法政大学学術機関リポジトリ HOSEI UNIVERSITY REPOSITORY

PDF issue: 2025-07-06

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.	研究背景••••••••••••••••••••••••••••••••••••
1.2.	分子設計・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
1.3.	本研究の目的・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
2.	配位子及びそれらの金属錯体の合成 \cdots
2.1.	配位子の合成・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
2.1.	1. 9-bromo-10-(5-pyrimidyl)anthracene(1)の合成・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
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・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
2.2.	1. [M(hfac) ₂ •Ligand] _n (M = Cu, Mn, Co)の合成・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
2.2.	2. [Cu ₂ (OAc) ₄ ·Ligand] _n の合成・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
3.	X 線結晶構造解析・・・・・・11
3. 3.1.	X 線結晶構造解析・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
3. 3.1. 3.1.	X 線結晶構造解析・・・・・11 単結晶の作製・・・・・・11 1. 9-bromo-10-(5-pyrimidyl)anthracene(1)及び
3. 3.1. 3.1.	X 線結晶構造解析・・・・・・11 単結晶の作製・・・・・・・11 1. 9-bromo-10-(5-pyrimidyl)anthracene(1)及び 9,10-bis(5-pyrimidyl)anthracene(2)の結晶化・・・・・・11
 3.1. 3.1. 3.1. 	X 線結晶構造解析・・・・・・11 単結晶の作製・・・・・・11 1. 9-bromo-10-(5-pyrimidyl)anthracene(1)及び 9,10-bis(5-pyrimidyl)anthracene(2)の結晶化・・・・・・11 2. [Cu(hfac) ₂ ·2] _n (2a), [Mn(hfac) ₂ ·2] _n (2b)の結晶化・・・・・12
 3.1. 3.1. 3.1. 3.1. 	 X 線結晶構造解析・・・・・11 単結晶の作製・・・・・・11 9-bromo-10-(5-pyrimidyl)anthracene(1)及び 9,10-bis(5-pyrimidyl)anthracene(2)の結晶化・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
 3.1. 3.1. 3.1. 3.1. 3.2. 	 X 線結晶構造解析・・・・・11 単結晶の作製・・・・・・11 9-bromo-10-(5-pyrimidyl)anthracene(1)及び 9,10-bis(5-pyrimidyl)anthracene(2)の結晶化・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
 3.1. 3.1. 3.1. 3.1. 3.2. 3.2. 	 X 線結晶構造解析・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
 3.1. 3.1. 3.1. 3.1. 3.2. 3.2. 3.2. 	 X 線結晶構造解析・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
 3.1. 3.1. 3.1. 3.1. 3.2. 3.2. 3.2. 3.2. 	X 線結晶構造解析・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
 3.1. 3.1. 3.1. 3.1. 3.2. 3.2. 3.2. 3.2. 3.2. 3.2. 	X 線結晶構造解析・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
 3.1. 3.1. 3.1. 3.1. 3.2. 3.2. 3.2. 3.2. 3.2. 3.2. 3.2. 3.2. 	X 線結晶構造解析・ 11 単結晶の作製・ 11 1. 9-bromo-10-(5-pyrimidyl)anthracene(1)及び 9,10-bis(5-pyrimidyl)anthracene(2)の結晶化・ 11 2. [Cu(hfac) ₂ · 2] _n (2a), [Mn(hfac) ₂ · 2] _n (2b)の結晶化・ 12 3. [Cu ₂ (OAc) ₄ · 2] _n (2d)の結晶化・ 13 解析結果・ 14 1. 9-bromo-10-(5-pyrimidyl)anthracene(1)の結晶構造・ 14 2. 9-bromo-10-(5-pyrimidyl)anthracene(1)の結晶構造・ 14 3. [Cu ₂ (OAc) ₄ · 1] _n (1a)の結晶構造・ 14 4. [Cu(hfac) ₂ · 1] _n (1a)の結晶構造・ 18 4. [Cu(hfac) ₂ · 2] _n (2a)の結晶構造・ 18 5. [Mn(hfac) ₂ · 2] _n (2b)の結晶構造・ 21
 3.1. 3.1. 3.1. 3.1. 3.2. 	 X 線結晶構造解析・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・

