった。そのため、別に結晶化の方法を検討した。

まず、3.1.1.で述べた液-液拡散による 2a の結晶化を試みた。しかし、2a は錯体を形成すると溶解度が低くなり、錯体の溶液を調整することができなかった。ピリミジン環の窒素と金属間の配位結合を切断し、その後ゆっくりと錯体を形成させることができれば、単結晶を得ることができると考えた。粉末状の 2a を入れたフラスコにベンゼンを加え、1 時間程度加熱還流することで、2a を完全に溶かすことができた。その後、室温まで徐冷し、静置することで、針状結晶の 2a を得ることができた。しかしながら、得られた針状結晶は、0.1 mm 以下の非常に細かい結晶であった。この結果は、2a のベンゼンに対する溶解度が低いことが原因と考え、ジクロロメタンとベンゼンの混合溶媒または、ジクロロメタンのみを用いて同様の結晶化を試みた。しかし、混合溶媒の場合は細かい針状結晶が析出し、ジクロロメタンの場合は溶解度が高すぎ、結晶は析出してこなかった。

次に、配位子と  $\text{Cu}(\text{hfac})_2$  の溶液をゆっくりと拡散させながら、溶液の界面で反応させることで単結晶を得ることができると考えた。まず、内径 10 mm の試験管に、配位子のジクロロメタン溶液を入れた。ジクロロメタン溶液の上に直接  $\text{Cu}(\text{hfac})_2$  溶液を置くと、その界面で直ちに錯体が形成されたと考え、ジクロロメタンとヘプタンの 1:1 混合溶媒を両者の間に注ぎ、緩衝域とした。緩衝溶媒の上に、 $\text{Cu}(\text{hfac})_2$  のヘプタン溶液を注ぎ、三層の溶液系を作製した。セプタムで栓をし、室温で 2-3 週間かけて拡散させ、ブロック状の 2a の単結晶を得た。

同様の方法を用いて、2b の単結晶の作製を試みた。しかし、室温においては、 $\text{Mn}(\text{hfac})_2$  はヘプタンに難溶であり、配位子と反応する前にそれ自身が析出してしまった。そこで、 $\text{Mn}(\text{hfac})_2$  を溶解させるために、溶媒系にジエチルエーテルを加えた。その結果、 $\text{Mn}(\text{hfac})_2$  は析出することなく、拡散させ、ブロック状の 2b の単結晶を得た。

続いて、2c の単結晶化を試みた。2b の場合と同様に、2c においても  $\text{Co}(\text{hfac})_2$  が、反応前に析出してしまった。 $\text{Co}(\text{hfac})_2$  の場合は、ジエチルエーテルを用いても、X 線結晶構造解析に適した単結晶を得ることができなかった。そこで、ジエチルエーテルよりも  $\text{Co}(\text{hfac})_2$  をさらによく溶かす、エタノールを用いて単結晶の作製を試みた。しかし、細かい結晶が集合した多結晶の状態でしか得ることができなかった。



### 3.1.3.[Cu<sub>2</sub>(OAc)<sub>4</sub>·2]<sub>n</sub>(2d)の結晶化

2a 及び 2b の単結晶を作成した方法を用いて、2d の結晶化を行った。内径 10 mm の試験管を用いた。2 のジクロロメタン溶液の上から、ジクロロメタンとエタノールの混合溶媒 (1 : 1) をゆっくりと注ぎ、二層とした。さらにその上に、酢酸銅のエタノール溶液をゆっくりと注ぎ、セプタムで栓をして、三層の溶液系を作製した。室温にて一ヶ月間拡散させ、2d の単結晶を得た。

## 3.2. 解析結果

### 3.2.1. 9-bromo-10-(5-pyrimidyl)anthracene (1) の結晶構造

得られた単結晶を X線結晶構造解析により、結晶中での分子構造を明らかにした。1 の ORTEP 図を Figure 3-1. に示した。

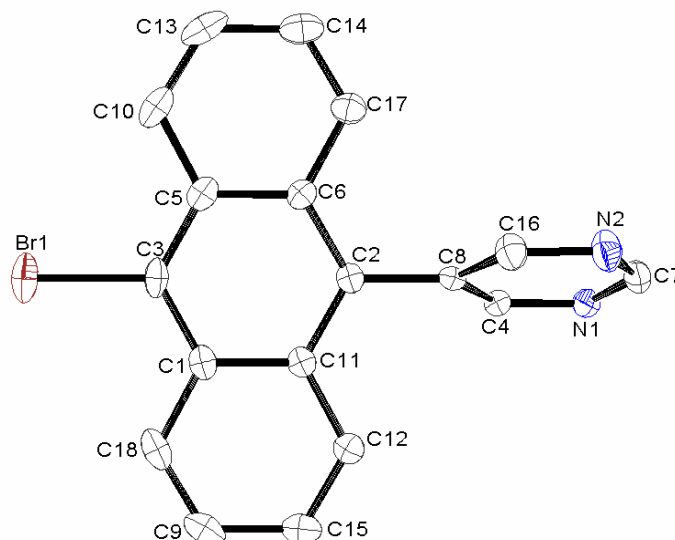


Figure 3-1. ORTEP drawing of 1 with thermal ellipsoids at 50% probability. All hydrogen atoms are omitted for clarity. The atom numberings for x-ray crystallographic reports were used.

アントラセン環とピリミジン環との二面角(C11-C2-C8-C4)は  $71.78(2\sigma)$  ° であり、ほぼ直交している(Figure 3-2.)。この結果から、金属錯体において、金属イオンによるスピンはピリミジル基間でしか伝わらないと考えられる。

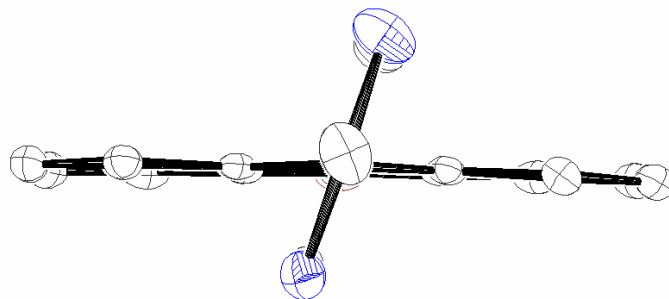


Figure 3-2. View along the pyrimidine to anthracene bond.

Table 3-1. Crystal data for 9-bromo-10-(5-pyrimidyl)anthracene (1)

Chemical formula	$C_{18}H_{11}N_2Br$	$V$ ( $\text{\AA}^3$ )	1368(2)
Formula weight	335.2	$Z$	4
Crystal system	monoclinic	$D_{\text{calc}}$	1.627 $\text{g/cm}^3$
Space group	$P2_1/a$ (#14)	Radiation	$\text{MoK}\alpha$ ( $\lambda = 0.71075 \text{\AA}$ )
$a$ ( $\text{\AA}$ )	8.145(8)	$2\theta_{\text{max}}$	54.9
$b$ ( $\text{\AA}$ )	17.14(2)	No. of observations	3107 (all reflections)
$c$ ( $\text{\AA}$ )	10.02(1)	No. of variables	202
$\alpha$ (deg)	90	$R$ [all reflections]	0.034
$\beta$ (deg)	101.89(4)	$R_w$ [all reflections]	0.046
$\gamma$ (deg)	90	GOF	0.791

### 3.2.2. 9,10-bis(5-pyrimidyl)anthracene (2)の結晶構造

得られた単結晶を X 線結晶構造解析により、結晶中での分子構造を明らかにした。2 の ORTEP 図を Figure 3-3. に示した。

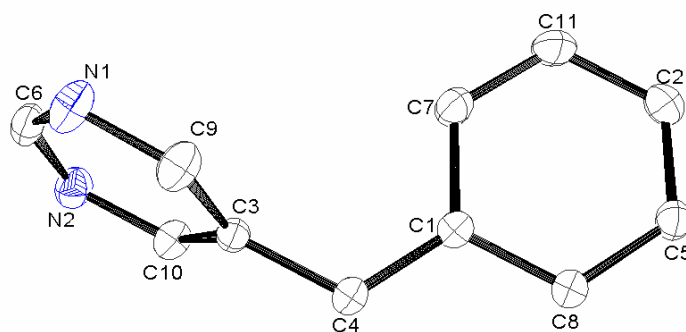


Figure 3-3. ORTEP drawing of 2 with thermal ellipsoids at 50% probability. All hydrogen atoms are omitted for clarity. The atom numberings for x-ray crystallographic reports were used.

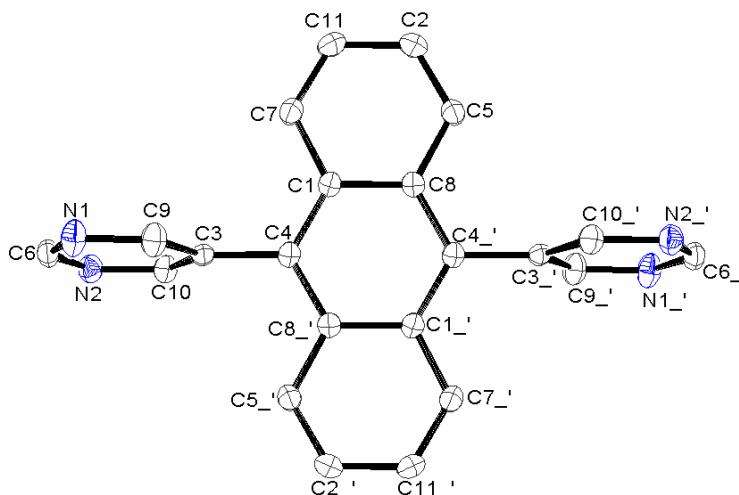


Figure 3-4. Symmetry expanded drawing of 2. Symmetry code for ' , -x, -y, -z.

アントラセン環とピリミジン環の二面角は、 $77.71^\circ$  (C1-C4-C3-C9)であった。1 と同様に、2 も結晶中では、アントラセン環とピリミジン環がほぼ直交していた。したがって、金属錯体としたとき、アントラセンは有効に機能しないことが推測された。

Table 3-2. Crystal data for 9,10-bis(5-pyrimidyl)anthracene (2)

Chemical formula	$C_{22}H_{14}N_4$	$V$ ( $\text{\AA}^3$ )	832(1)
Formula weight	334.38	$Z$	2
Crystal system	monoclinic	$D_{\text{calc.}}$	1.333 g/cm <sup>3</sup>
Space group	P2 <sub>1</sub> /c (#14)	Radiation	MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71075 \text{\AA}$ )
$a$ ( $\text{\AA}$ )	5.957(5)	$2q_{\text{max}}$	55.0
$b$ ( $\text{\AA}$ )	18.09(1)	No. of observations	1901 (all reflections)
$c$ ( $\text{\AA}$ )	7.787(7)	No. of variables	126
$\alpha$ (deg)	90	R [all reflections]	0.043
$\beta$ (deg)	97.02(3)	$R_w$ [all reflections]	0.090
$\gamma$ (deg)	90	GOF	1.017

### 3.2.3. $[\text{Cu}(\text{hfac})_2 \cdot 1]_n$ (1a)の結晶構造

1aの単結晶を用いてX線結晶構造解析を行った。1aの単結晶は、200 K以下の低温で測定した場合、例外なく結晶が割れてしまい、質のよいデータを得ることができなかった。そのため、最小二乗法を用いて結晶構造を最適化しても、R値を下げることができず、結晶構造を決定することができなかった。

そこで、室温付近で測定を行うことで、構造は乱れているものの、全体としての原子と分子の配列や、格子定数を特定することができた。

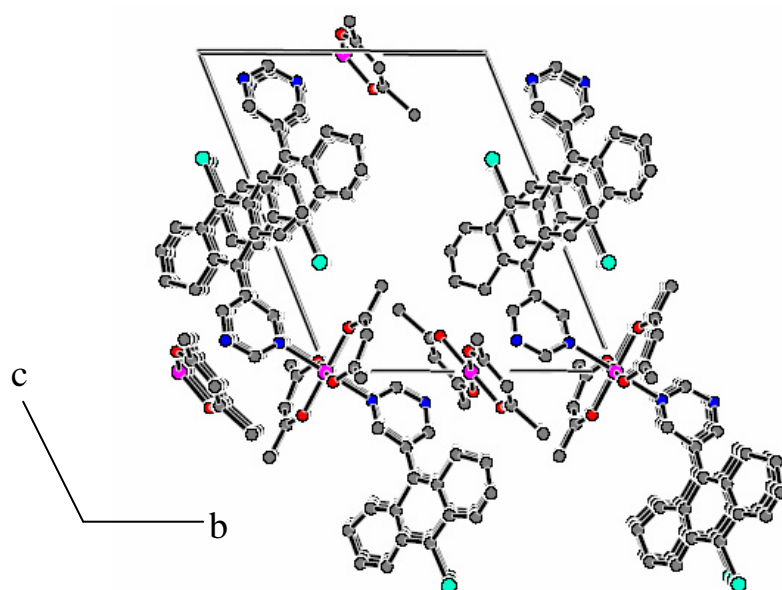


Figure 3-5. Crystal packing of 1a viewed along a-axis.

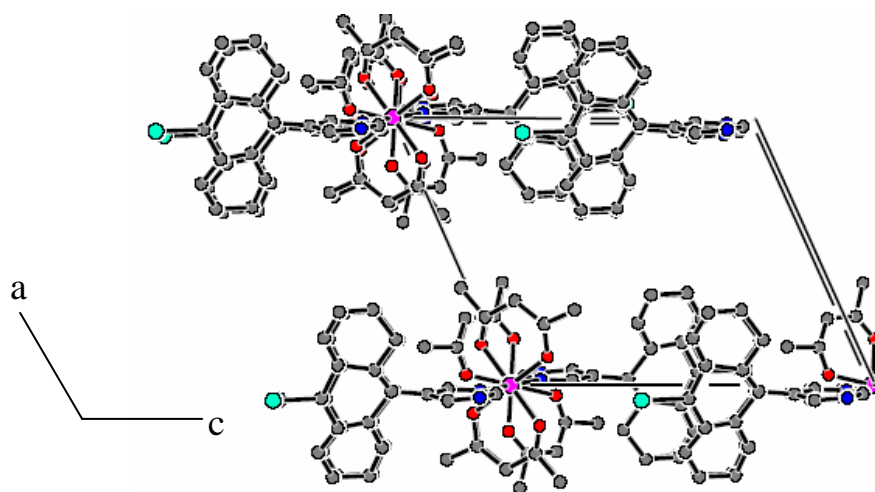


Figure 3-6. Crystal packing of 1a viewed along b-axis.

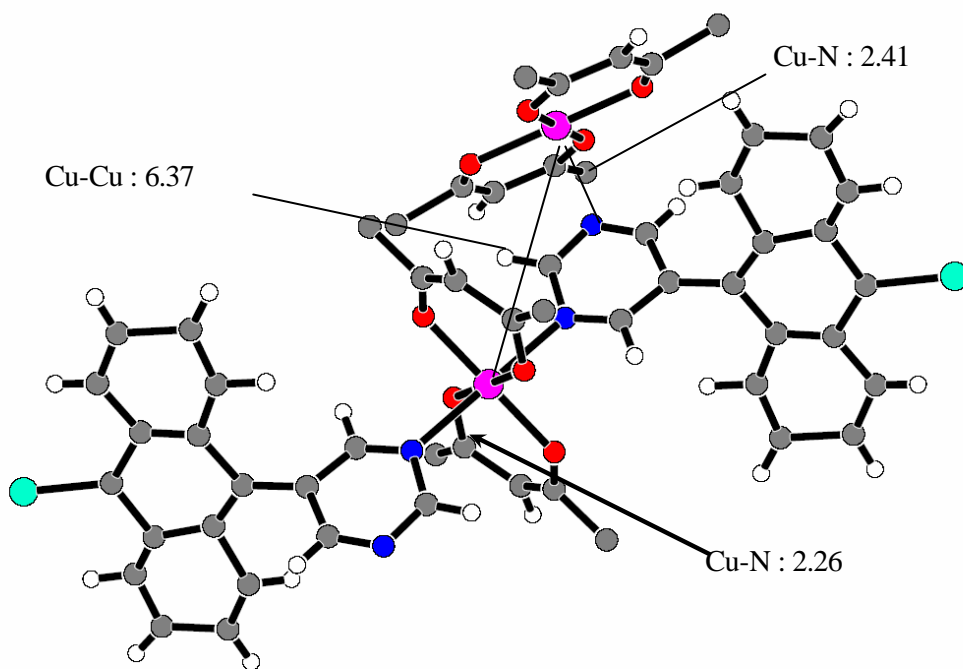


Figure 3-7. Crystal packing of 1a viewed along a-axis.

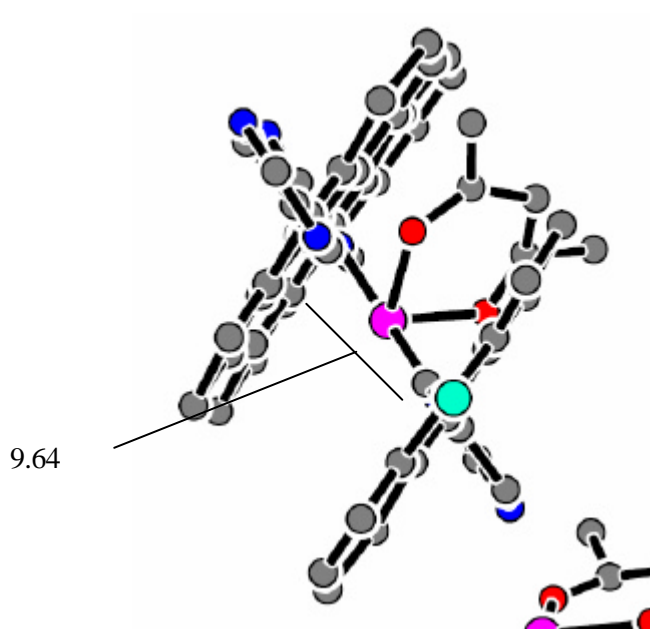


Figure 3-8. Crystal packing of 1a viewed along a-axis.

1a は、配位子と  $\text{Cu}(\text{hfac})_2$  が 1 : 1 で反応した一次元鎖状錯体であった。a 軸投影図からは、配位子と金属は交互に配列していることがわかった。また b 軸投影図から、 $\text{Cu}(\text{hfac})_2$

は二種類の長さを持ち、それらが交互に配列していることがわかった。一次元鎖間において、アントラセン環同士の距離は、9.6 程度であり、スタッキングをなしていると考えられる。アントラセン環とピリミジン環は、ほぼ直交しており、不対電子スピンはアントラセン環まで伝わっておらず、ピリミジン平面間においてのみ伝わっているものと考えられる。

Table 3-3. Crystal data for  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2 \cdot 1]_n$  (1a)

Chemical formula	$\text{C}_{28}\text{H}_{13}\text{BrN}_2\text{O}_4\text{F}_{12}\text{Cu}$	$V$ ( $\text{\AA}^3$ )	1933
Formula weight	812.03	$Z$	2
Crystal system	triclinic	$D_{\text{calc}}$	1.397 g/cm <sup>3</sup>
Space group	P-1(#2)	Radiation	MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71075 \text{\AA}$ )
$a$ ( $\text{\AA}$ )	12.13	$2q_{\text{max}}$	
$b$ ( $\text{\AA}$ )	12.70	No. of observations	
$c$ ( $\text{\AA}$ )	14.83	No. of variables	
$\alpha$ (deg)	103.45	$R$	0.30
$\beta$ (deg)	106.85	$R_w$	
$\gamma$ (deg)	110.30	GOF	

200 K 以下の低温にした際、例外なく 1a の単結晶が壊れてしまった原因として、結晶系が変化したこと、低温にすることで分子運動が穏やかになり、結晶の強度が弱くなったことや、結晶溶媒と 1a が相互作用し、体積膨張があったこと、そして、1a は非常に空隙が多い構造をとっているため、そこにガス吸着を起こした可能性などが考えられる。1a の結晶構造を特定するためには、X 線源の出力を上げ、室温付近で測定を行い、再度測定をする必要がある。



### 3.2.4.[Cu(hfac)<sub>2</sub>·2]<sub>n</sub> (2a)の結晶構造

得られた2aの単結晶を用いて、X線結晶構造解析を行い、2aの結晶構造を明らかにした。

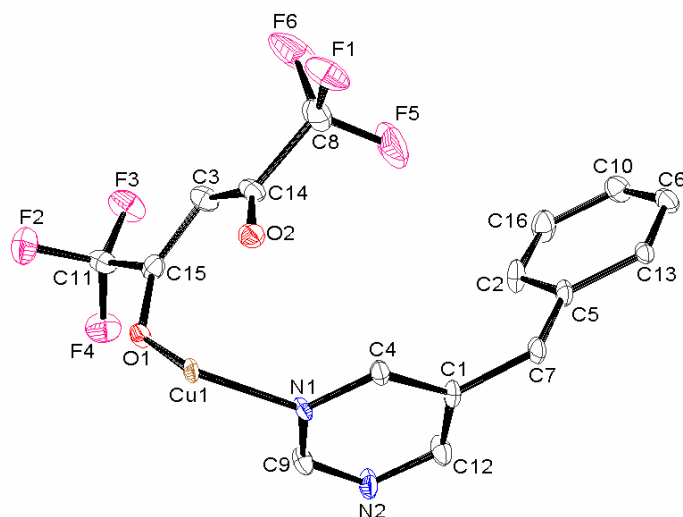


Figure 3-9. ORTEP drawing of 2a with thermal ellipsoids at 50% probability. All hydrogen atoms are omitted for clarity. The atom numberings were used for x-ray crystallographic reports.