4. 磁化率測定····································	4
4.1. [M(hfac) ₂ ·1] _n の磁気特性・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	4
4.1.1. [Cu(hfac) ₂ ·1] _n (1a)の磁気特性・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	4
4.1.2. [Mn(hfac) ₂ ·1] _n (1b)の磁気特性・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	7
4.1.3. [Co(hfac) ₂ ·1] _n (1c)の磁気特性・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	9
4.2. [M(hfac) ₂ ·2] _n の磁気特性・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	0
4.2.1. [Cu(hfac) ₂ ·2] _n (2a)の磁気特性・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	0
4.2.2. [Mn(hfac) ₂ ·2] _n (2b)の磁気特性・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	1
4.2.3. [Co(hfac) ₂ ·2] _n (2c)の磁気特性・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	2
4.3. [M(hfac) ₂ ·3] _n の磁気特性・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	3
4.3.1. [Cu(hfac) ₂ ·3] _n (3a)の磁気特性・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・43	3
4.3.2. [Mn(hfac) ₂ ·3] _n (3b)の磁気特性・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	4
4.3.3. [Co(hfac) ₂ ・3] _n (3c)の磁気特性・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・4	5
4.4. $[M(hfac)_2, 4]_n$ の磁気特性・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	6
4.4.1. [Cu(hfac) ₂ ・4] _n (4a)の磁気特性・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	6
4.4.2. [Mn(hfac) ₂ ·4] _n (4b)の磁気特性・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	7
4.4.3. [Co(hfac) ₂ ・4] _n (4c)の磁気特性・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・48	8
4.5. $[Cu_2(OAc)_4$ ·Ligand] _n (Ligand = 1, 2)の磁気特性・・・・・・・・・・・・・・・・・・4	9
4.5.1. [Cu ₂ (OAc) ₄ ·1] _n (1d)の磁気特性・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・49	9
4.5.2. [Cu ₂ (OAc) ₄ ・2] _n (2d)の磁気特性・・・・・・・・・・・・・・・・5	1
4.5.3. [Cu ₂ (OAc) ₄ ・4] _n (4d)の磁気特性・・・・・・・・・・・・・・・・55	2
4.6. まとめ・・・・・・5	3
5. 分子軌道法による理論計算·······5.	4
5.1 [Cu(bfae)。2] (2b)の理論計算	1
5.1. $[Out(IIAC)_2 Z_{II}(20) 0 理論計算$ 5.2 $[Cup(OAc)_4, 2]_4(2d) 0 理論計算$	4 7
	•
6. 結論・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	0
7. 参考文献 ·······62	2
8. 謝辞	4

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¹⁾。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が持 たれている。²⁾

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。³⁾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 トポロジーを有するピリミジンに着目し、 dioxovanadium()) 錯体、 PM[VO(hfac)₂]₂ (PM = pyrimidine, hfac = 1,1,1,5,5,5-hexafuluoropentane-2,4-dionate)、を合成し、基底三重項であることを明らか にした。⁴⁾また、石田らは、ピリミジンと Cu(hfac)₂の一次元鎖状錯体 PM[Cu(hfac)₂]_nを合 成し、そのポリマー系において、 平面を通した強磁性的相互作用が働いていることを報 告している。⁵⁾金属錯体において、 平面を通した磁気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、重要なことは磁気的相互作用を制御 することである。 トポロジー的対称性を有し、スピンを分子全体に非局在化させること で、分子内 / 分子間での磁気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ン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。³⁾

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 トポロジー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、一方向にそろうことが、実験的に証明されている。

さらに、大きな 平面を有し、 平面を通した磁気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 Cu(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、磁気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-BuLi を用いてリチオ化し、ホウ酸トリメチル(B(OMe)₃)を加え ることにより、9⁻anthraceneboronic acid (6)を合成した。⁶⁾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。⁷⁾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、PyH⁺Br₃⁻を加え、9⁻bromo-10⁻(5⁻pyrimidl)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。

<u>9,10-anthracene diboronic acid (10)の合成</u>

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 6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					
				yield	s (%)
Entry	Solvents	Base a)	Conditions	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_3PO_4	50 , 24 h	64	trace
a) Used 10 equiv. as 2 M aqueous solution					

Table. 1Suzuki coupling reaction of 7 with 10

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

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



Overall yeild 46%

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

薗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、一晩撹拌していたが、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。

<u>5-pyrimidylacetylene (13)の合成</u>

12 の脱保護を行った。過去の研究 ⁸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¹H-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、ジブロモアントラセン9 と薗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)



Overall yeild 60%

<u>bis(5-pyrimidyl)acetylene (4)の合成</u>

薗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(hfac)₂·Ligand]_n (M = Cu, Mn, Co)の合成

Scheme 5 Synthesis of the [M(hfac)₂·Ligand]_n(M = Cu, Mn, Co)



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

M(hfac)₂·2H₂O をヘプタンを用いて共沸蒸留することにより、M(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(hfac)₂·1]_n (M = Cu (1a), Mn (1b), Co (1c))を合成した。

[M(hfac)₂・2]_n (M = Cu (2a), Mn (2b), Co (2c))の合成

M(hfac)₂·2H₂O をヘプタンを用いて共沸蒸留することにより、M(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(hfac)₂·2]_n (M = Cu (2a), Mn (2b), Co (2c))を合成した。

[M(hfac)₂・3]_n (M = Cu (3a), Mn (3b), Co (3c))の合成

M(hfac)₂·2H₂O をベンゼンを用いて共沸蒸留することにより、M(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(hfac)₂· 3]_n (M = Cu (3a), Mn (3b), Co (3c))を合成した。

[M(hfac)₂·4]_n (M = Cu (4a), Mn (4b), Co (4c))の合成

M(hfac)₂·2H₂O をヘプタンを用いて共沸蒸留することにより、M(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(hfac)₂·4]_n (M = Cu (4a), Mn (4b), Co (4c))を合成した。

2.2.2. [Cu₂(OAc)₄・Ligand]_nの合成

Scheme 6 Synthesis of the copper acetate complexes

Ligand as ethanol solution Cu(OAc)₂ as ethanol solution 80 Metal complex

[Cu₂(OAc)₄·Ligad]_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、 酢酸銅ー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ので、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。[Cu(hfac)₂・ 1]_n (1a)及び[Cu₂(OAc)₄·1]_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. [Cu(hfac)₂·2]_n(2a), [Mn(hfac)₂·2]_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 Cu(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 Cu(hfac)₂溶液を置くと、その界 面で直ちに錯体が形成されると考え、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、Cu(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、Mn(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、 Mn(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、Mn(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 Co(hfac)₂が、反応 前に析出してしまった。Co(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 Co(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.[Cu₂(OAc)₄・2]_n(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(2₀)。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.

Chemical formula	$C_{18}H_{11}N_2Br$	V (Å 3)	1368(2)
Formula weight	335.2	Z	4
Crystal system	monoclinic	$\mathbf{D}_{calc.}$	1.627 g/cm^3
Space group	P21/a (#14)	Radiation	MoKα (I = 0.71075 Å)
a (Å)	8.145(8)	$2 oldsymbol{q}_{ ext{max}}$	54.9
b (Å)	17.14(2)	No. of observations	3107 (all reflections)
c (Å)	10.02(1)	No. of variables	202
a (deg)	90	R [all reflections]	0.034
b (deg)	101.89(4)	R _w [all reflections]	0.046
g(deg)	90	GOF	0.791

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

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°(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。

Chemical formula	$C_{22}H_{14}N_4$	V (Å 3)	832(1)
Formula weight	334.38	Z	2
Crystal system	monoclinic	$\mathbf{D}_{\mathrm{calc.}}$	1.333 g/cm^{3}
Space group	P21/c (#14)	Radiation	MoKα (I = 0.71075 Å)
a (Å)	5.957(5)	$2 oldsymbol{q}_{ ext{max}}$	55.0
b (Å)	18.09(1)	No. of observations	1901 (all reflections)
c (Å)	7.787(7)	No. of variables	126
a (deg)	90	R [all reflections]	0.043
b (deg)	97.02(3)	R_w [all reflections]	0.090
g(deg)	90	GOF	1.017

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

3.2.3. [Cu(hfac)₂・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、200K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 $Cu(hfac)_2$ 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、 $Cu(hfac)_2$

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。

V (Å 3) Chemical formula $C_{28}H_{13}BrN_2O_4F_{12}Cu$ 1933 Formula weight 812.03 Ζ $\mathbf{2}$ Crystal system 1.397 g/cm³ triclinic Deale MoK α (I = 0.71075 Å) P-1(#2) Radiation Space group a (Å) 12.13 $2q_{\text{max}}$ b (Å) 12.70 No. of observations c (Å) No. of variables 14.83**a** (deg) R 0.30 103.45**b** (deg) 106.85 $R_{\rm w}$ g(deg)110.30 GOF