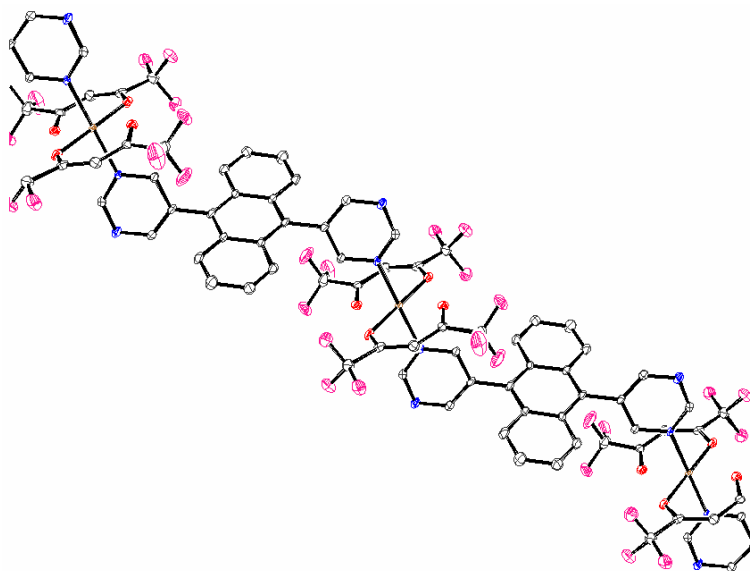


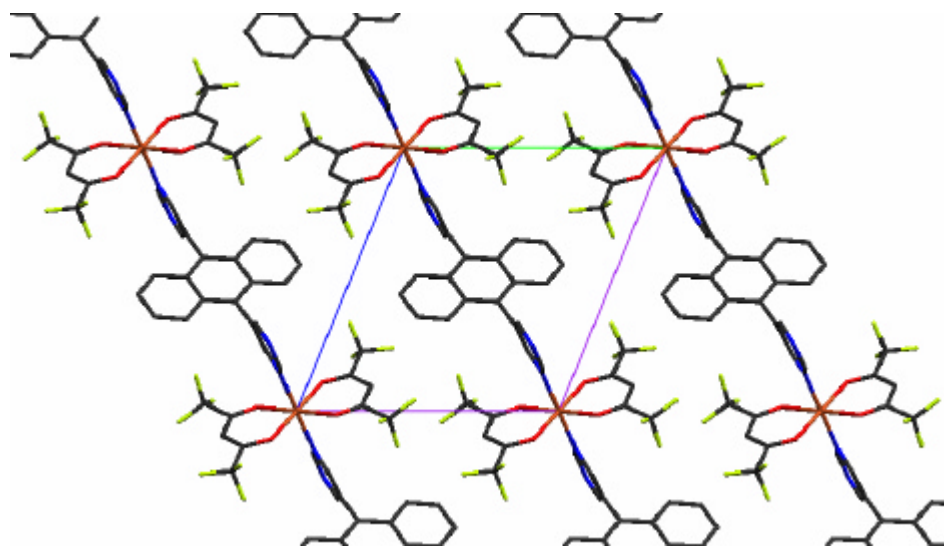
Figure 3-10. Symmetry expanded drawing of 2a. Symmetry code : -x, -y, -z.

Figure 3-10, 3-11.では、Cu1-O2 間に結合は表示されていないが、その間の距離は、2.219(3) Å であることから、その間には結合があるとみなせる。

Table 3-4. Crystal data for  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2 \cdot 2]_n$  (2a)

Chemical formula	$\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_4\text{F}_{12}\text{Cu}$	$V$ ( $\text{\AA}^3$ )	797(1)
Formula weight	812.03	$Z$	2
Crystal system	triclinic	$D_{\text{calc}}$	3.379 g/cm <sup>3</sup>
Space group	P-1(#2)	Radiation	MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71075 \text{\AA}$ )
$a$ ( $\text{\AA}$ )	6.194(7)	$2q_{\text{max}}$	55.0
$b$ ( $\text{\AA}$ )	11.33(2)	No. of observations	3625 (all reflections)
$c$ ( $\text{\AA}$ )	12.35(1)	No. of variables	249
$\alpha$ (deg)	111.92(4)	R [all reflections]	0.074
$\beta$ (deg)	95.88(4)	$R_w$ [all reflections]	0.219
$\gamma$ (deg)	91.38(5)	GOF	1.006

2a は、配位子と  $\text{Cu}(\text{hfac})_2$  が 1 : 1 で反応した錯体であった。ピリミジン環とアントラセン環の二面角は、 $69.00^\circ$  (C5-C7-C1-C12)であった。3.2.1.で示した配位子自身の結晶中の二面角に比べれば、わずかにそれらの二面角は緩和したが、銅原子の対電子スピンは、ピリミジン環までしか伝わっていないものと考えられる。また、一つのピリミジン環に対して、一つの  $\text{Cu}(\text{hfac})_2$  しか配位しておらず、配位子は  $\text{Cu}(\text{hfac})_2$  を架橋し、一次元鎖を形成するにとどまっている。そのため、対電子スピンは結晶中に局在していると考えられる。

Figure 3-11. Crystal packing of 2a viewed along  $a$ -axis.

一次元鎖内における銅原子間の最近接距離は、 $13.28(2)$  であり、一次元鎖間における銅原子間の最近接距離は  $6.19(4)$  であった。このことから、一次元鎖内における金属間の磁気的な相互作用はないと考えられる。また、一次元鎖間においての金属間の磁気的な相互作用は弱く、極低温でないとその相互作用は発現しないと考えられる。

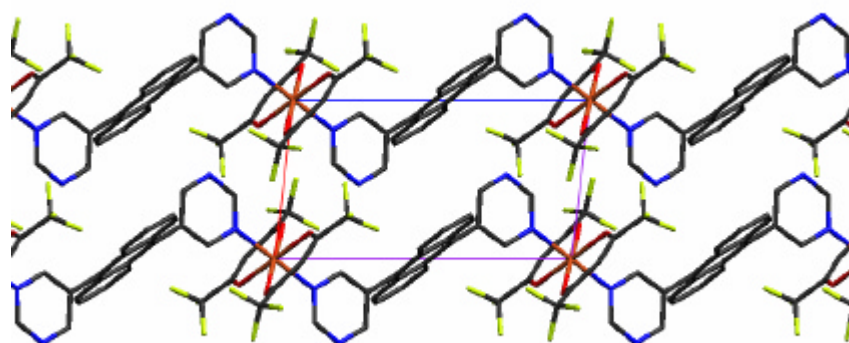


Figure 3-12. Crystal packing of 2a viewed along b-axis.

銅イオン周りの拡大図を Figure 3-13.に、また結合距離を Table 3-5.に示した。

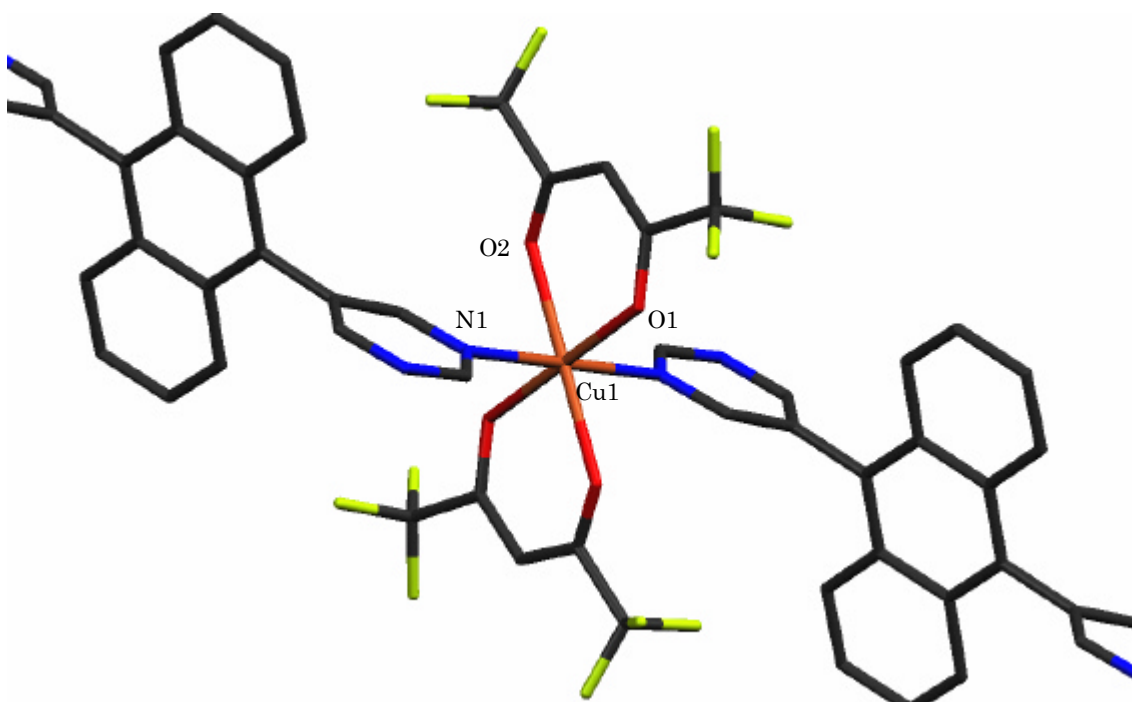


Figure 3-13. The structure of 2a around copper ion

Table 3-5. The interatomic distances around copper ion

atom	atom	distance ( )
Cu1	O1	2.005(3)
Cu1	O2	2.219(3)
Cu1	N1	2.042(3)

配位子場に置かれていない銅イオンは、正八面体構造をとる。しかし、2aでの銅イオンは、配位子場に置かれているため、Cu1-O2の方向に歪んだ八面体構造をとっている。これは、金属自身はその対象性を落とすことで、 $3d_z^2$ 及び $3d_{x^2-y^2}$ 軌道の縮退を解き、系全体のエネルギーを安定化させたためである。この結果から、銅イオンの不対電子が収容されている軌道は、 $3d_{x^2-y^2}$ 軌道であることがわかった。

### 3.2.5. $[\text{Mn}(\text{hfac})_2 \cdot 2]_n$ (2b)の結晶構造

得られた2bの単結晶を用いて、X線結晶構造解析を行い、2bの結晶構造を明らかにした。

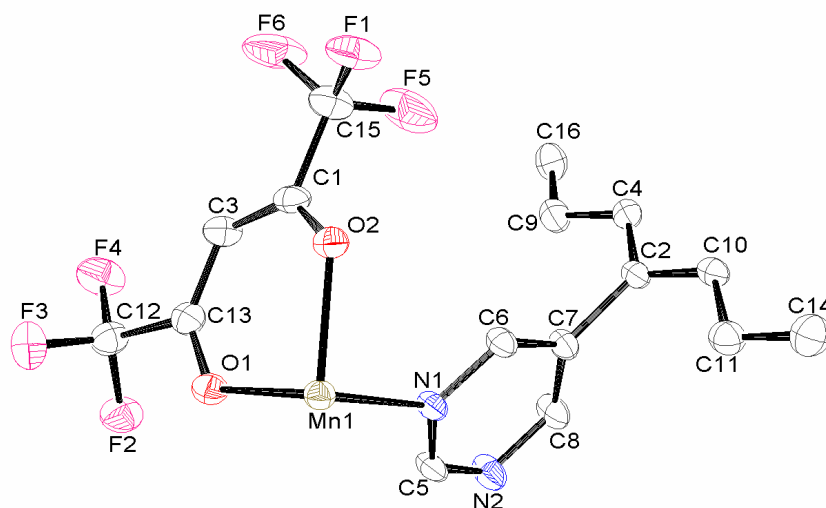


Figure 3-14. ORTEP drawing of 2b with thermal ellipsoids at 50% probability. All hydrogen atoms are omitted for clarity. The atom numberings for x-ray crystallographic reports were used.

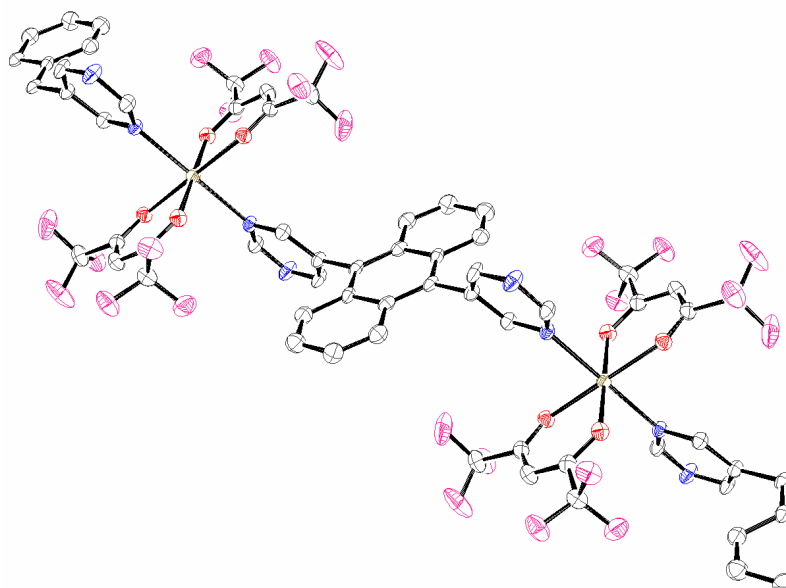


Figure 3-15. Symmetry expanded drawing of 2b. Symmetry code :  $-x, -y, -z$ .

Table 3-6. Crystal data for  $[\text{Mn}(\text{hfac})_2 \cdot 2]_n$  (2b)

Chemical formula	$\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_4\text{F}_{12}\text{Mn}$	$V$ ( $\text{\AA}^3$ )	828(1)
Formula weight	812.03	$Z$	1
Crystal system	triclinic	$D_{\text{calc}}$	1.610 $\text{g/cm}^3$
Space group	$P-1(\#2)$	Radiation	$\text{MoK}\alpha$ ( $\lambda = 0.71075 \text{\AA}$ )
$a$ ( $\text{\AA}$ )	6.203(7)	$2q_{\text{max}}$	54.9
$b$ ( $\text{\AA}$ )	11.25(1)	No. of observations	3744 (all reflections)
$c$ ( $\text{\AA}$ )	12.80(1)	No. of variables	249
$\alpha$ (deg)	111.02(4)	$R$ [all reflections]	0.045
$\beta$ (deg)	95.49(4)	$R_w$ [all reflections]	0.088
$\gamma$ (deg)	90.94(3)	GOF	1.060

2b は、2a と同様に、配位子 2 と  $\text{Mn}(\text{hfac})_2$  が 1 : 1 で反応した錯体であった。アントラセン環とピリミジン環の二面角は、 $71.6(4)^\circ$  (C10-C2-C7-C6)であり、2a と同様に、金属の対電子スピンはアントラセン環まで伝わっていないと考えられる。配位子は、 $\text{Mn}(\text{hfac})_2$  を架橋し、一次元鎖を形成するにとどまっておらず、配位子を介した磁気的な相互作用はないと考えられる。

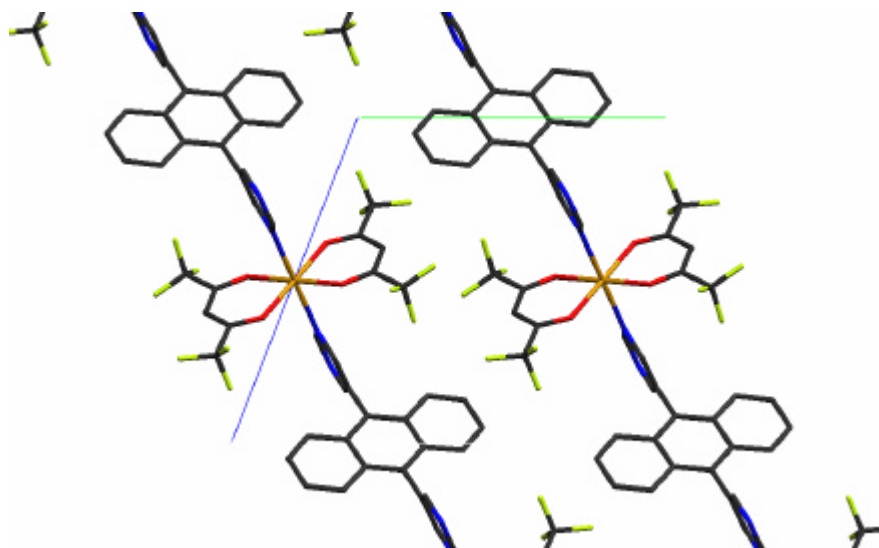


Figure 3-16. Crystal packing of 2b viewed along a-axis.

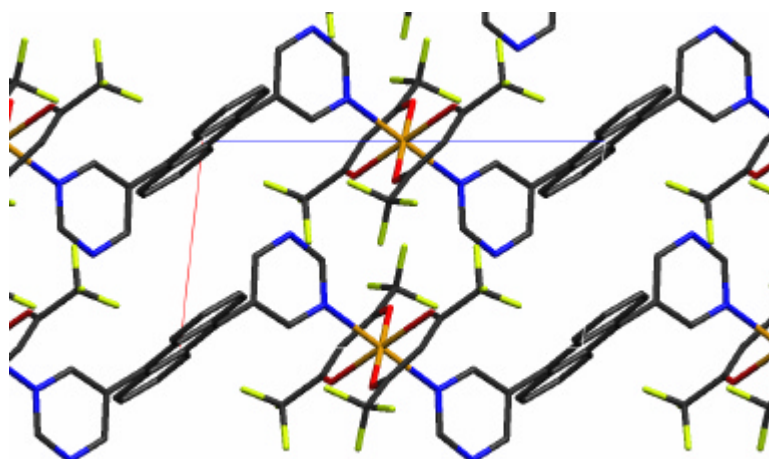


Figure 3-17. Crystal packing of 2b viewed along b-axis.