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

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)₂・2]_n(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)
 であることから、その間には結合があるとみなせる。

Chemical formula	$C_{32}H_{16}N_4O_4F_{12}Cu\\$	V (Å 3)	797(1)
Formula weight	812.03	Z	2
Crystal system	triclinic	$\mathrm{D}_{\mathrm{calc.}}$	$3.379 \mathrm{g/cm^{3}}$
Space group	P-1(#2)	Radiation	MoKα (I = 0.71075 Å)
a (Å)	6.194(7)	$2 oldsymbol{q}_{ ext{max}}$	55.0
b (Å)	11.33(2)	No. of observations	3625 (all reflections)
c (Å)	12.35(1)	No. of variables	249
a (deg)	111.92(4)	R [all reflections]	0.074
b (deg)	95.88(4)	R_w [all reflections]	0.219
$\boldsymbol{g}(\mathrm{deg})$	91.38(5)	GOF	1.006

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

2a は、配位子と Cu(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°(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、銅原子の不対電子スピンは、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 Cu(hfac)₂しか配位しておらず、配位子は Cu(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、不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

_	atom	atom	distance ()
_	Cu1	01	2.005(3)
	Cu1	O2	2.219(3)
	Cu1	N1	2.042(3)
-			

Table 3-5. The interatomic distances around copper ion

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、金属自身がその対象性を落とすことで、3d²及び 3d²y²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、3d²y²軌道であることがわかった。

3.2.5. [Mn(hfac)₂·2]_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.

Chemical formula	$C_{32}H_{16}N_4O_4F_{12}Mn \\$	V (Å 3)	828(1)
Formula weight	812.03	Z	1
Crystal system	triclinic	$\mathrm{D}_{\mathrm{calc.}}$	1.610 g/cm^3
Space group	P-1(#2)	Radiation	MoKα (I = 0.71075 Å)
a (Å)	6.203(7)	$2 oldsymbol{q}_{ ext{max}}$	54.9
b (Å)	11.25(1)	No. of observations	3744 (all reflections)
c (Å)	12.80(1)	No. of variables	249
a (deg)	111.02(4)	R [all reflections]	0.045
b (deg)	95.49(4)	R_w [all reflections]	0.088
g(deg)	90.94(3)	GOF	1.060

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

2b は、2a と同様に、配位子2と Mn(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)。(C10-C2-C7-C6)であり、2a と同様に、金属 の不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、 Mn(hfac)2を架橋し、一次元鎖を形成するにとどまっており、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、鎖内における磁気的相互作用はなく、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 37.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	01	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.[Cu₂(OAc)₄・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.

Chemical formula	$C_{26}H_{23}Cu_2N_2O_8Br$	V (Å 3)	10798(14)
Formula weight	698.47	Z	20
Crystal system	tetragonal	$\mathrm{D}_{\mathrm{calc.}}$	$2.148 \mathrm{~g/cm^{3}}$
Space group	I41/a (#88)	Radiation	MoKα (I = 0.71075 Å)
a (Å)	14.25(1)	$2 oldsymbol{q}_{ ext{max}}$	54.9
b (Å)	14.25(1)	No. of observations	6187 (all reflections)
c (Å)	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

Table 3-8. Crystal data for $[Cu_2(OAc)_4 \cdot 1]_n$ (1d)



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)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 ⁹⁾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対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-かのスタッキング構造をとっていた。



Figure 3-21. CH- π 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接距離は、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 3dx²-y²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。⁹⁾

atom	atom	distance		
Cu1	Cu1 ^{a)}	2.583		
Cu1	Cu2	6.178		
Cu2	Cu2 ^{b)}	2.619		
Symmetry code : a) -x, -y, -z; b) -x, -y+1/2, z				

Table 3-9. The distances around copper ions

これらの結果から、cage 構造部位において、非常に強い磁気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気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、磁気的相互作用は弱いものと考えられる。

3.2.7. [Cu₂(OAc)₄·2]_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.

	ť		
Chemical formula	$C_{30}H_{26}Cu_{2}N_{4}O_{8} \\$	V (Å 3)	2954(5)
Formula weight	697.65	Z	4
Crystal system	monoclinic	$\mathbf{D}_{ ext{calc.}}$	$1.578~\mathrm{g/cm^{3}}$
Space group	C2/c (#15)	Radiation	MoKα (I = 0.71075 Å)
a (Å)	24.89(3)	$2 oldsymbol{q}_{ ext{max}}$	55.0
b (Å)	7.800(7)	No. of observations	3364 (all reflections)
c (Å)	18.95(2)	No. of variables	213
a (deg)	90	R [all reflections]	0.059
b (deg)	126.54(3)	R_w [all reflections]	0.087
$m{g}(ext{deg})$	90	GOF	0.963

Table 3-10. Crystal data for $[Cu_2(OAc)_4 \cdot 2]_n$ (2d)

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)。 (C9-C6-C11-C1)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、π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⁹⁾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 311. 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 気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、3dx²y²であることがわかった。

atom	atom	distance		
Cu1	Cu1 ^{a)}	2.5967(5)		
Cu1	01	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 : a) -x+1,-y,-z				

Table 3-11. The interatomic distances around copper ion

4. 磁化率測定

4.1. [M(hfac)₂•1]_nの磁気特性

4.1.1. [Cu(hfac)₂・1]_n(1a)の磁気特性

1aのモル磁化率 m及びモル磁化率と温度の積 mT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 mT 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 $c_mT()$ for 1a. The theoretical fitting by the Pade series expansion (eq.1)¹⁰ 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、その磁気的相互作 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、 $H = -2J\sum S_i \bullet S_J$ 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。¹⁰⁾

$$c = \frac{Ng^2 \mathbf{m}_B^2}{4k_B(T - \mathbf{q})} \left[\frac{1.0 + Ax + Bx^2 + Cx^3 + Dx^4 + Ex^5}{1.0 + Fx + Gx^2 + Hx^3 + Ix^4} \right]^{\frac{2}{3}} \text{ (eq.1)}$$
where
$$x = \frac{J}{2k_BT}$$

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

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

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

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

$$E = 14.036918$$

この式を用いてフィッティングを行ったところ、 $J/k_B = +0.54$ 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 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が、m-フ ェニレン骨格のもつトポロジーにより、Cu1()・N1()・C()・N2()・Cu2()のように分極 し、銅イオンのスピンが整列し、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¹¹⁻¹²⁾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 ピンが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 π bonds. (b) Direct interaction between N - N.

4.1.2. [Mn(hfac)₂・1]_n(1b)の磁気特性

1b の磁気特性を Figure 44.に示す。 mT 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 emuKmol⁻¹、Weiss 温度q = -0.752 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 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。

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

Figure 4-4. The temperature dependences of $c_m()$ and $c_mT()$ 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、 mT の値の減少し始める温度が高い。この差異は、π共役 系の影響が考えられる。π共役系を通し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()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}、dx²-y²、dz² 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、 dx²-y²軌道が、π共役系によりスピンが整列したとしても、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)₂・1]_n(1c)の磁気特性

1c の磁気特性を Figure 45.に示す。 mT 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、 mT 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気的異方性が強く、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も考えられる。

Figure 4-5. The temperature dependences of $c_m()$ and $c_mT()$ for 1c.

4.2. [M(hfac)₂•2]_nの磁気特性

4.2.1. [Cu(hfac)₂·2]_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 Cu(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気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 emuKmol⁻¹、Weiss 温度*q* = -0.0894 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 $c_mT()$ for 2a. The theoretical fittings by Curie-Weiss law (eq.2) are shown by solid lines.

4.2.2.[Mn(hfac)2·2]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 Mn(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 emuKmol⁻¹、 q = -0.145 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 $c_mT()$ for 2b. The theoretical fitting by Curie-Weiss law (eq.2) are shown by solid lines.

4.2.3.[Co(hfac)₂・2]_n(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 mT 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 mT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 mT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、π共役系を通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 $c_mT()$ for 2c.

4.3. [M(hfac)₂·3]_nの磁気特性

4.3.1. [Cu(hfac)₂·3]_n(3a)の磁気特性

3a の磁気特性を Figure 4-9.に示した。3a の mT 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、 mT の最小値は 0.319 emuKmol⁻¹であり、 S = 1/2 の常磁性理論値 0.375 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 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 K 及び、**q** = -5 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 $c_{\rm m}$ () and $c_{\rm m}T$ () for 3a. The theoretical fittings by the Pade series expansion (eq.1)¹⁰⁾ are shown by solid lines.