一次元鎖内の金属間最近接距離は、13.67(8) であり、一次元鎖間の金属間最近接距離は、6.20(3) であった。このことから、鎖内における磁氣的相互作用はなく、鎖間においても、金属間における相互作用は弱く、極低温域でしか発現しないものと考えられる。

マンガンイオン周りの結合距離を Table 3-7. に示した。2b の場合、銅錯体 2a と違い、Mn1-N1 の一軸方向に歪んだ八面体構造をなしていた。この場合においても、配位子場に置かれたマンガンイオンが、その対称性を落として系全体のエネルギーを安定化させていることがわかる。

Table 3-7. The distances around manganese ion

atom	atom	distance ( )
Mn1	O1	2.138(2)
Mn1	O2	2.134(2)
Mn1	N1	2.264(2)

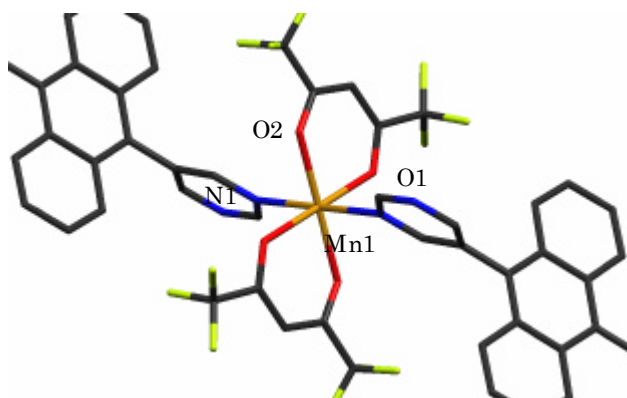


Figure 3-18. The structure of 2b around copper ion

### 3.2.6. $[\text{Cu}_2(\text{OAc})_4 \cdot 1]_n$ (1d) の結晶構造

X線結晶構造解析の結果、1dの結晶構造を明らかにした。

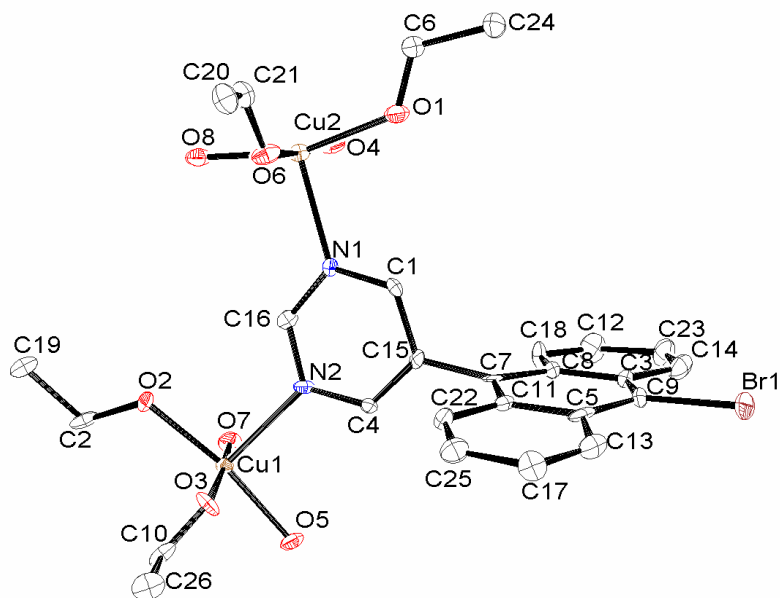


Figure 3-19. ORTEP drawing of 1d with thermal ellipsoids at 50% probability. All hydrogen atoms are omitted for clarity. The atom numberings for x-ray crystallographic reports were used.

Table 3-8. Crystal data for  $[\text{Cu}_2(\text{OAc})_4 \cdot 1]_n$  (1d)

Chemical formula	$\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{Cu}_2\text{N}_2\text{O}_8\text{Br}$	$V$ ( $\text{\AA}^3$ )	10798(14)
Formula weight	698.47	$Z$	20
Crystal system	tetragonal	$D_{\text{calc}}$	2.148 g/cm <sup>3</sup>
Space group	$I4_1/a$ (#88)	Radiation	MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71075 \text{\AA}$ )
$a$ ( $\text{\AA}$ )	14.25(1)	$2q_{\text{max}}$	54.9
$b$ ( $\text{\AA}$ )	14.25(1)	No. of observations	6187 (all reflections)
$c$ ( $\text{\AA}$ )	53.17(4)	No. of variables	375
$a$ (deg)	90	$R$ [all reflections]	0.057
$b$ (deg)	90	$R_w$ [all reflections]	0.117
$g$ (deg)	90	GOF	0.997



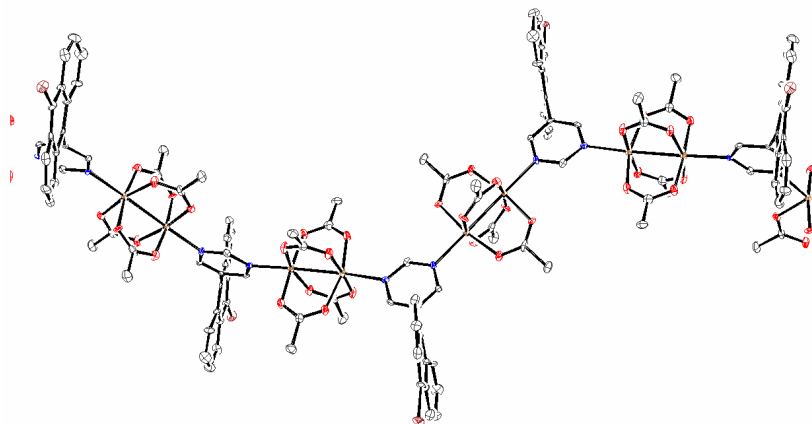


Figure 3-20. Symmetry expanded drawing of 1d.

1d は、配位子と酢酸銅が 1 : 2 で反応した錯体であった。1d 中の酢酸銅に由来する部位が、二核錯体を形成しており、四つのアニオン配位子(COO<sup>-</sup>)により、cage 構造をなしていた。この cage 構造は、酢酸銅型の錯体<sup>9)</sup>によく見られるもので、今回合成した錯体 1d においても同様の構造が確認できた。

1d は、四回らせん軸を有する一次元鎖であった。しかし、前述の錯体と同様に、アントラセン環とピリミジン環の二面角は、83.16 ° (C8-C7-C15-C1)であった。このことから、アントラセン環への不對電子スピンの分極はないものと考えられる。また、鎖間において、アントラセン環は、T-Shape(CH- $\pi$ )のスタッキング構造をとっていた。

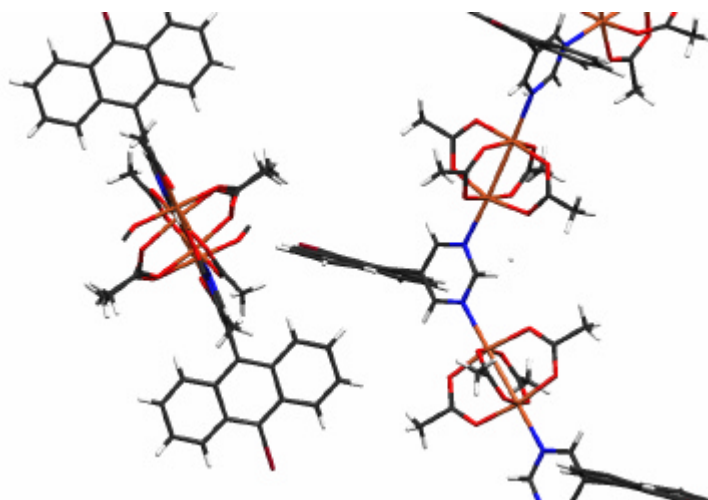


Figure 3-21. CH- $\pi$  stacking

1d の鎖内における最近接金属間距離は、cage 構造部位の 2.58(3) であった。また、Cu1 - Cu2 間距離は 6.17(8) であった。1d の鎖間における最近金属間距離は、7.32(2) であった。1d の銅原子の配位子場は、Cu-N 方向に歪んでおり、SOMO は  $3d_{x^2-y^2}$  であることがわかった。この構造は、酢酸銅一水和物の結晶構造と同じであった。<sup>9)</sup>

Table 3-9. The distances around copper ions

atom	atom	distance
Cu1	Cu1 <sup>a)</sup>	2.583
Cu1	Cu2	6.178
Cu2	Cu2 <sup>b)</sup>	2.619

Symmetry code : <sup>a)</sup> -x, -y, -z; <sup>b)</sup> -x, -y+1/2, z

これらの結果から、cage 構造部位において、非常に強い磁氣的な相互作用が期待できる。また、一次元鎖内における、ピリミジン環を介した磁氣的相互作用も期待できる。しかしながら、一次元鎖間における金属間距離は遠く、磁氣的相互作用は弱いものと考えられる。

### 3.2.7. $[\text{Cu}_2(\text{OAc})_4 \cdot 2]_n$ (2d)の結晶構造

X線結晶構造解析の結果、2dの結晶構造を明らかにした。

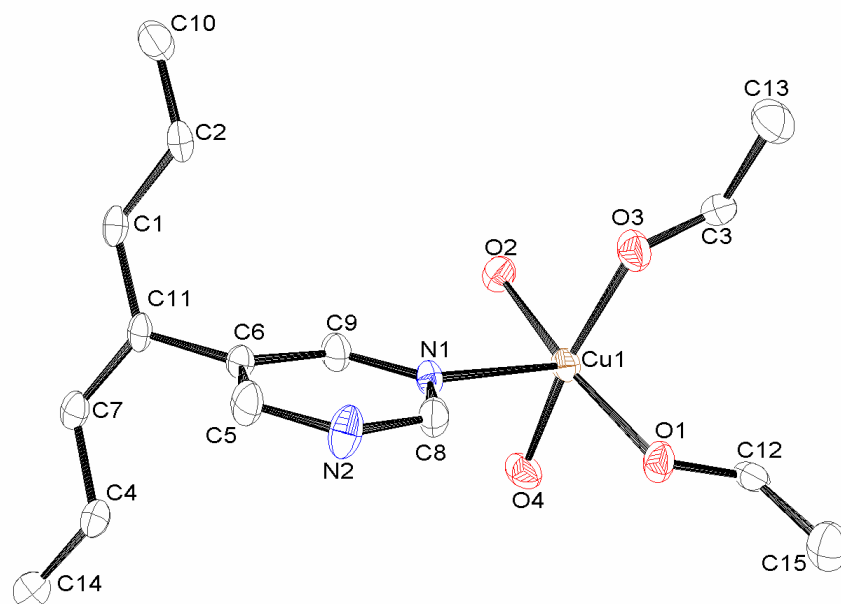


Figure 3-22. ORTEP drawing of 2d with thermal ellipsoids at 50% probability. All hydrogen atoms are omitted for clarity. The atom numberings for x-ray crystallographic reports were used.

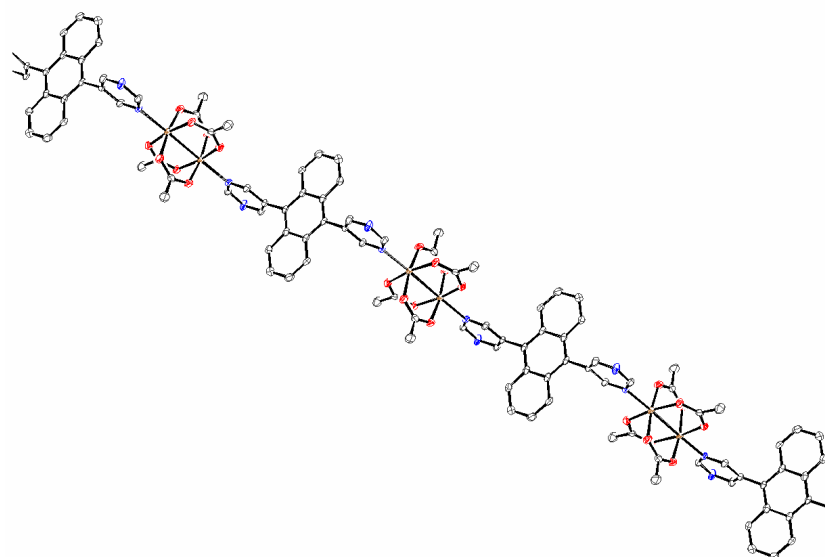


Figure 3-22. Symmetry expanded drawing of 2d.

Table 3-10. Crystal data for  $[\text{Cu}_2(\text{OAc})_4 \cdot 2]_n$  (2d)

Chemical formula	$\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{Cu}_2\text{N}_4\text{O}_8$	$V$ ( $\text{\AA}^3$ )	2954(5)
Formula weight	697.65	$Z$	4
Crystal system	monoclinic	$D_{\text{calc}}$	1.578 $\text{g/cm}^3$
Space group	$\text{C}2/c$ (#15)	Radiation	$\text{MoK}\alpha$ ( $\lambda = 0.71075 \text{\AA}$ )
$a$ ( $\text{\AA}$ )	24.89(3)	$2q_{\text{max}}$	55.0
$b$ ( $\text{\AA}$ )	7.800(7)	No. of observations	3364 (all reflections)
$c$ ( $\text{\AA}$ )	18.95(2)	No. of variables	213
$\alpha$ (deg)	90	$R$ [all reflections]	0.059
$\beta$ (deg)	126.54(3)	$R_w$ [all reflections]	0.087
$\gamma$ (deg)	90	GOF	0.963

得られた結果から、2d は、cage 構造を有し、配位子と酢酸銅が 1 : 2 で反応した一次元鎖状錯体であった。2d は、2a と同様に、一つのピリミジン環に対して、一つの金属しか配位していなかった。アントラセン環とピリミジン環の二面角は、 $73.7(4)^\circ$  ( $\text{C}9\text{-C}6\text{-C}11\text{-C}1$ )であり、アントラセン環へのスピン分極はないものと考えられる。2d の一次元鎖間の最近接金属間距離は、7.532 であった。一次元鎖間のアントラセン環の距離は、3.857 であり、わずかではあるが、 $\pi$ スタッキングしていた。これらの結果から、配位子は酢酸銅部位を架橋し、一次元鎖を形成する役割を果たすにとどまっていると考えられる。

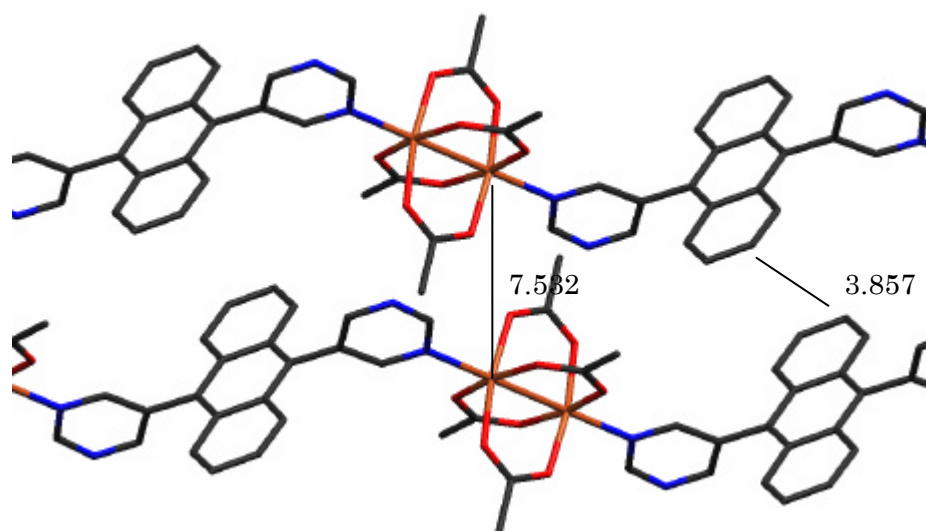


Figure 3-22. Interchain distances of 2d.

2d の cage 構造部位の金属間距離は、2.5967(5) であった。この距離は、1d や酢酸銅一水和物<sup>9)</sup>と同程度の距離である。また、その他の銅イオンの周りの結合距離を Table 3-11. に示した。この結果から、1d と同様に、2d においても cage 構造部位においては、強い磁氣的相互作用が期待できるが、一次元鎖間においては、その相互作用は弱いと考えられる。この錯体の銅イオンは、Cu1-N1 方向に歪んだ形の配位子場を形成しており、銅イオンの SOMO は、 $3d_{x^2-y^2}$ であることがわかった。

Table 3-11. The interatomic distances around copper ion

atom	atom	distance
Cu1	Cu1 <sup>a)</sup>	2.5967(5)
Cu1	O1	1.972(3)
Cu1	O2	1.977(3)
Cu1	O3	1.960(2)
Cu1	O4	1.956(2)
Cu1	N1	2.183(2)

Symmetry code : <sup>a)</sup> -x+1,-y,-z

## 4. 磁化率測定

### 4.1. $[\text{M}(\text{hfac})_2 \cdot 1]_n$ の磁気特性

#### 4.1.1. $[\text{Cu}(\text{hfac})_2 \cdot 1]_n$ (1a) の磁気特性

1a のモル磁化率  $c_m$  及びモル磁化率と温度の積  $c_m T$  の温度依存性のグラフを Figure 4-1. に示した。1a の磁化率測定を行った結果、20 K 以下の極低温域において  $c_m T$  の値が増加し、強磁性的相互作用を示した。3.2.3. で述べたように、1a の結晶構造は、ピリミジン環のもつ二つの窒素原子に銅イオンが配位し、それが一次元鎖を形成していることがわかっていいる。この結晶構造をもとに、Figure 4-2. のようなモデルを考えた。

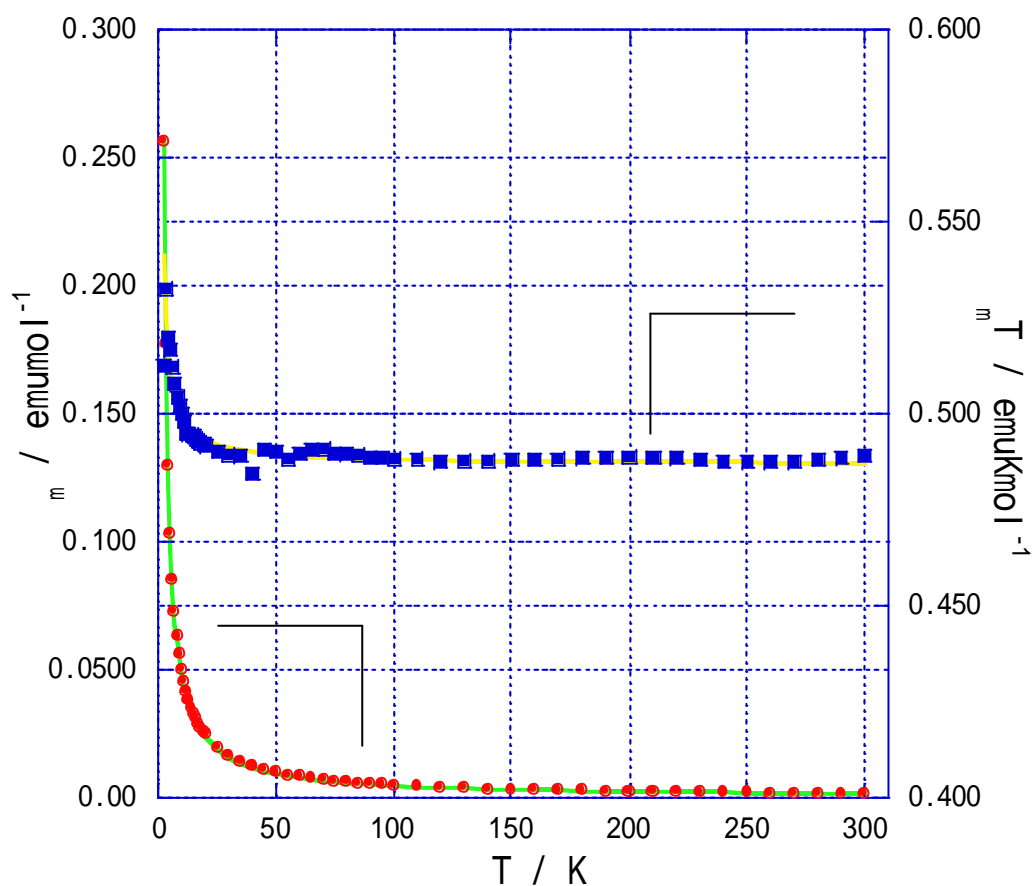


Figure 4-1. The temperature dependences of  $c_m$  ( ) and  $c_m T$  ( ) for 1a. The theoretical fitting by the Pade series expansion (eq.1)<sup>10</sup> are shown by solid lines.

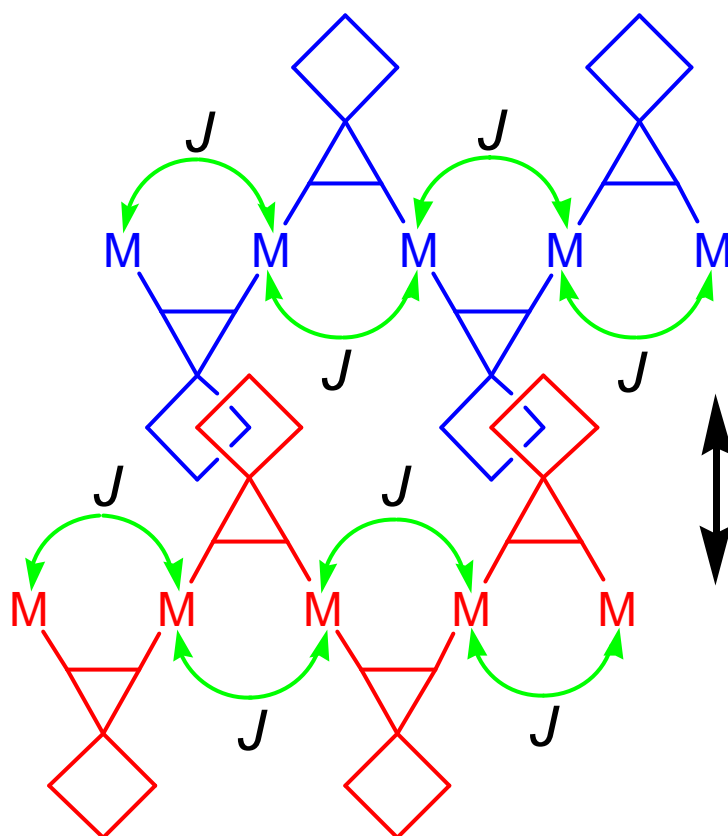


Figure 4-2. The schematic structure model of 1a. Pyrimidine and bromoanthracene rings are expressed and , respectively.

このモデルのように、一次元鎖内における銅イオンのピリミジン環を通した交換相互作用の大きさを  $J$  とした。また、一次元鎖間における金属間距離は遠く、その磁氣的相互作用は弱いものと考えた。その相互作用の大きさを Weiss 温度  $q$  として評価した。このモデルにおけるハミルトニアンは、一次元 Heisenberg モデルとして、 $H = -2J \sum S_i \cdot S_j$  と定義することができる。また、その磁化率は、次のようになる。<sup>10)</sup>

$$c = \frac{Ng^2 m_B^2}{4k_B(T-q)} \left[ \frac{1.0 + Ax + Bx^2 + Cx^3 + Dx^4 + Ex^5}{1.0 + Fx + Gx^2 + Hx^3 + Ix^4} \right]^{2/3} \quad (\text{eq.1})$$

where

$$x = \frac{J}{2k_B T}$$

$$A = 5.7979916 \quad F = 2.7979916$$

$$B = 16.90263 \quad G = 7.0086780$$

$$C = 29.376885 \quad H = 8.6538644$$

$$D = 29.832959 \quad I = 4.5743114$$

$$E = 14.036918$$

この式を用いてフィッティングを行ったところ、 $J/k_B = +0.54 \text{ K}$  を得た。また、 $g$  因子は  $g = 2.21$  となり、一次元鎖間における弱い相互作用は、 $q = -0.26 \text{ K}$  としたとき、実験値をよく説明することができた。

銅イオンがピリミジンの二つの窒素原子に配位した結果、その不対電子スピンの、 $m$ -フェニレン骨格のもつトポロジーにより、 $\text{Cu1}(\uparrow)\text{-N1}(\downarrow)\text{-C}(\uparrow)\text{-N2}(\downarrow)\text{-Cu2}(\uparrow)$  のように分極し、銅イオンのスピンの整列し、強磁性を示したことが考えられる。また、密度汎関数 (Density Functional Theory = DFT) に基づく研究<sup>11-12)</sup>によれば、スピン分極によるスピン整列の可能性ばかりではなく、直接的に窒素原子の電子軌道が相互作用し、銅イオンのスピンの整列する可能性がある。しかし、本研究においては、どちらの相互作用が優先的に効果を発揮しているかは明らかにすることができなかった。

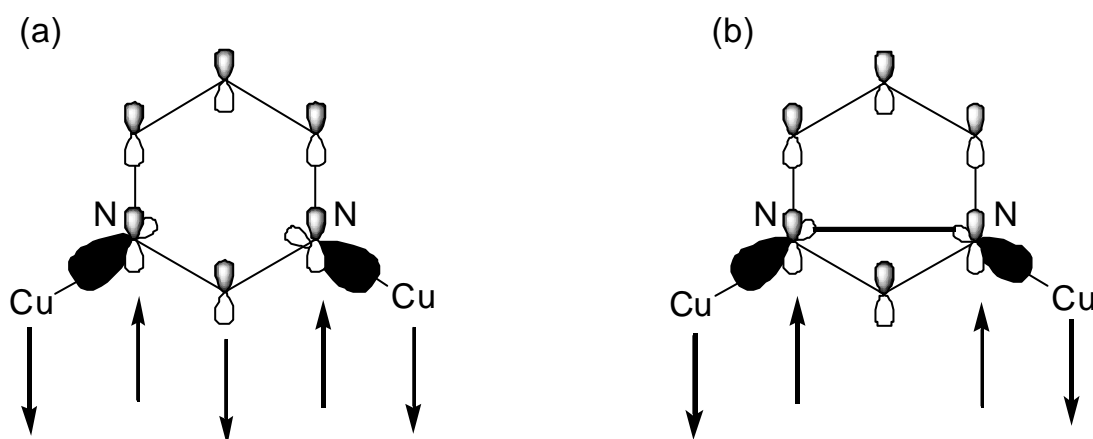


Figure 43. Magnetic interaction pathways. (a) Spin polarization mechanism via  $\pi$  bonds. (b) Direct interaction between N - N.



#### 4.1.2. [Mn(hfac)<sub>2</sub>·1]<sub>n</sub>(1b)の磁気特性

1b の磁気特性を Figure 4-4. に示す。  $c_m T$  の値は、温度が減少するにつれ、その値は減少している。つまり、1b は反強磁性体であることがわかった。1b の反強磁性的相互作用は、およそ 50 K 付近から強くなっている。このデータを、Curie-Weiss 則(eq.2)でフィッティングした。その結果、Curie 定数  $C = 4.88 \text{ emuKmol}^{-1}$ 、Weiss 温度  $q = -0.752 \text{ K}$ 、及び  $g = 2.11$  を得た。1b 中の Mn( )イオンのスピン量子数  $S$  は、 $S = 5/2$  であり、その常磁性理論値は、 $4.375 \text{ emuKmol}^{-1}$  ( $g = 2$ )である。Mn イオンの  $g$  因子の異方性を考慮すれば、十分妥当な値である。

$$c = \frac{C}{T - q} \quad (\text{eq.2})$$

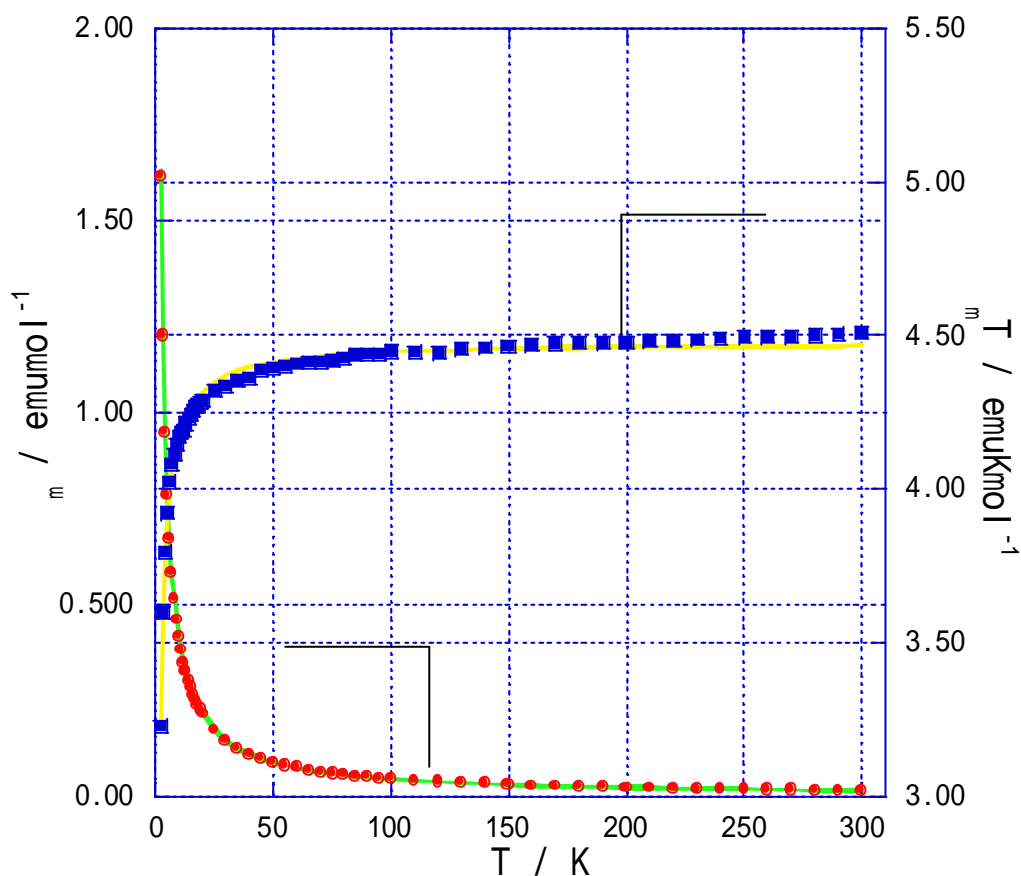


Figure 4-4. The temperature dependences of  $c_m$  ( ) and  $c_m T$  ( ) for 1b. The theoretical fittings by Curie-Weiss law (eq.2) are shown by solid lines.

後述のマンガン錯体に比べ、 $\mu_{\text{eff}}$  の値の減少し始める温度が高い。この差異は、 $\pi$ 共役系の影響が考えられる。 $\pi$ 共役系を通じた相互作用があれば、1a のように強磁性体となるはずである。1b 中のマンガン(II)イオンの場合、不対電子の収容されている電子軌道は、 $d_{xy}$ 、 $d_{yz}$ 、 $d_{zx}$ 、 $d_{x^2-y^2}$ 、 $d_z^2$  であり、全ての電子軌道に不対電子が収容されている。1a と同様に、 $d_{x^2-y^2}$  軌道が、 $\pi$ 共役系によりスピンの整列したとしても、他の四つの不対電子は、共役するとは限らない。その結果、共役していない不対電子が反強磁性的にカップリングしたと考えられる。しかし、これは一つの仮説の域を超えず、結晶構造の特定と DFT を用いた理論的な検証が必要である。

### 4.1.3. [Co(hfac)<sub>2</sub>·1]<sub>n</sub>(1c)の磁気特性

1c の磁気特性を Figure 4-5. に示す。  $c_m T$  の値は、温度が低下するにつれ、その値は減少している。つまり、1c は反強磁性体であることがわかった。1b と比べ高温域から、  $c_m T$  の値が減少し始めている。残念ながら、その原因は特定することはできなかったが、次のようなことが考えられる。1c は一次元鎖内において、金属間の相互作用は反強磁性的であること、コバルトイオン自身の持つ磁氣的異方性が強く、そのために一次元鎖間に反強磁性的な相互作用が強く働いたことが挙げられる。また、両者が同時に働いたために、強い反強磁性的相互作用を示したものととも考えられる。

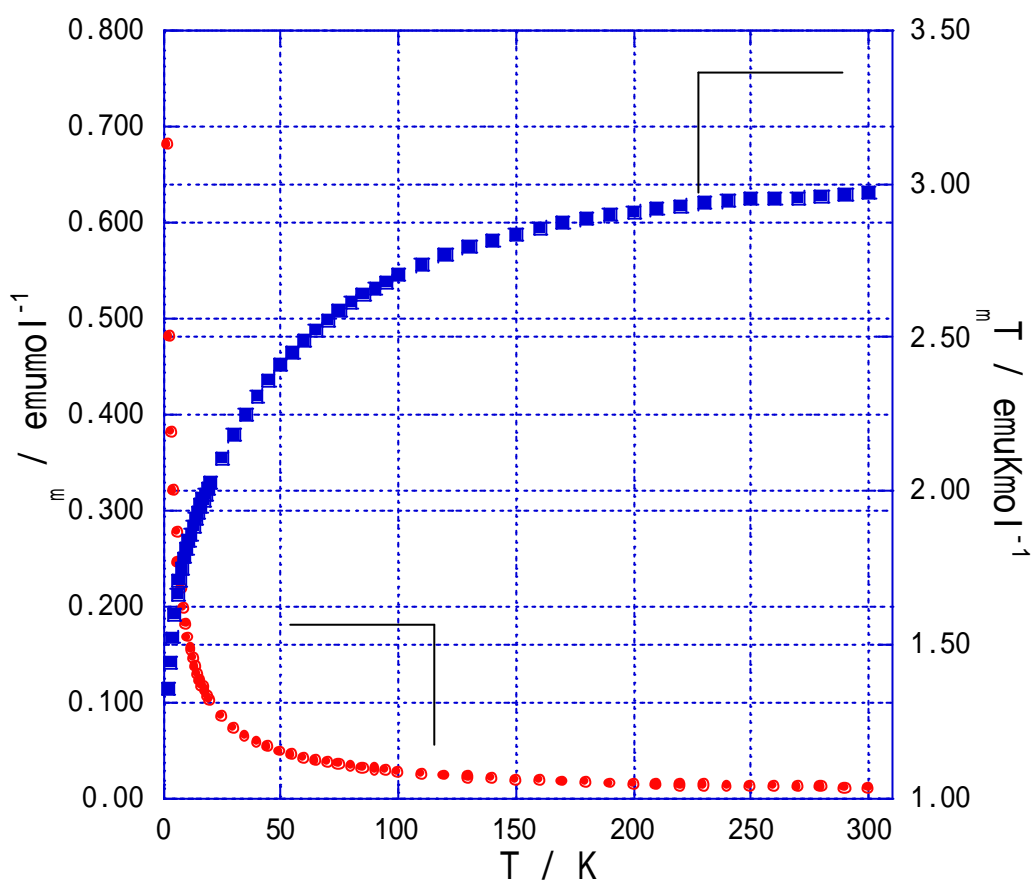


Figure 4-5. The temperature dependences of  $\chi_m$  ( ) and  $\chi_m T$  ( ) for 1c.

## 4.2. $[M(\text{hfac})_2 \cdot 2]_n$ の磁気特性

### 4.2.1. $[\text{Cu}(\text{hfac})_2 \cdot 2]_n$ (2a) の磁気特性

2a の磁気特性を Figure 4-6. に示した。3.2.4. で述べたように、2a は、配位子と  $\text{Cu}(\text{hfac})_2$  が 1 : 1 で反応した錯体であり、一次元鎖内における金属間での磁氣的相互作用はないと結論された。また、2a の一次元鎖間における弱い相互作用は、約 10 K 以下において、反強磁性的相互作用として発現した。

2a の金属スピンは、ほぼ独立して振舞っていると考え、Curie-Weiss 則(eq.2)でフィッティングした結果、Curie 定数  $C = 0.418 \text{ emuKmol}^{-1}$ 、Weiss 温度  $q = -0.0894 \text{ K}$  を得た。したがって、2a は、反強磁性的相互作用を示す常磁性体であると結論することができる。

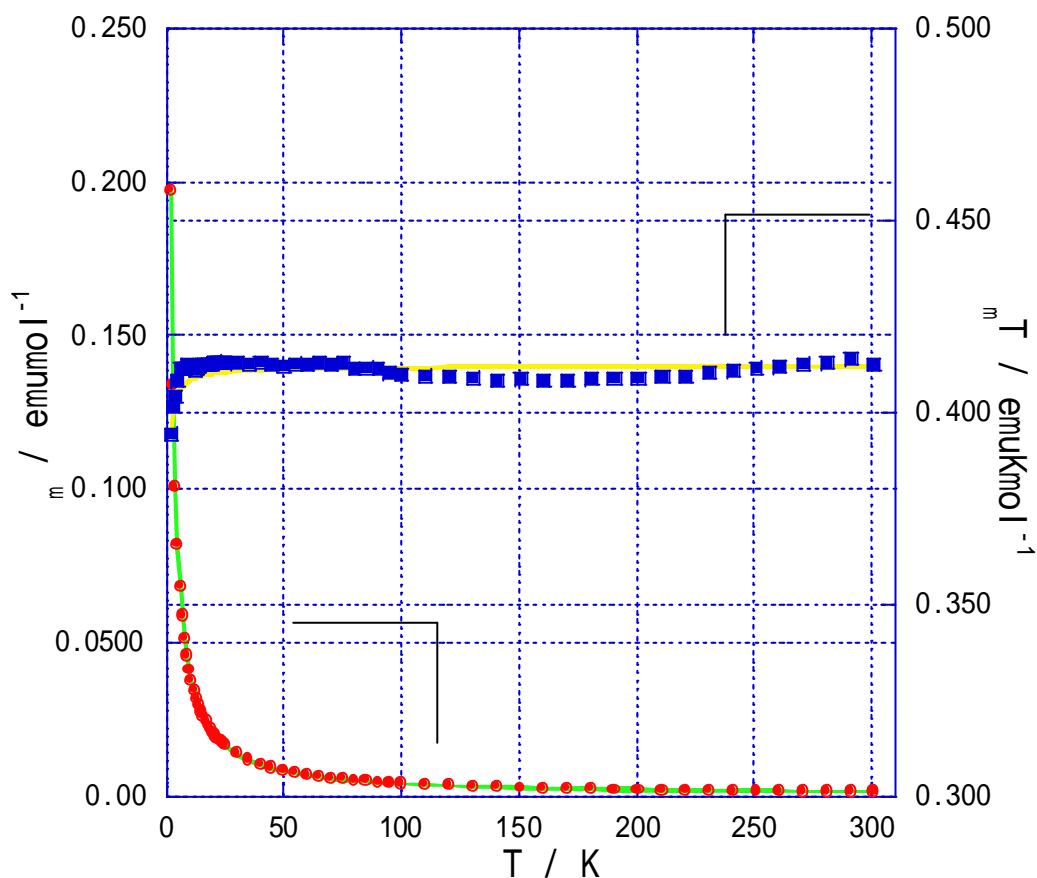


Figure 4-6. The temperature dependences of  $c_m$  ( ) and  $c_m T$  ( ) for 2a. The theoretical fittings by Curie-Weiss law (eq.2) are shown by solid lines.

#### 4.2.2. $[\text{Mn}(\text{hfac})_2 \cdot 2]_n$ (2b) の磁気特性

2b の磁気特性を Figure 4-7. に示した。2b も、配位子と  $\text{Mn}(\text{hfac})_2$  が 1:1 で反応した錯体であり、一次元鎖内における金属間での相互作用はなく、一次元鎖間において、弱い相互作用があると予測した。2b は、ほぼ全ての温度域において常磁性的に振る舞い、5 K 以下でわずかに反強磁性的挙動を示した。この反強磁性的な振る舞いは、一次元鎖間における弱い相互作用のためであると考えられる。

2a と同様に、2b においても金属スピンは、ほぼ独立して存在していると考え、Curie-Weiss 則(eq.2)をもちいてフィッティングをした。その結果、 $C = 5.40 \text{ emuKmol}^{-1}$ 、 $q = -0.145 \text{ K}$  を得た。これにより、2b は、反強磁性的挙動を示す常磁性体であると結論した。

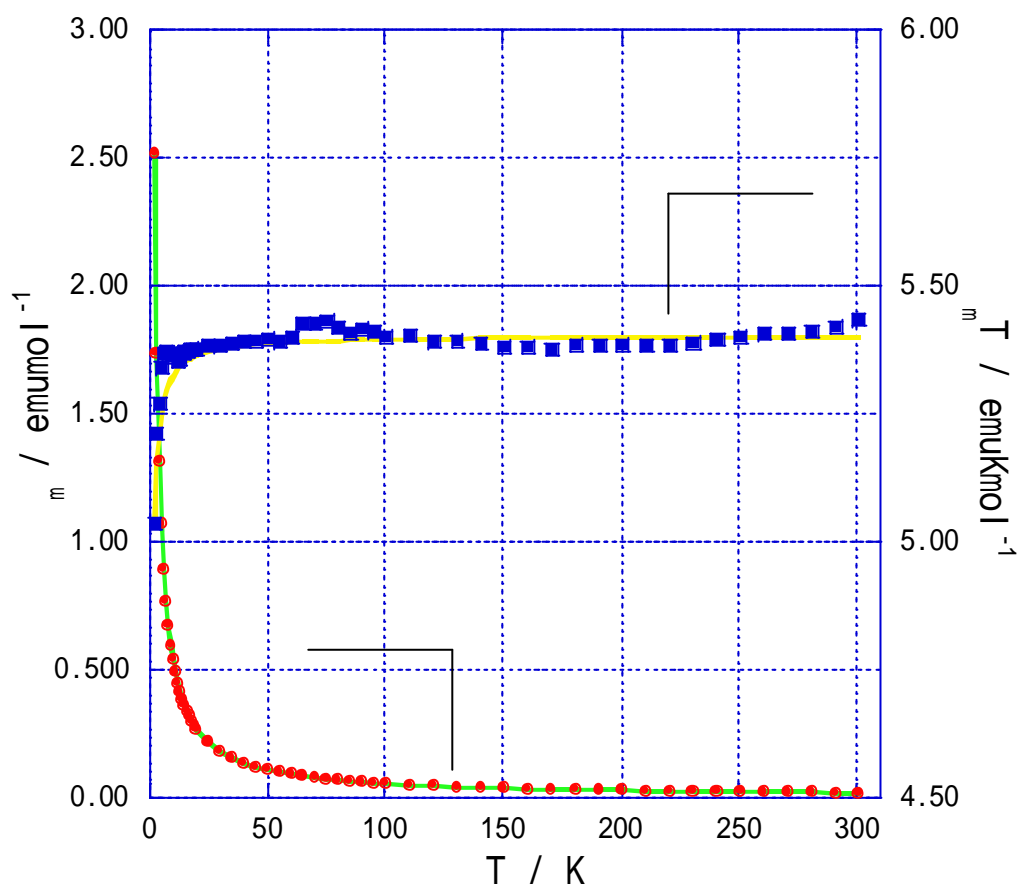


Figure 4-7. The temperature dependences of  $c_m$  ( ) and  $c_m T$  ( ) for 2b. The theoretical fitting by Curie-Weiss law (eq.2) are shown by solid lines.

### 4.2.3. [Co(hfac)<sub>2</sub>·2]<sub>n</sub> (2c) の磁気特性

2c の磁気特性を Figure 48 に示した。2c は、2a や 2b とは異なり、約 150 K 程度から反強磁性的な挙動を示している。さらに 5 K を境界として、明らかに  $c_m T$  の挙動が異なっていることを読み取ることができる。この不連続な挙動は、磁気的な相転移の可能性を示唆している。

2c の  $c_m T$  の挙動は、1c のそれとよく似ている。また、2a 及び、2b の結晶構造を踏まえると、2c の結晶構造は、2a や 2b と同じ結晶構造をとっている可能性が高い。これら二つの事柄から、2c の場合は、一次元鎖間における相互作用、つまり、空間を通した金属間の直接的な相互作用が反強磁性的であると考えられる。2c の  $c_m T$  の値が減少し始める温度は、1c と比較して、明らかに低温である。このことは、金属間の相互作用が、2c の場合は、空間を通して直接的であることに対し、1c は、 $\pi$ 共役系を通してしていることで現れた違いであると考えられる。

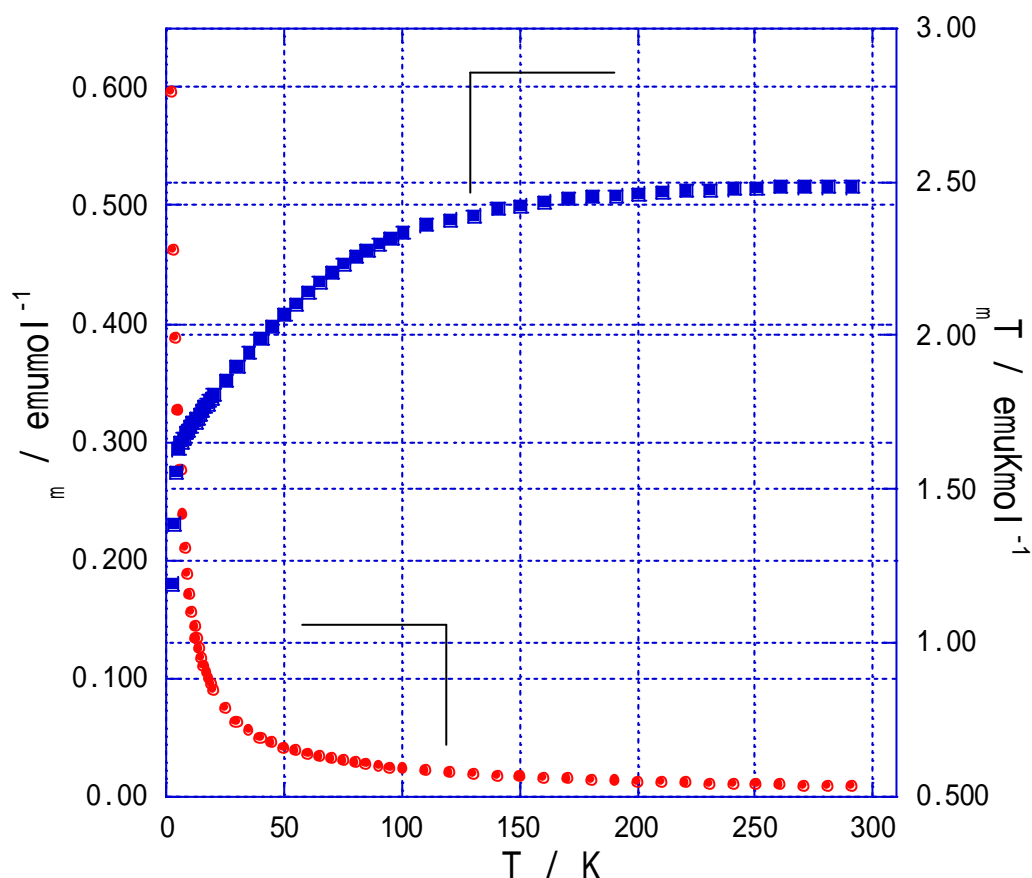


Figure 4-8. The temperature dependences of  $c_m$  ( ) and  $c_m T$  ( ) for 2c.

### 4.3. [M(hfac)<sub>2</sub>·3]<sub>n</sub> の磁気特性

#### 4.3.1. [Cu(hfac)<sub>2</sub>·3]<sub>n</sub> (3a) の磁気特性

3a の磁気特性を Figure 4-9. に示した。3a の  $c_m T$  の値は、温度が低下するに従い増加しており、強磁性的相互作用が発現した。しかし、 $c_m T$  の最小値は  $0.319 \text{ emuKmol}^{-1}$  であり、 $S = 1/2$  の常磁性理論値  $0.375 \text{ emuKmol}^{-1}$  を下回る。3a の錯体を得ることは非常に困難で、測定に使用したサンプル量が  $3 \text{ mg}$  程度と微量であったために、不純物の反磁性成分が影響してしまったものと考えられる。

一つの可能性として、3a は一次元鎖を形成していると考え、eq.1 を用いてフィッティングを行った。その結果、高温部においては、フィッティングできてはいないが、低温部においては、おおよそ理論曲線と一致し、 $J/k_B = +4.4 \text{ K}$  及び、 $q = -5 \text{ K}$  を得た。この値は、目安であるので再度測定する必要がある。

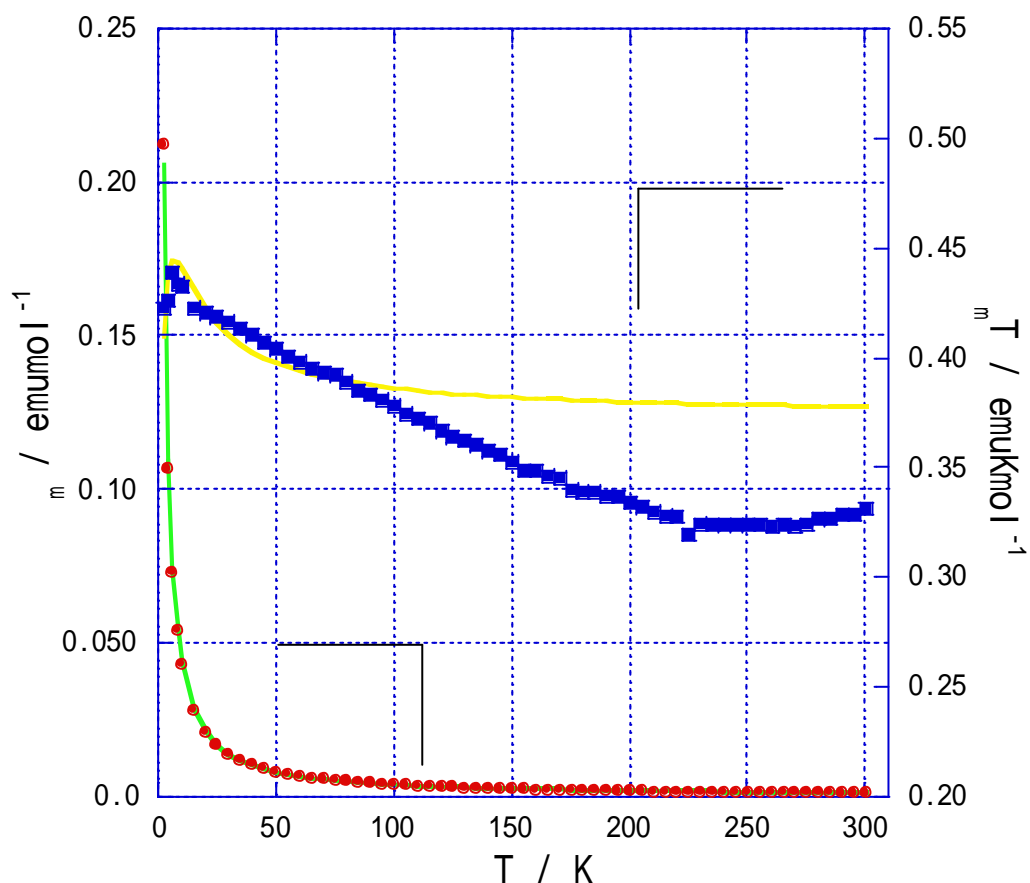


Figure 4-9. The temperature dependences of  $c_m$  ( ) and  $c_m T$  ( ) for 3a. The theoretical fittings by the Pade series expansion (eq.1)<sup>10</sup> are shown by solid lines.

### 4.3.2. $[\text{Mn}(\text{hfac})_2 \cdot 3]_n$ (3b) の磁気特性

3b の磁気特性を Figure 4-10. に示した。3b は、ほぼ全ての温度域で常磁性的に振舞っており、10 K 以下で  $c_m T$  の値が減少しており、反強磁性的相互作用を示した。この  $c_m T$  の挙動は、2b とよく似ている。このことから、3b は、配位子と  $\text{Mn}(\text{hfac})_2$  が 1 : 1 で反応した一次元鎖状錯体であることが示唆される。そこで、3b の磁気特性を Curie-Weiss 則でフィッティングした結果、Curie 定数  $C = 4.36 \text{ emuKmol}^{-1}$ 、Weiss 温度  $q = -0.175 \text{ K}$  を得た。

2b の Weiss 温度と 3b のそれを比較すると、3b のほうが 0.04 K 程度高い値を示した。この違いは、一次元鎖間における金属間距離が、わずかに遠くなったことが考えられるが、配位子の違いによる明確な差異は示されなかった。

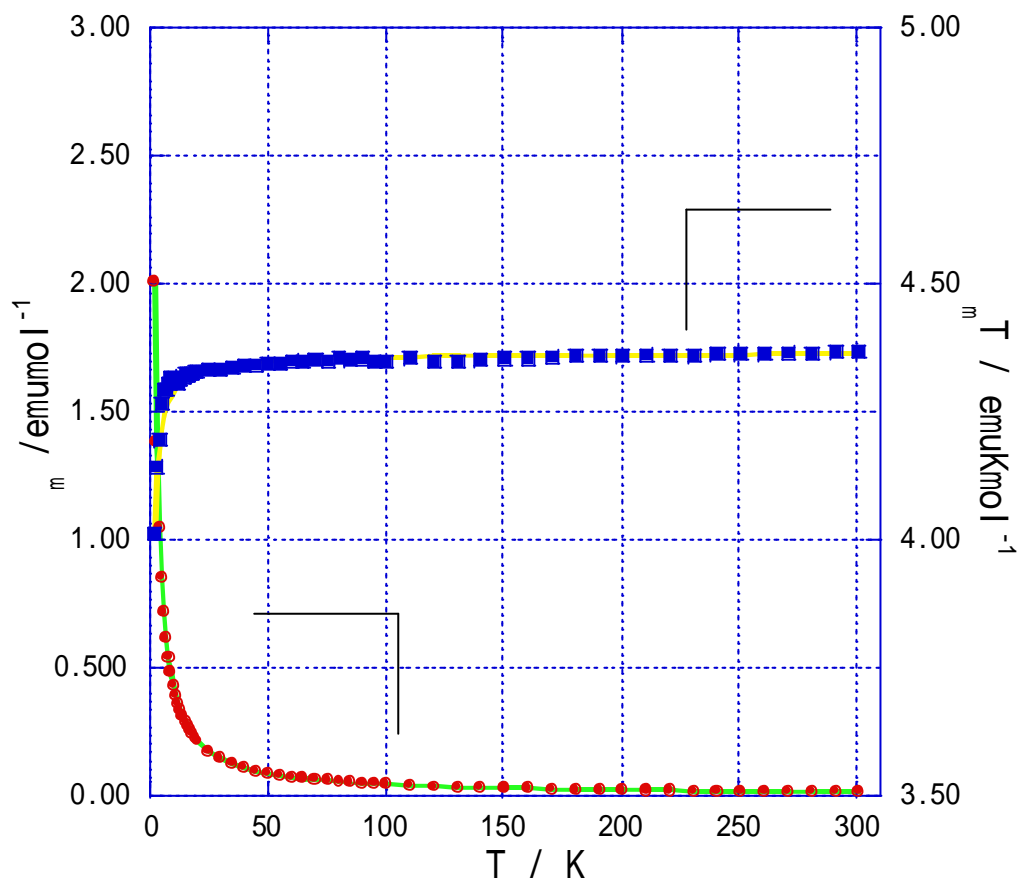


Figure 4-10. The temperature dependences of  $\chi_m$  ( ) and  $\chi_m T$  ( ) for 3b. The theoretical fittings by Curie-Weiss law (eq.2) are shown by solid lines.



### 4.3.3.[Co(hfac)<sub>2</sub>·3]<sub>n</sub>(3c)の磁気特性

3c の磁気特性を Figure 4-11. に示した。3c は、100 K 以下で  $c_m T$  の値が急激に減少しており、強い反強磁性的相互作用を示した。しかし、2c に現れた極低温域における不連続な  $c_m T$  の挙動は観測されなかった。

3c の  $c_m T$  が減少し始める温度は、他のコバルト錯体と比べ、最も低温である。このことは、他のコバルト錯体に比べ、金属間距離が遠いことに起因すると考えられる。3c 中の金属間距離が遠いため、高温部において金属スピンは独立して振舞っており、100 K 付近を境として、金属スピンは反強磁性的に整列したと推測できる。

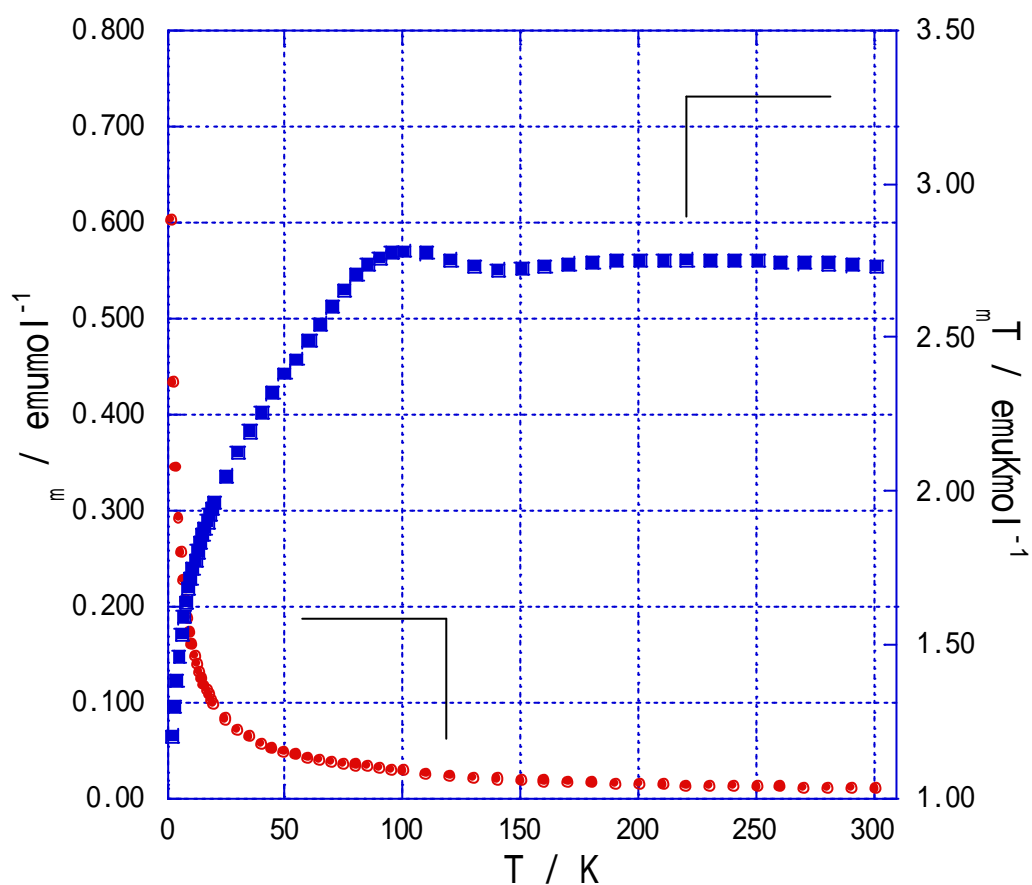


Figure 4-11. The temperature dependences of  $c_m$  ( ) and  $c_m T$  ( ) for 3c.

## 4.4. $[M(\text{hfac})_2 \cdot 4]_n$ の磁気特性

### 4.4.1. $[\text{Cu}(\text{hfac})_2 \cdot 4]_n$ (4a) の磁気特性

4a の磁気特性を Figure 4-12. に示した。4a は、ほぼ全温度域において常磁性的に振舞っており、極低温域では、 $c_m T$  の値が減少しており、反強磁性的相互作用が働いているということがわかった。4a の  $c_m T$  の挙動は、2a とよく似た挙動を示している。したがって、4a は、配位子と  $\text{Cu}(\text{hfac})_2$  が 1:1 で反応した一次元鎖状錯体である可能性が高い。

4a の磁気特性を Curie Weiss 則でフィッティングした結果、Curie 定数  $C = 0.403 \text{ emuKmol}^{-1}$ 、Weiss 温度  $q = -0.0457 \text{ K}$  を得た。4a の Weiss 温度は、2a のそれと比較して、0.05 K ほど大きい値を得た。つまり、4a の金属間の相互作用は、2a の金属間相互作用よりも弱いということであり、金属間距離が遠いことを示唆している。

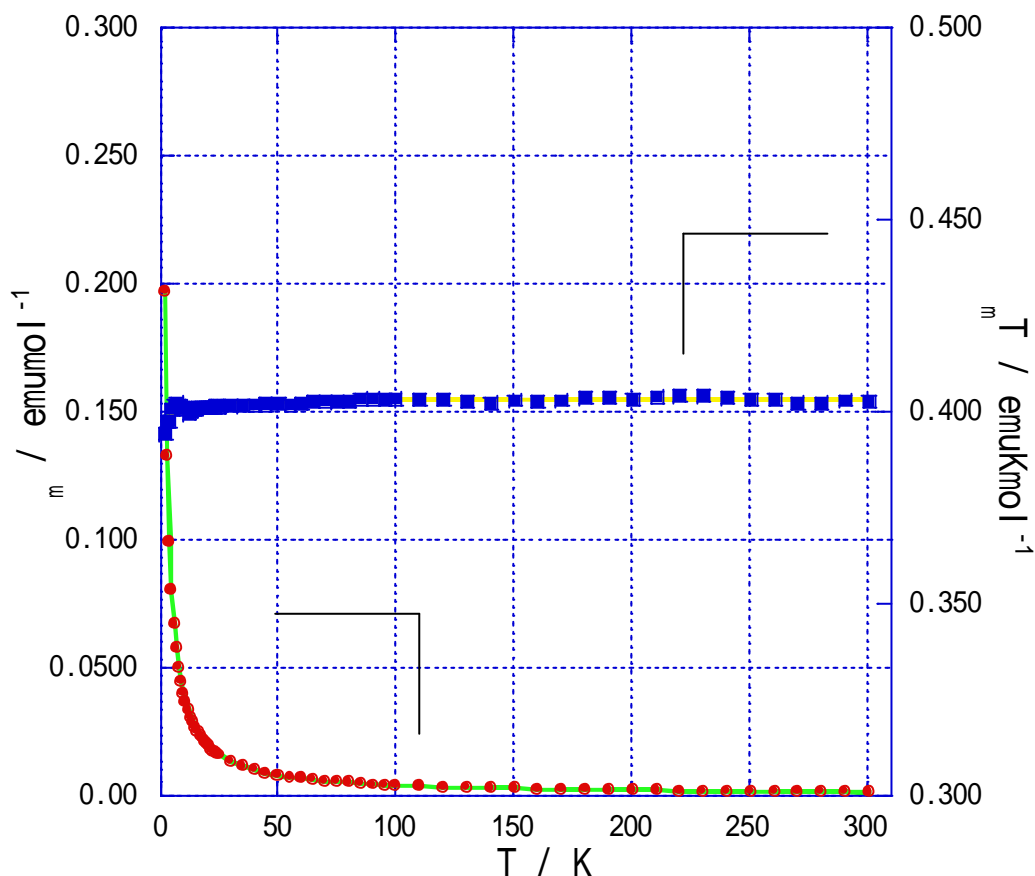


Figure 4-12. The temperature dependences of  $c_m$  ( ) and  $c_m T$  ( ) for 4a. The theoretical fittings by Curie-Weiss law (eq.2) are shown by solid lines.

#### 4.4.2. $[\text{Mn}(\text{hfac})_2 \cdot 4]_n$ (4b) の磁気特性

4b の磁気特性を Figure 4-13. に示した。4b は、ほぼ全温度域において常磁性的に振舞っており、極低温域では、 $c_m T$  の値が減少しており、反強磁性的相互作用が働いているということがわかった。4b の  $c_m T$  の挙動は、2b や 3b とよく似ている。したがって、4b も配位子と  $\text{Mn}(\text{hfac})_2$  が 1:1 で配位した一次元鎖状錯体であると考えられる。

4b の磁気特性を Curie-Weiss 則でフィッティングした結果、Curie 定数  $C = 4.82 \text{ emuKmol}^{-1}$ 、Weiss 温度  $q = -0.218 \text{ K}$  を得た。4b の Weiss 温度は、2b や 3b と比較して、最も低い値を示した。4b の金属間距離は、2b や 3b よりも短く、より強く反強磁性的に相互作用をしていると考えられる。

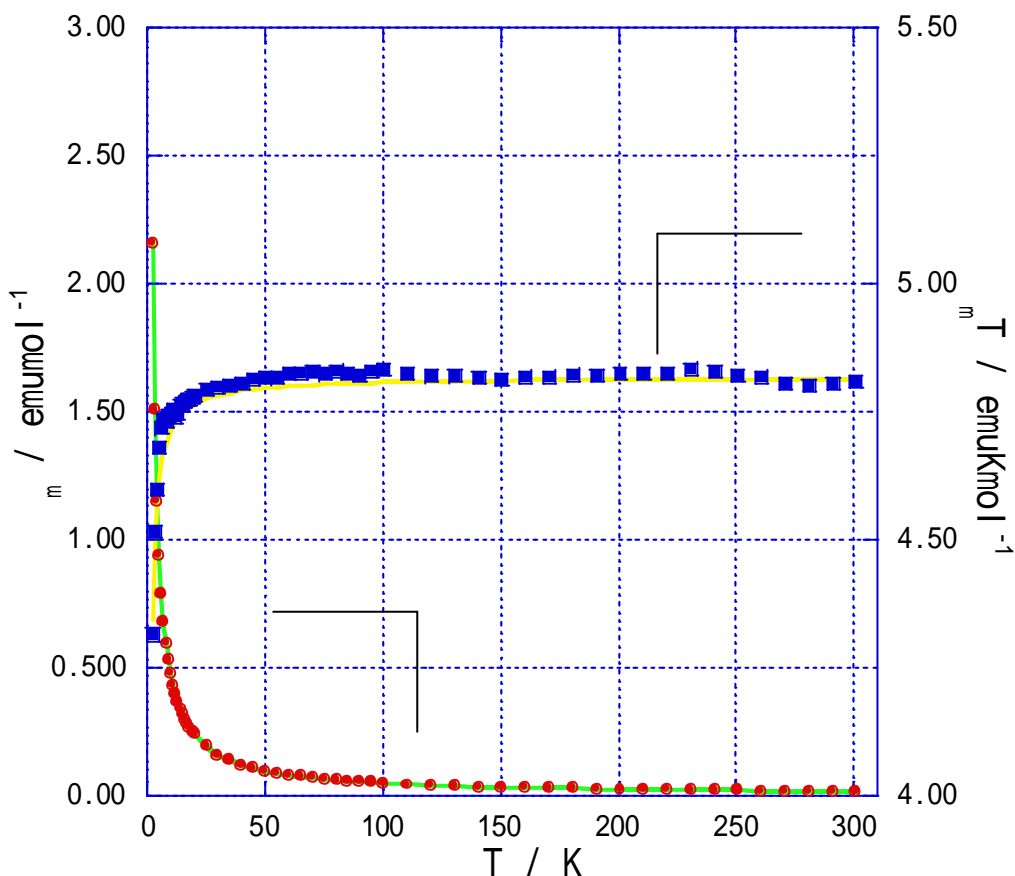


Figure 413. The temperature dependences of  $c_m$ ( ) and  $c_m T$ ( ) for 4b. The theoretical fittings by Curie-Weiss law (eq.2) are shown by solid lines.

### 4.4.3. [Co(hfac)<sub>2</sub>·4]<sub>n</sub> (4c) の磁気特性

4c の磁気特性を Figure 4-14. に示した。4c の  $c_m T$  の値は、全体として温度が低下するにつれて、減少しており、強い反強磁性的相互作用が現れている。4c の  $c_m T$  の挙動は、他のコバルト錯体とよく似ていることから、4c も配位子と Co(hfac)<sub>2</sub> が 1 : 1 で反応した一次元鎖状錯体であることが推測される。また、2c のような、不連続な  $c_m T$  の挙動は観測されなかった。

4c の磁気特性は、2c と比べ、若干ではあるが、高温部から減少している。このことは、4c の金属間距離は、2c と比べわずかに短く、それが原因として強く相互作用をしていることが考えられる。

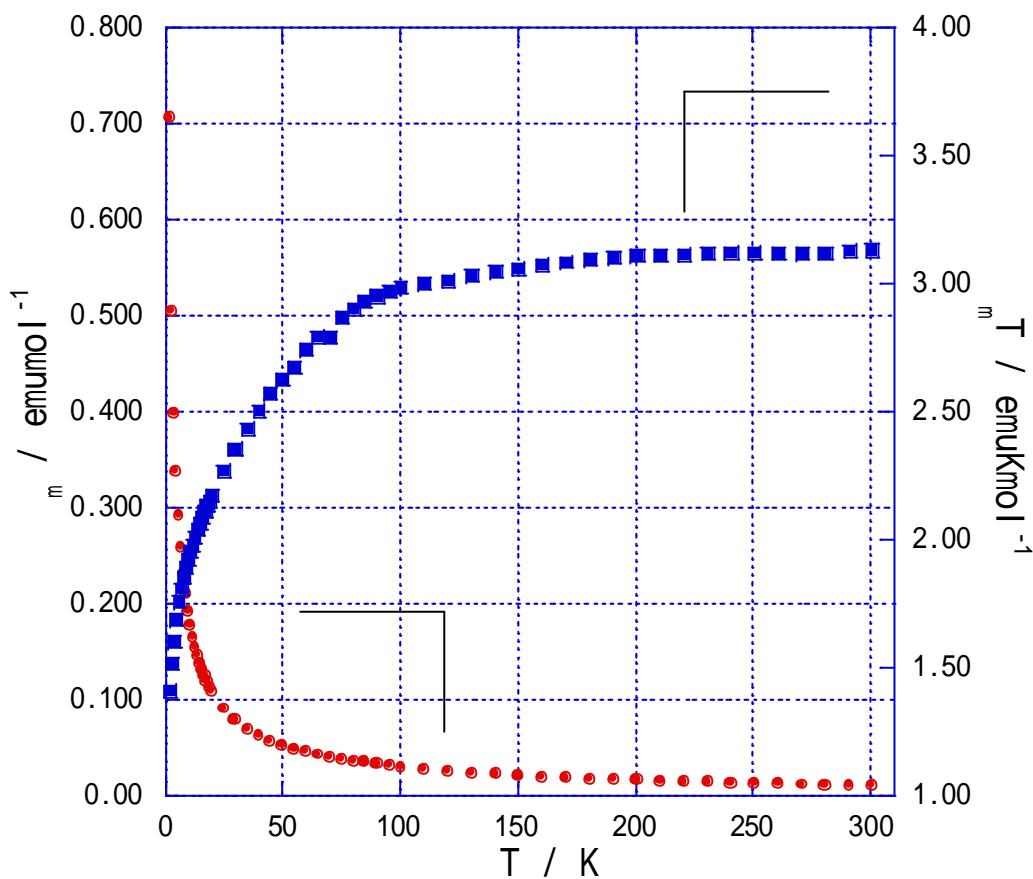


Figure 4-14. The temperature dependences of  $c_m$  ( ) and  $c_m T$  ( ) for 3c.

## 4.5. $[\text{Cu}_2(\text{OAc})_4 \cdot \text{Ligand}]_n$ (Ligand = 1, 2) の磁気特性

### 4.5.1. $[\text{Cu}_2(\text{OAc})_4 \cdot 1]_n$ (1d) の磁気特性

1d の磁気特性を Figure 415. に示した。1d の  $\chi_m T$  の値は、温度が低下するに従い、減少しており、約 70 K においてその値は、ほぼゼロとなっている。3.2.6. で述べたように、1d は、cage 構造を有する二核銅錯体であった。金属間距離が非常に近く、金属の対電子が、反強磁性的に整列したために、このような磁気的挙動を示したものと理解できる。この磁気的挙動は、酢酸銅一水和物の挙動と類似している<sup>13)</sup>。酢酸銅一水和物の  $\chi_m$  の極大値は、 $0.9 \times 10^{-4} \text{ emu mol}^{-1}$  ( $T = 255 \text{ K}$ ) であった。1d の極大は、300 K 以上の高温部にあると考えられる。この現象は、銅イオンの対電子スピンの伝わりを示唆している。

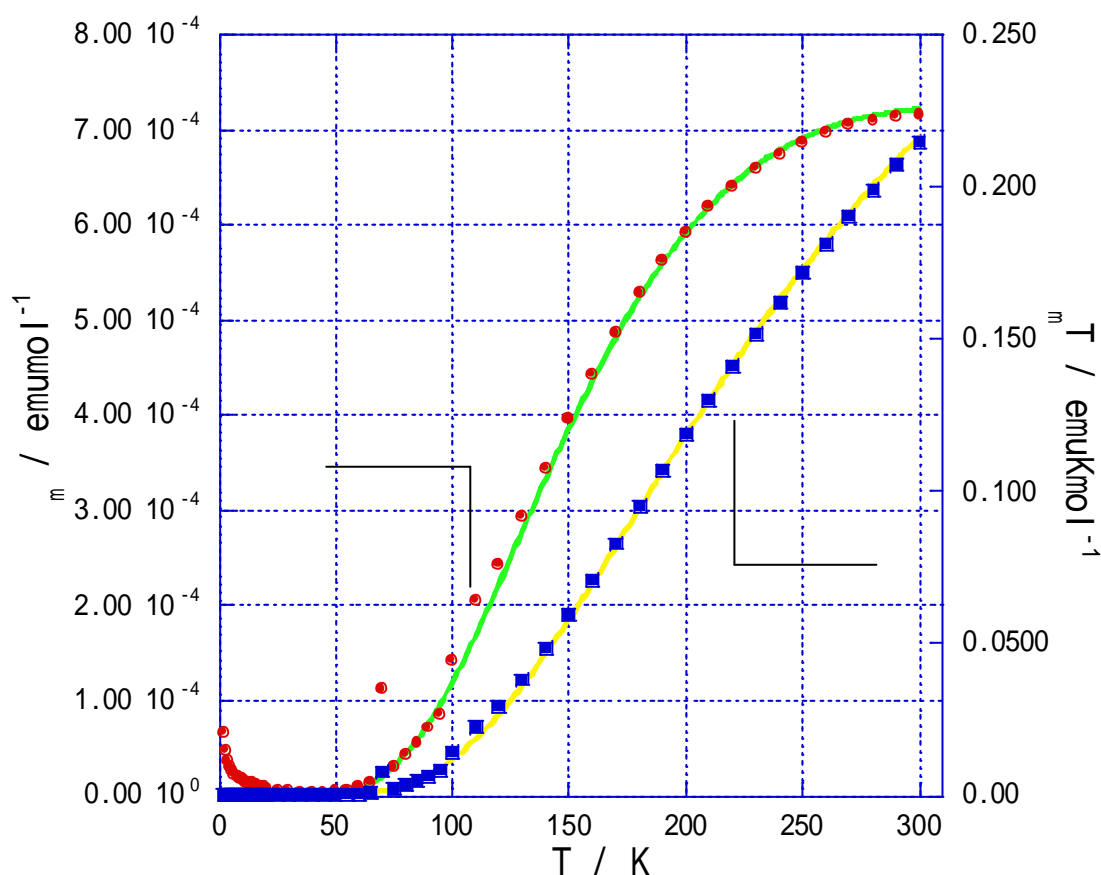


Figure 415. The temperature dependences of  $\chi_m$  ( ) and  $\chi_m T$  ( ) for 1d. The theoretical fittings by Single-Triplet model (eq.3) are shown by solid lines.

$$H = -2J \sum S_1 \cdot S_2$$

$$c_m = \frac{Ng^2 m_B^2}{3k_B(T - q)} \frac{3 \exp(2J/k_B T)}{1 + 3 \exp(2J/k_B T)} \quad (eq.3)$$

この磁気特性を Singlet-Triplet model(S-T model)(eq.3)でフィッティングした結果、 $J/k_B = -248$  K、鎖間における相互作用 $q = -4.3$  Kを得た。酢酸銅一水和物の場合、その $J/k_B$ の値は、 $J/k_B = -204$  Kである。<sup>13)</sup>この理由として次のようなことが考えられる。ピリミジン環内の共役のため、同一のピリミジン環に配位している二つの銅イオンは、強磁性的にスピンの整列し、cage 構造部分においては、スピンは反強磁性的に整列したと考えられる。このスピン整列の状態が一次元鎖内に適用されたことで、-40 K ほど強く反強磁性を示したものと考えられる。

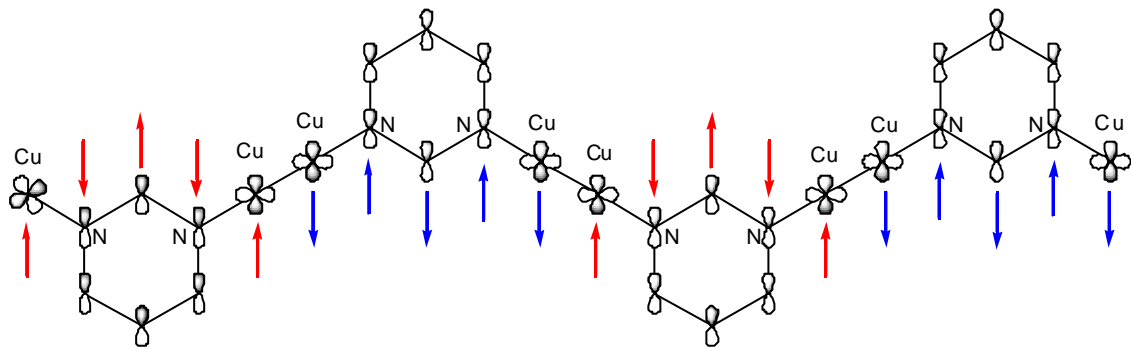


Figure 4-16. The intrachain magnetic pass way of 1d.

#### 4.5.2. $[\text{Cu}_2(\text{OAc})_4 \cdot 2]_n$ (2d) の磁気特性

1d の磁気特性を Figure 417. に示した。2d の  $c_m T$  の値は、温度が低下するに従い、減少している。2d の  $c_m$  の挙動においては、250 K においてその値は極大を示し、また、60 K においては極小を示した。この極大と極小を示す温度は、酢酸銅一水和物とほぼ同じ結果となった。3.2.7. で述べたとおり、2d も cage 構造を持つ二核銅錯体であった。2d は 1d とは異なり、 $\pi$  共役系ではつながれてはおらず、cage 構造内部における金属間でのみ強く相互作用していると考えた。その結果、酢酸銅一水和物と同じ温度付近に、極大と極小が現れたものと考えられる。

2d の磁気特性を Singlet-Triplet model (eq.3) でフィッティングした結果、 $J/k_B = -270$  K、鎖間における相互作用  $J'/k_B = -1.5$  K を得た。また、温度に依存しない常磁性項  $TIP = 7.70 \cdot 10^{-4} \text{ emu mol}^{-1}$  を加えたとき、50 K-200 K の範囲でよく説明できる。200 K 以上の温度域における、実験値と理論値の違いは、一次元鎖間における反強磁性的相互作用が考えられるが、明らかにすることができなかった。

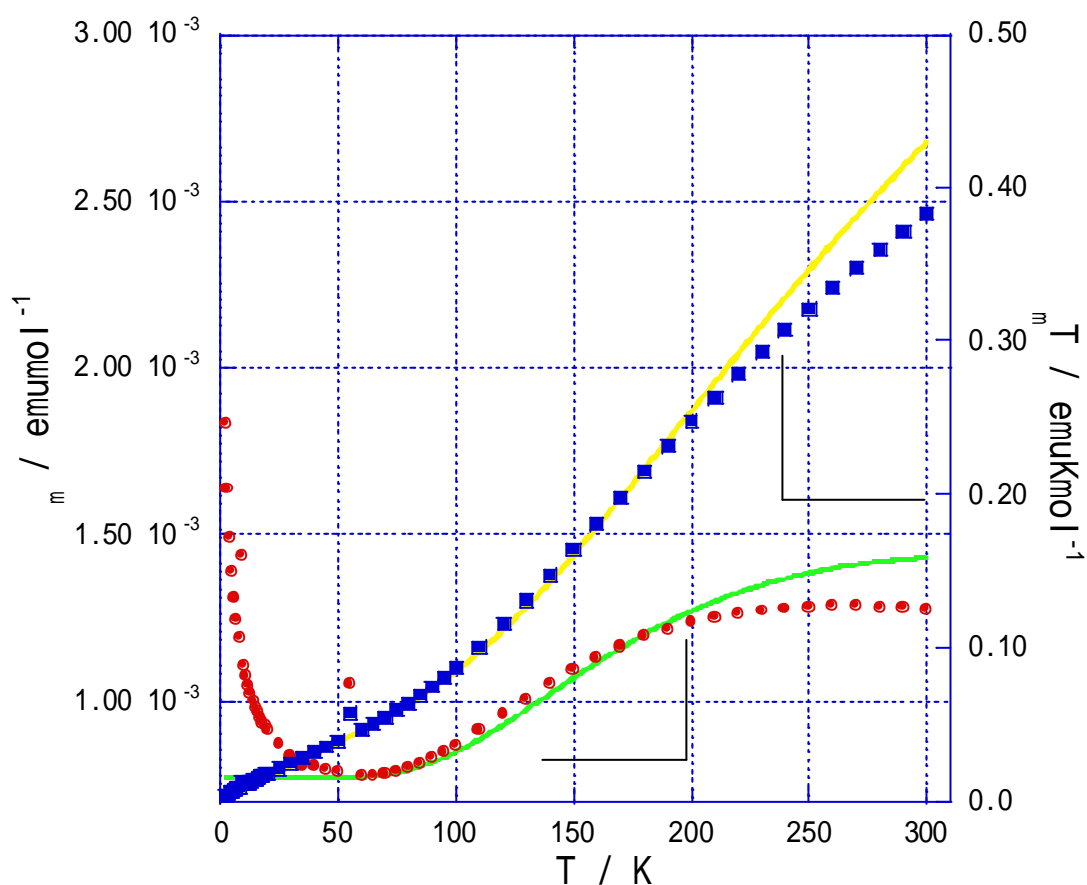


Figure 417. The temperature dependences of  $c_m$  ( ) and  $c_m T$  ( ) for 2d. The theoretical fittings by Single-Triplet model (eq.3) are shown by solid lines.

### 4.5.3. $[\text{Cu}_2(\text{OAc})_4 \cdot 4]_n$ (4d) の磁気特性

4d の磁気特性を Figure 4-17. に示した。4d の  $c_m T$  の値は、温度が低下するに従い、減少している。50 K から 100 K の温度域において、 $c_m$  の挙動が不連続であり測定時にサンプルが動いた可能性があり、この温度域におけるデータは信頼性が低い。 $c_m$  の最大値は、 $1.42 \times 10^{-4} \text{ emu mol}^{-1}$  と、1d 及び 2d と比較して、小さい値を示した。このことから、さらに強い反強磁性体であるといえる。

4d の結晶構造は明らかとすることは出来なかったが、その磁化率の挙動は、酢酸銅型の挙動と類似しており、cage 構造を有し、一次元鎖状であると推測できる。したがって、1d 及び 2d と同様に Singlet-triplet model (eq.3) でフィッティングを試みたが、このモデルではよく説明することが出来なかった。この原因として、配位子内にアントラセン環がないことにより、 $\pi$ 共役系を通した磁気的な相互作用があることや、比較的小さな配位子を用いていることで、一次元鎖間における金属間距離が短くなり、これらの間においても強い反強磁性的な相互作用が働いていることが考えられる。4d の磁気特性をよく説明するためには、結晶構造を明らかとする必要がある。

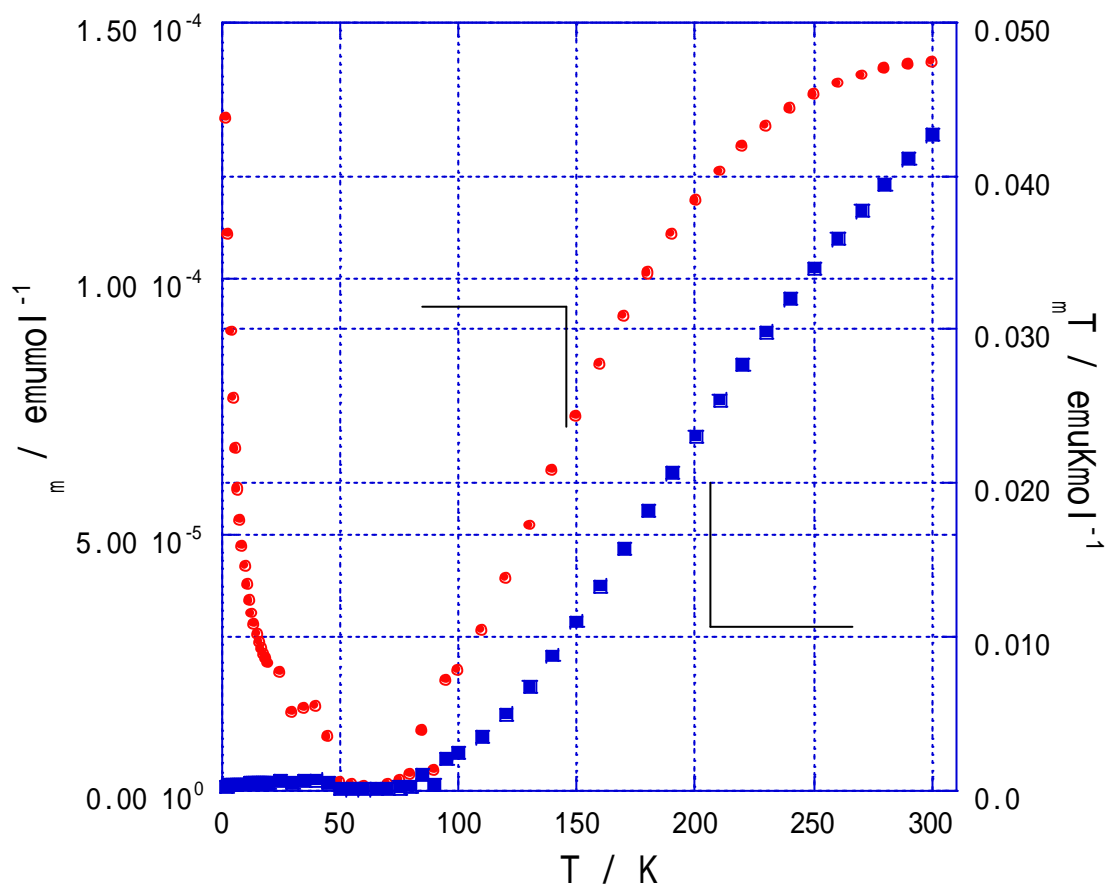


Figure 4-18. The temperature dependences of  $c_m$  ( ) and  $c_m T$  ( ) for 4d.



## 4.6. まとめ

本研究において明らかとした磁気特性の一覧を Table 4.に示した。

Table 4. Magnetic properties of the complexes prepared in this study.

Complex	Curie const. emuKmol <sup>-1</sup>	J/k <sub>B</sub> K	Weiss temp. K	model	magnetism
1a		0.54	-0.26	1)	FM
1b	4.88		-0.752	2)	AF
1c		N/D			AF
1d		-248	-4.3	3)	AF
2a	0.418		-0.0894	2)	AF
2b	5.4		-0.145	2)	AF
2c		N/D			AF
2d		-270	-1.5	3)	AF
3a		4.4	-5	1)	FM
3b	4.36		-0.175	2)	AF
3c		N/D			AF
4a	0.403		-0.0457	2)	AF
4b	4.82		-0.218	2)	AF
4c		N/D			AF
4d		N/D			AF

N/D : not determined

model : 1) 1D Heisenberg chain; 2) Curie-Weiss law; 3) Singlet-Triplet model

magnetism : FM = Ferromagnetism; AF = Antiferromagnetism

## 5. 分子軌道法による理論計算<sup>14)</sup>

### 5.1. $[\text{Cu}(\text{hfac})_2 \cdot 2]_n$ (2b)の理論計算

X線結晶構造解析から得られた構造をもとに、Figure 5-1.に示した構造について理論計算を行った。計算コストの問題から、アントラセン環をベンゼン環に変えた。ピリミジン環とベンゼン環の二面角は、2aのピリミジン環とアントラセン環との二面角と同じである。また、銅イオン周りの全ての原子の配置は、X線結晶構造解析から得られたデータが保存されており、O26-Cu1-O9がapical方向であり、O8-N10-O25-N27で形成する面がequatorial面である。

今回行った計算で用いた関数及び基底系は、UB3LYP/6-31G(d)である。

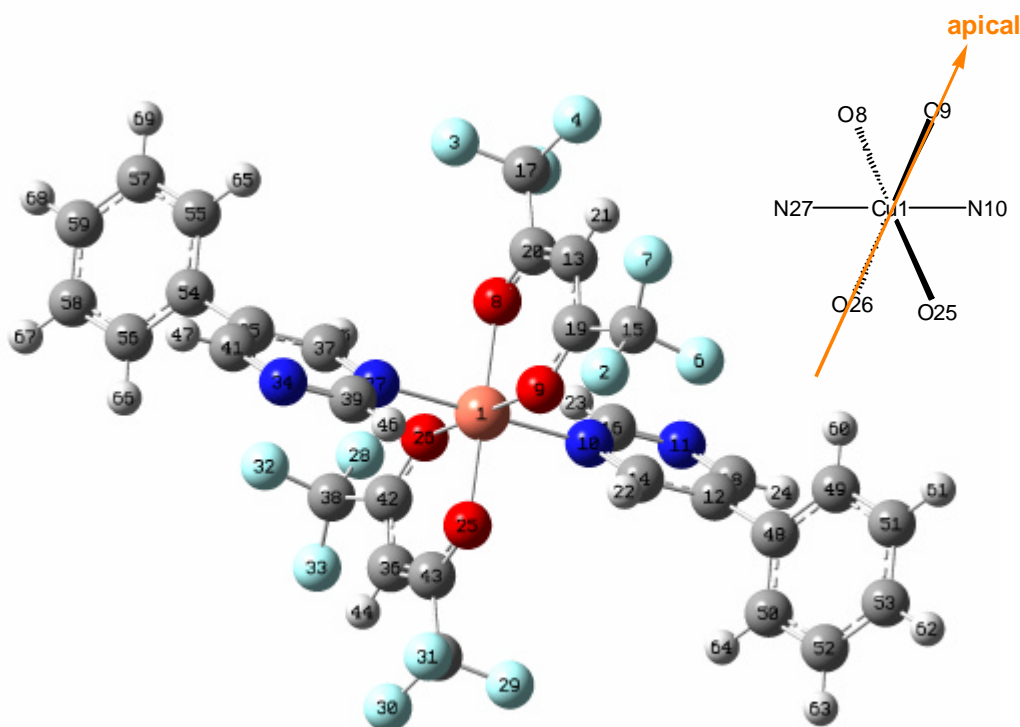


Figure 5-1. Structure of the calculated model. The structural coordinates determined by the x-ray crystallographic study were used. The atom numberings were used for calculation package report. Inset: The schematic drawing for this model. The orange arrow indicates an apical direction (O26-Cu1-O9).

Single pointエネルギー計算により得られたSCF スピン密度分布図を Figure 5-2.に示した。この結果は、不対電子スピンは主に銅イオン近傍に局在しているということを意味している。3.2.4.で述べたように、2a の不対電子が収容されている軌道は、 $3d_{x^2-y^2}$  であり、スピンは、銅イオンの equatorial 面にのみ分布していることがわかる。このことから、理論計算からも、不対電子スピンが収容されている軌道は  $3d_{x^2-y^2}$  であることが理解できる。また、ピリミジン環には、 $\pi$ 共役によりスピンは伝わっているが、ベンゼン環には、全くスピン分極はなかった。このことから、2a のアントラセン環の場合についても、スピン分極はないものと考えられる。銅、酸素及び窒素原子について、スピン密度の計算値を Table 5-1. に示した。

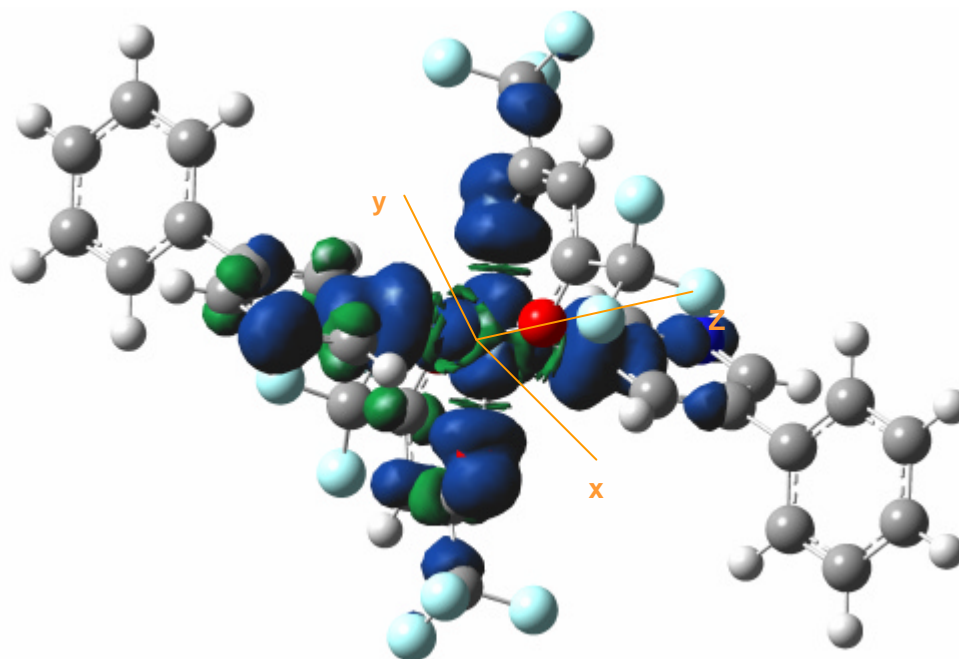


Figure 5-2. Surface of SCF spin density.

Table. 5-1. Calculated spin densities of this model

number	atom	spin density
1	Cu	0.757354
8	O	0.055146
9	O	-0.000057
10	N	0.059946
11	N	0.00526
25	O	0.055253
26	O	0.003414
27	N	0.062268
34	N	0.015572

また、このモデルにおける分子軌道を Figure 5-3.示す。被占軌道レベルを下げてゆくと、HOMO のレベルから二つ低いレベルに窒素原子の  $p_z$  軌道と考えられる分子軌道が示された(Figure 5-3(d).)。当初、ピリミジンの持つ残り一つの窒素に配位しない原因を、金属が配位した結果、残りの窒素の塩基性が低下し、金属に配位する力が低下したと考えていた。しかし、計算結果からは、当初の考察は支持されない。したがって、2a が一次元鎖状錯体を形成した理由として、2a が配位高分子化したことで溶解度が低下し、残りの窒素が金属と配位する前に結晶として析出してしまったと考えられる。よって、2a の残りの窒素が金属と配位するためには、できる限り配位子の溶解度を上げ、一次元鎖状錯体の段階で溶液に溶けている状態で保持しておく必要がある。

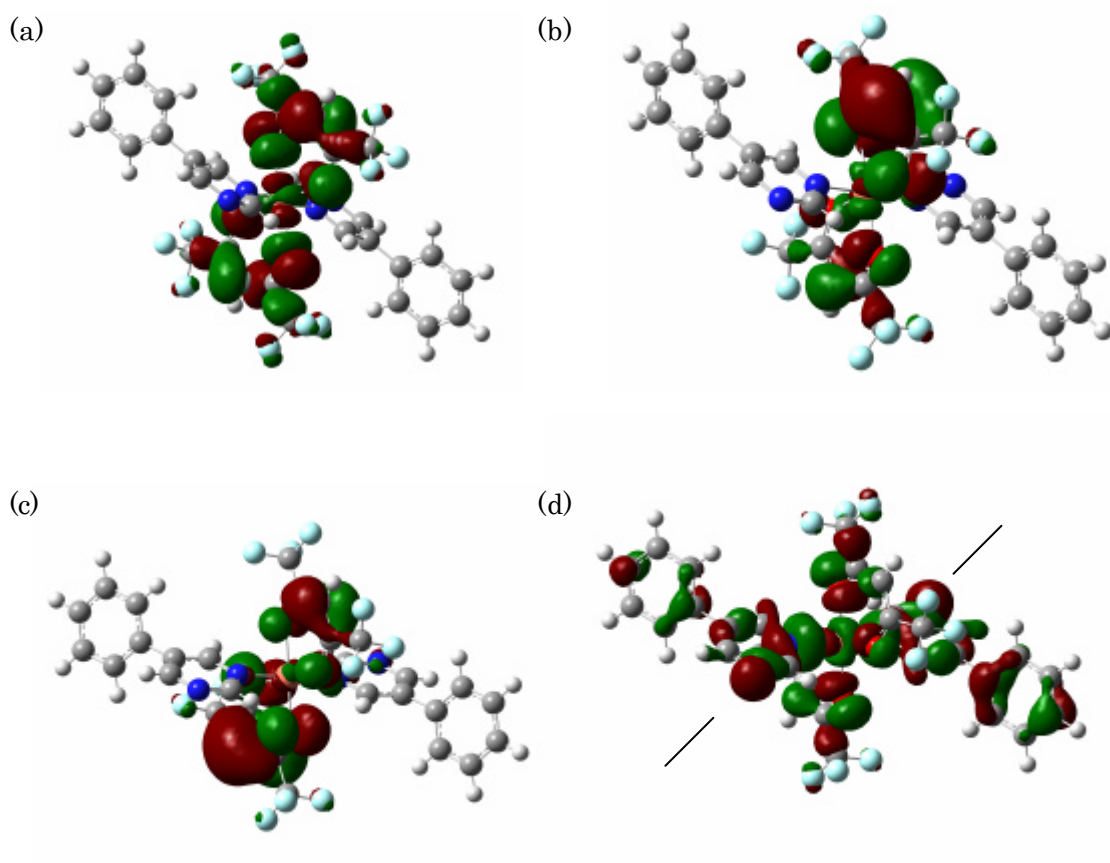


Figure 5-3. Molecular orbitals (a) SOMO; (b) HOMO; (c) HOMO-1; (d) HOMO-2. The arrows show two  $p_z$  orbitals of nitrogen atoms.

## 5.2. $[\text{Cu}_2(\text{OAc})_4 \cdot 2]_n$ (2d)の理論計算

2d も X 線結晶構造解析の結果をもとに、Figure 5-4. に示したモデルを用いて理論計算を行った。この場合においても、計算コストの関係から、アントラセン環を除いたモデルで計算を行った。cage 構造部分と配位しているピリミジン環の配置は、X 線結晶構造解析のデータが保存されている。Figure 5-4. では、N7-Cu1-C25-N33 の方向が apical 方向を示しており、O2-O3-O4-O5 が形成する面、及び O28-O29-O30-O31 が形成する面が、それぞれの銅イオンの equatorial 面である。

理論計算に用いた関数及び基底系、多重度は、UB3LYP/6-31G(d)、Multiplicity = 3 である。

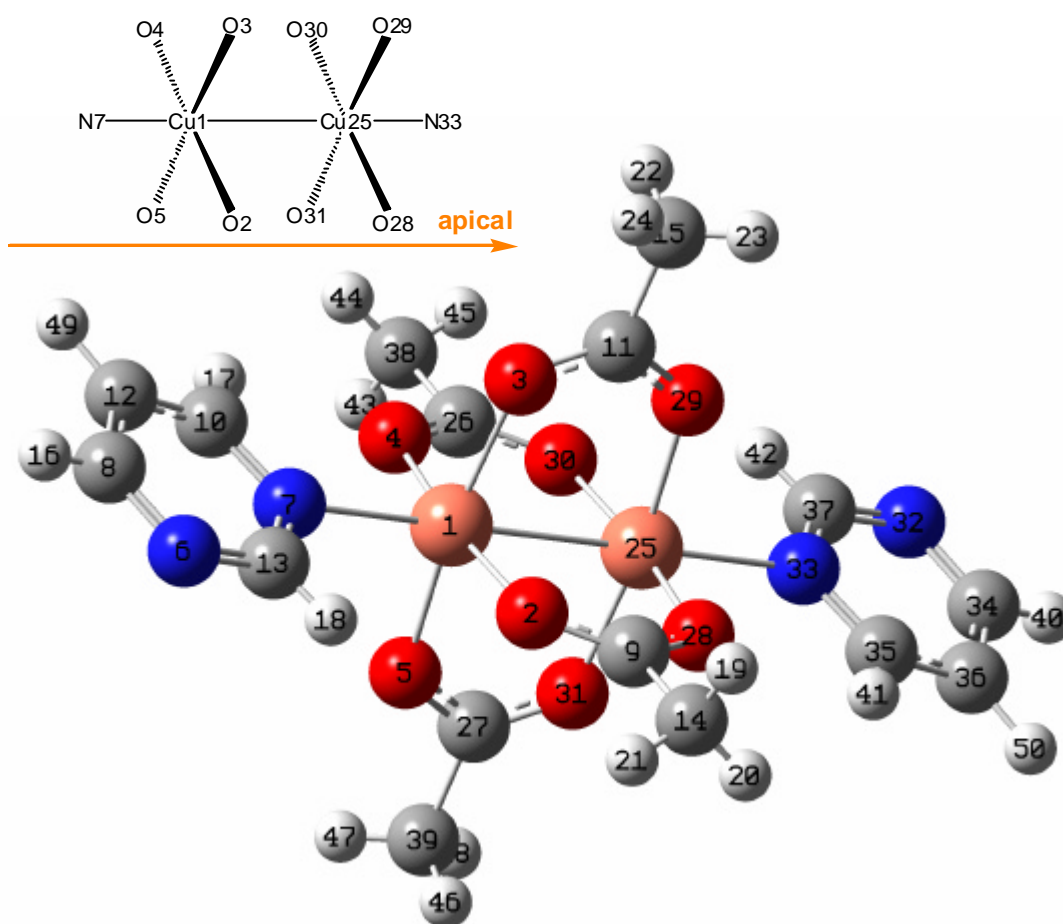


Figure 5.4. Model structure submitted for the DFT calculation. The structural coordinates determined by the x-ray crystallographic study were used. The atom numberings were used for calculation package report. Inset: The schematic drawing for this model. The orange arrow indicates an apical direction (N7-Cu1-C25-N33).

理論計算の結果示されたスピン密度分布図を Figure 5-5. に示した。このモデルについても、不対電子スピンは金属部分に局在していることがわかる。ピリミジン環には、 $\pi$ 共役により、わずかに伝わっていることがわかる。X 線結晶構造解析によれば、この錯体の apical 方向は、N-Cu-Cu-N の方向である。不対電子の収容されている軌道は、ともに  $3d_{x^2-y^2}$  である。論計算によるスピン分布の状況は、 $3d_{x^2-y^2}$  であることを支持している。

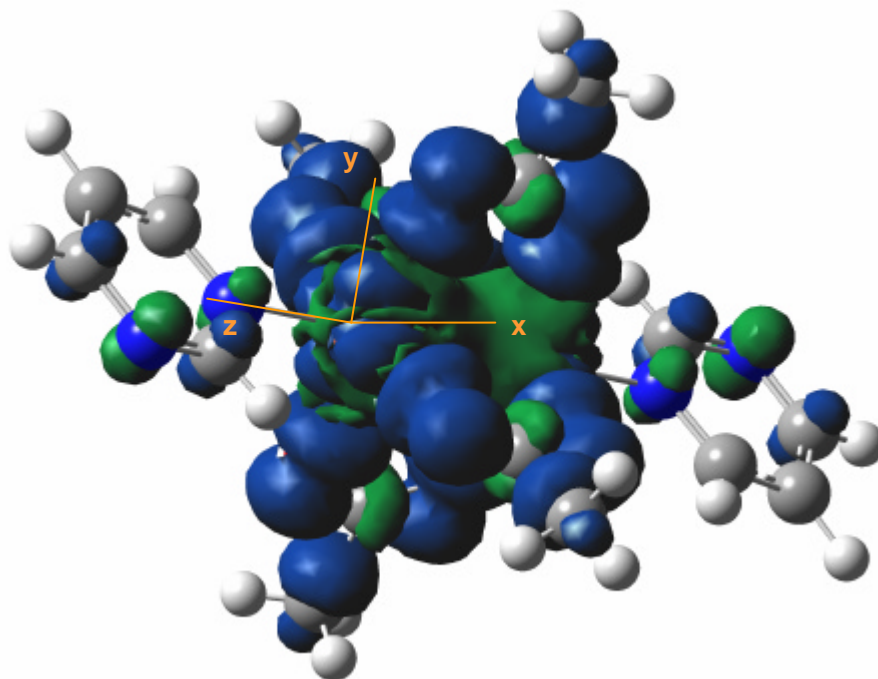


Figure 5-5. Surface of SCF spin density.

Table 5-2. Calculated spin density of this model

number	atom	spin density	number	atom	spin density	number	atom	spin density
1	Cu	0.727555	11	C	-0.004005	30	O	0.059657
2	O	0.05963	12	C	-0.000564	31	O	0.057358
3	O	0.057348	13	C	0.007193	32	N	-0.007434
4	O	0.065896	14	C	0.013309	33	N	-0.005273
5	O	0.072072	15	C	0.012881	34	C	0.006536
6	N	-0.007361	25	Cu	0.727367	35	C	-0.000488
7	N	-0.005302	26	C	-0.004027	36	C	-0.000613
8	C	0.006449	27	C	-0.003995	37	C	0.007222
9	C	-0.004027	28	O	0.065932	38	C	0.013309
10	C	-0.000471	29	O	0.07213	39	C	0.012879

このモデルにおける分子軌道を Figure 5-6. 示した。SOMO1 と SOMO2 は、ほぼ全てが cage 部位にあり、不対電子がその部位に局在していることがわかる(Figure 5-6. (a), (b))。HOMO には、銅イオンの  $3d_{z^2}$  軌道と考えられる軌道と、窒素原子の  $p_z$  軌道と思われる軌道が見受けられる(Figure 5-6.(c))。また、軌道レベルを下げてゆくと、HOMO-7 の軌道レベルにも大きな窒素原子の  $p_z$  軌道と思われる軌道があることがわかった(Figure 56.(d))。配位に関与していない窒素原子に大きな  $p_z$  軌道が存在することから、前述のモデル計算と同様に、一次元配位高分子となったために、溶解度が低下し、残りの窒素が金属と配位する前に結晶として析出してしまったと考えるのが妥当である。

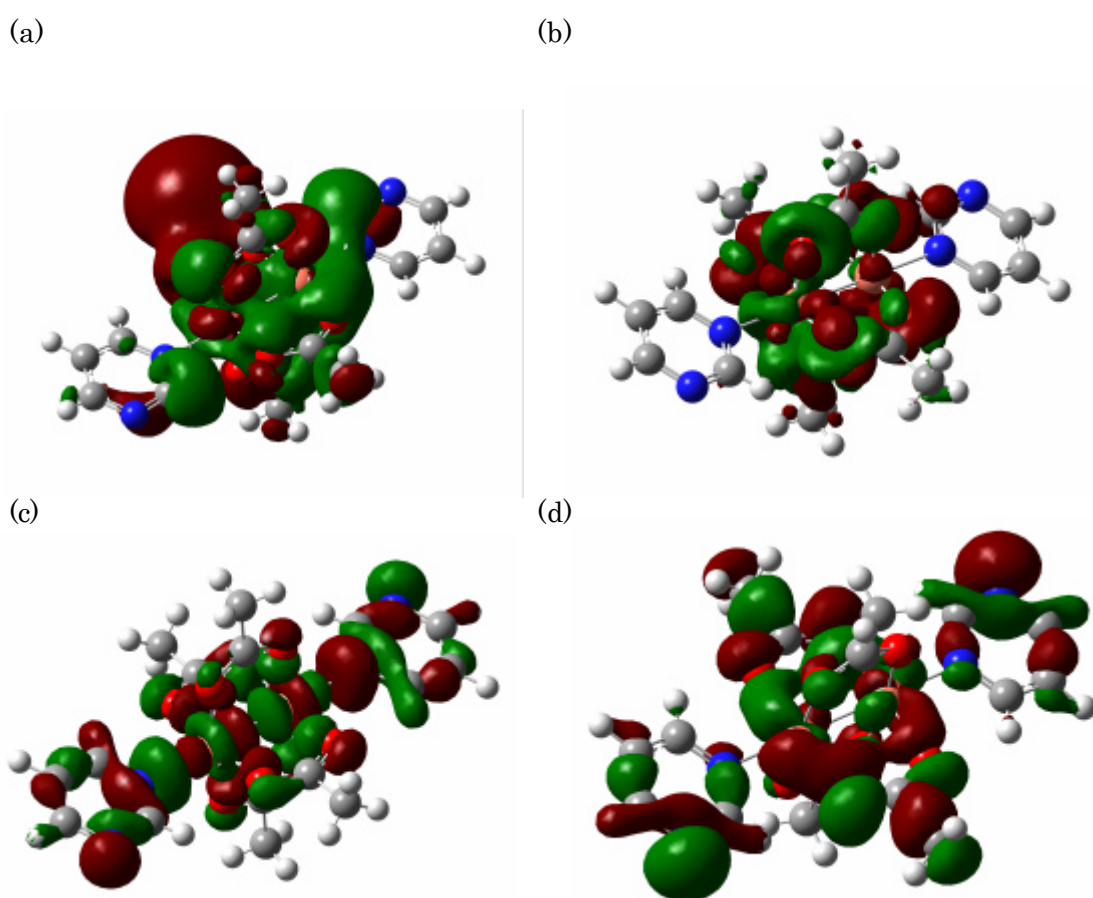


Figure 5-6. Molecular orbitals (a) SOMO1, (b) SOMO2, (c) HOMO, (d) HOMO-7

## 6. 結論

本研究において、二座配位子として、9-bromo-10-(5-pyrimidyl)anthracene (1)そして、四座配位子として、9,10-bis(5-pyrimidyl)anthracene (2)、9,10-bis(5-pyrimidyl)anthracene (3)、及び bis(5-pyrimidyl)acetylene (4)を合成した。合成した配位子を用いて、 $M(\text{hfac})_2$  ( $M = \text{Cu}, \text{Mn}, \text{Co}$ )錯体として、 $[\text{Cu}(\text{hfac})_2 \cdot 1]_n$  (1a)、 $[\text{Mn}(\text{hfac})_2 \cdot 1]_n$  (1b)、 $[\text{Co}(\text{hfac})_2 \cdot 1]_n$  (1c)、 $[\text{Cu}(\text{hfac})_2 \cdot 2]_n$  (2a)、 $[\text{Mn}(\text{hfac})_2 \cdot 2]_n$  (2b)、 $[\text{Co}(\text{hfac})_2 \cdot 2]_n$  (2c)、 $[\text{Cu}(\text{hfac})_2 \cdot 3]_n$  (3a)、 $[\text{Mn}(\text{hfac})_2 \cdot 3]_n$  (3b)、 $[\text{Co}(\text{hfac})_2 \cdot 3]_n$  (3c)、 $[\text{Cu}(\text{hfac})_2 \cdot 4]_n$  (4a)、 $[\text{Mn}(\text{hfac})_2 \cdot 4]_n$  (4b)、及び $[\text{Co}(\text{hfac})_2 \cdot 4]_n$  (4c)を合成した。また、酢酸銅錯体として、 $[\text{Cu}_2(\text{OAc})_4 \cdot 1]_n$  (1d)、 $[\text{Cu}_2(\text{OAc})_4 \cdot 2]_n$  (2d)及び、 $[\text{Cu}_2(\text{OAc})_4 \cdot 4]_n$  (4d)を合成した。

合成した 15 種類の錯体のうち、1a、1d、2a、2b、及び 2d は、良好な単結晶を得ることができ、X 線結晶構造解析を行った。1d、2a、2b、及び 2d の結晶構造を決定することができた。しかし、1a は、低温において結晶の質が変化し、完全な結晶構造を明らかとすることはできなかった。2a 及び 2b は、配位子と  $M(\text{hfac})_2$  が 1 : 1 で反応した一次元鎖状錯体であった。また、1d 及び 2d は、cage 構造を有する二核銅錯体であることが明らかとなった。

合成した 15 種類の錯体について、磁化率測定を行い、それらの磁気特性を明らかとした。この 15 種類のうち、1a のみ 20 K 以下の低温部において強磁性体として振舞うことがわかった。1a が強磁性体となったことは、金属スピンのピリミジン環の $\pi$ 共役系により、そのスピンの同一方向に整列したことを意味する。したがって、ピリミジンのスピнкаップラーとしての能力が実証された。1a は、*m*-フェニレンタイプの配位子でつながれた、“polymer approach”という手法による有機強磁性体の構築の貴重な成功例の一つであるといえる。2a-c、3a-c、及び 4a-c の磁気特性は、常磁性もしくは反強磁性を示した。しかしながら、配位子の平面性や $\pi$ 共役系の大きさによる磁気特性の明確な違いは現れなかった。

1d、2d 及び 4d は、反強磁性を示した。反強磁性を示したのは、cage 構造部分における強い金属間相互作用のためであると結論できる。これらの錯体は、酢酸銅一水和物より強い反強磁性体であることがわかった。1d は、cage 構造部分において、金属スピンは反強磁性的に整列し、同一のピリミジンに配位している二つの銅イオンは、ピリミジン環を通して強磁性的に整列したために、反強磁性的性質がより強く現れたものと結論した。2d 及び 4d については、その原因を明らかとすることはできなかった。

2a 及び 2d の簡素化した構造モデルを用いた理論計算から、金属スピンは、わずかにピリミジン環に伝わっているものの、アントラセン環にまでは伝わらないということが示唆された。また、金属に配位していない窒素原子には、大きな  $p_z$  軌道が広がっており、配位しない理由は、錯体自身の溶解度に問題があると結論した。

以上のことを踏まえ、今後の分子設計においては、一次元鎖状錯体を形成した段階で析出してこない程度の溶解度を持たせることが、必要不可欠と言える。また、スピンをより



濃くピリミジン環に伝わせるために、ピリミジン環に電子吸引性の置換基を導入することも必要になってくると考えられる。以上のことをもとに次のような配位子を考えた。アントラセン環の対称的な位置にアルコキシ基を導入することで、溶解度の向上が見込まれる (Figure 6-1.(a))。また、アルコキシ基が長くなるにしたがい、分子が整列しやすくなることが経験的に知られている。アルコキシ基の候補としては、ヘキシルオキシ基または、ドデシルオキシ基が挙げられる。加えて、ピリミジン環の電子密度を高くするために、電子吸引基としてニトロ基の導入することを考えた (Figure 6-1.(b))。ニトロ基の導入による窒素原子の非共有電子対の縮小という錯体形成時に不利な要素も考えられるが、対電子スピンをピリミジン環へ伝え、一次元鎖内に非局在化させる効果も十分期待できる。

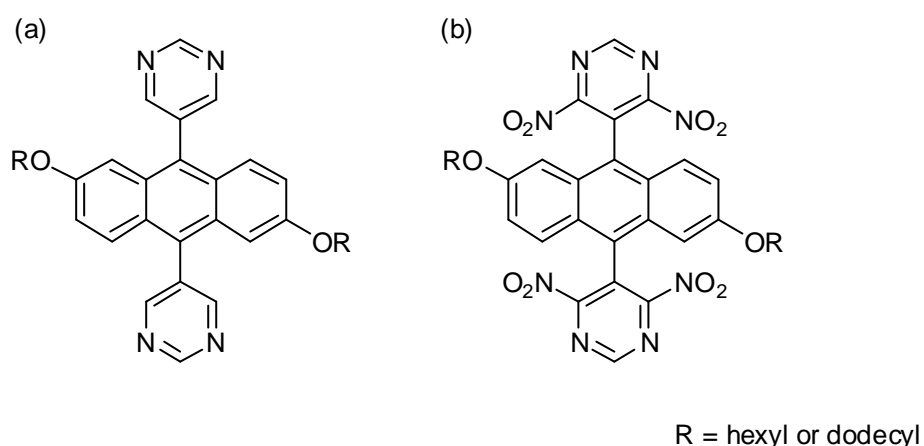


Figure 6-1. New ligand designs for (a) better solubility and (b) spin transfer.

また、9-(5-ピリミジル)アントラセンを結晶構造を制御する為だけに使用することも興味深い。つまり、9-(5-ピリミジル)アントラセンの 10 位にアミノキシルラジカルやニトロニルにトラキッドを導入し、その酢酸銅錯体を合成した場合、1d のような一次元鎖状錯体を形成することが予想される。1d のような錯体を形成できれば、結晶中においてラジカル部位が規則正しく配列し、興味深い磁気特性が得られることが期待できる。

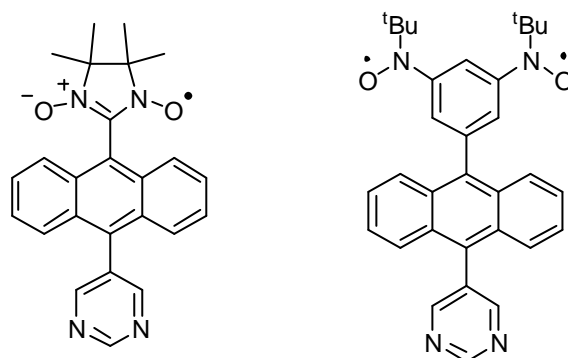


Figure 6-2. New radical-ligand designs for hybrid complexes.

## 7. 参考文献

- 1) S. Kitakawa, and M. Kondo; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 71, 1739 – 1753 (1998).
- 2) I. Ikemoto, K. Kikuchi, K. Saito, K. Konoda, T. Takahashi, K. Murata, and K. Kobayashi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 181, 185 (1990); K. Enomoto, A. Miyazaki, and T. Enoki, *Synth. Metals.*, 120, 977 (2001); K. Okabe, K. Enomoto, A. Miyazaki, and T. Enoki, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 376, 513 (2002).
- 3) H. Iwamura, *Adv. Phys. Org. Chem.*, 26, 179 (1990); K. Itoh, *Pure Appl. Chem.*, 50, 1251, (1978); N. Nakamura, K. Inoue, and H. Iwamura, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 32, 872 (1993); A. Rajaca and S. Utamapaya, *J. Am. Chem. Soc.*, 115, 2396 (1993) and references cited therein.
- 4) S.-i. Mitsubori, T. Ishida, T. Nogami, and H. Iwamura, *Chem. Lett.*, 1994, 285.
- 5) T. Ishida, K. Nakayama, M. Nakagawa, W. Sato, Y. Ishikawa, M. Yasui, F. Iwasaki, and T. Nogami, *Synth. Metals.*, 85, 1655 (1997).
- 6) 坂口嵩洋 法政大学大学院修士論文(2002).
- 7) 渡辺弥一 法政大学大学院修士論文(2003).
- 8) T. Eckert and J. Ipaktschi, *Monatshefte fur Chemie*, 129, 1035(1998).
- 9) J. N. van Niekerk and F. R. L. Schoening, *Acta. Cryst.*, 6, 227(1953).
- 10) G. A. Baker, Jr., G. S. Rushbrooke, and H. E. Gilbert, *Phys. Rev.*, 135A, 1272(1964).
- 11) Y. Takano, T. Onishi, Y. Kitagawa, T. Soda, Y. Yoshioka, and K. Yamaguchi, *Int. J. Quantum Chem.*, 80, 681,(2000).
- 12) F. Mohri, K. Yoshizawa, T. Yamabe, T. Ishida, and T. Nogami, *Mol. Eng.*, 8, 357(1999).
- 13) B. N. Figgis and R. L. Martin, *J. Chem. Soc.*, 3973(1956).
- 14) 分子軌道計算についての参考文献  
Gaussian 03, Revision B.04,  
M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega,  
G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C.

Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.

15)X 線結晶構造解析についての参考文献

Larson, A.C. (1970), Crystallographic Computing, 291-294. F.R. Ahmed, ed. Munksgaard, Copenhagen (equation 22, with V replaced by the cell volume).; SIR2002: Burla, M.C., Camalli, M., Carrozzini, B., Cascarano, G.L., Giacovazzo, C., Polidori, G., Spagna, R. (2003).; DIRDIF99: Beurskens, P.T., Admiraal, G., Beurskens, G., Bosman, W.P., de Gelder, R., Israel, R. and Smits, J.M.M.(1999). The DIRDIF-99 program system, Technical Report of the Crystallography Laboratory, University of Nijmegen, The Netherlands.;

Least Squares function minimized:

$$\Sigma_w(F_o^2-F_c^2)^2 \quad \text{where } w = \text{Least Squares weights.}$$

Standard deviation of an observation of unit weight:

$$[\Sigma_w(F_o^2-F_c^2)^2/(N_o-N_v)]^{1/2}$$

where:  $N_o$  = number of observations

$N_v$  = number of variables

Cromer, D. T. & Waber, J. T.; "International Tables for X-ray Crystallography", Vol. IV, The Kynoch Press, Birmingham, England, Table 2.2 A (1974).; Ibers, J. A. & Hamilton, W. C.; Acta Crystallogr., 17, 781 (1964).; Creagh, D. C. & McAuley, W.J. ; "International Tables for Crystallography", Vol C, (A.J.C. Wilson, ed.), Kluwer Academic Publishers, Boston, Table 4.2.6.8, pages 219-222 (1992).; Creagh, D. C. & Hubbell, J.H.; "International Tables for Crystallography", Vol C, (A.J.C. Wilson, ed.), Kluwer Academic Publishers, Boston, Table 4.2.4.3, pages 200-206 (1992).; CrystalStructure 3.6.0: Crystal Structure Analysis Package, Rigaku and Rigaku/MSC (2000-2004). 9009 New Trails Dr. The Woodlands TX 77381 USA.; CRYSTALS Issue 10: Watkin, D.J., Prout, C.K. Carruthers, J.R. & Betteridge, P.W. Chemical Crystallography Laboratory, Oxford, UK. (1996)

## 8. 謝辞

法政大学工学部物質化学科中村暢男教授には、研究の機会を与えていただくとともに、常に熱心なご指導を賜りました。ここに厚く御礼申し上げます。

法政大学工学部物質化学科緒方啓典助教授には、本論文の副査を担当していただくとともに、常日頃よりご指導を賜りました。深く感謝いたします。

岡崎共同研究機構 分子科学研究所井上克也助教授(現 広島大学大学院理学研究科化学専攻分子構造化学講座教授)、秋田素子助手、そして今井宏之博士には、X 線結晶構造解析、SUQID 測定とともに多くのご指導やご意見を頂きました。深く感謝いたします。

法政大学マイクロ・ナノテクノロジー研究センター鈴木研二博士には、X 線結晶構造解析、SUQID 測定とともに多くのご指導や測定装置の調整・管理をしていただきました。深く感謝いたします。

法政大学工学部物質化学科佐藤研究室、今井研究室、片岡研究室の皆様には、質量分析、紫外可視分光分析、分子軌道法において、大変お世話になりました。深く感謝いたします。

当研究室の卒業生、特に坂口崇洋先輩、中谷隆先輩、山口智子先輩、小林健佑先輩、野口和範先輩、渡邊弥一先輩、朝比奈学君、小沢和美さん、横山友美さん、安斎泰介君、そして森澤郁さんには、多くの実験指導をしていただきました。また、同期の市村義貴君、修士課程 1 年の江藤崇弘君、須藤啓介君、藤谷徳昌君、学部 4 年生の小出泰之君、鷺坂知佳さん、西川裕平君、古川俊輔君、山崎晃広君、山田公美子さんには、研究にかかわらず、さまざまな知識をいただきました。皆さんとともに研究が行えたことを感謝いたします。

皆様のお力添えなしに本論文の完成はありませんでした。心より感謝いたします。ありがとうございました。

最後に、本研究において扱った  $m$ -フェニレン骨格を有する配位子でつながれた金属錯体の分野は、研究例が少なく未開拓の領域であり、さらに多くの知見が必要である。本研究が今後の分子磁性体の研究の発展につながれば幸いである。

2005 年 3 月

河合 克仁