4.3.2.[Mn(hfac)₂・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 mT の値が減少しており、反強磁性的相互作用を示した。この mT の 挙動は、2b とよく似ている。このことから、3b は、配位子と Mn(hfac)₂ が 1 : 1 で反応し たー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 emuKmol⁻¹、Weiss 温度*q* = -0.175 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 410. The temperature dependences of $c_m()$ and $c_mT()$ for 3b. The theoretical fittings by Curie-Weiss law (eq.2) are shown by solid lines.

4.3.3.[Co(hfac)₂・3]_n(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 mT 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 mT の挙動は観測されなかった。

3cの mT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、金属スピンが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 $c_mT()$ for 3c.

4.4. [M(hfac)₂•4]_nの磁気特性

4.4.1. [Cu(hfac)₂・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、 mT 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 mT 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 Cu(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 CurieWeiss 則でフィッティングした結果、Curie 定数 C = 0.403 emuKmol⁻¹、Weiss 温度q = -0.0457 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、金属間距離が遠いということを示唆している。

Figure 412. The temperature dependences of $c_m()$ and $c_mT()$ for 4a. The theoretical fittings by Curie-Weiss law (eq.2) are shown by solid lines.

4.4.2.[Mn(hfac)₂・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、 mT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 mT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 Mn(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 emuKmol⁻¹、Weiss 温度*q* = -0.218 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 $c_mT()$ for 4b. The theoretical fittings by Curie-Weiss law (eq.2) are shown by solid lines.

4.4.3.[Co(hfac)₂・4]_n(4c)の磁気特性

4c の磁気特性を Figure 4-14.に示した。4c の mT 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 mT 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)2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 mT 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 $c_mT()$ for 3c.

4.5. [Cu₂(OAc)₄·Ligand]_n(Ligand = 1, 2)の磁気特性

4.5.1. [Cu₂(OAc)₄・1]_n(1d)の磁気特性

1d の磁気特性を Figure 415.に示した。1d の $_{m}$ 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、金属の不対電子 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¹³⁾。酢酸銅一水和物の $_{m}$ の極大値 は、0.9 × 10⁻⁴ emumol⁻¹ (T = 255 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、銅イオンの不対電子スピンがピリミジン環に伝わったことを示 唆している。

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

$$H = -2J \sum S_1 \bullet S_2$$
$$\boldsymbol{c}_m = \frac{Ng^2 \boldsymbol{m}_B^2}{3k_B(T - \boldsymbol{q})} \frac{3\exp(2J/k_B T)}{1 + 3\exp(2J/k_B T)} \quad (eq.3)$$

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。¹³⁾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、強磁性的にスピンが整列し、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.[Cu₂(OAc)₄・2]_n(2d)の磁気特性

1d の磁気特性を Figure 417.に示した。2d の mT の値は、温度が低下するに従い、減 少している。2d の 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、π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 = -1.5 K を得た。また、温度に依存しない常磁性項 TIP = 7.70 10⁻⁴ emumol⁻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 $c_mT()$ for 2d. The theoretical fittings by Single-Triplet model (eq.3) are shown by solid lines.

4.5.3.[Cu₂(OAc)₄・4]_n(4d)の磁気特性

4d の磁気特性を Figure 417.に示した。4d の $_{m}$ 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 10^{-4} 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、π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 $c_mT()$ 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。

	Curie const.	$J/k_{\rm B}$	Weiss temp.		
Complex	emuKmol ⁻¹	Κ	К	model	magnetism
1a		0.54	-0.26	1)	\mathbf{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)	\mathbf{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

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

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 14)

5.1. [Cu(hfac)₂·2]_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 $3d_{x^2-y^2}$ でることが理解できる。 また、ピリミジン環には、 π 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.

number	atom	spin density
1	Cu	0.757354
8	0	0.055146
9	0	-0.000057
10	Ν	0.059946
11	Ν	0.00526
25	0	0.055253
26	0	0.003414
27	Ν	0.062268
34	Ν	0.015572

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

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. [Cu₂(OAc)₄·2]_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 54. 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、 π 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.

number	atom	spin density	number	atom	spin density	number	atom	spin density
1	Cu	0.727555	11	С	-0.004005	30	0	0.059657
2	0	0.05963	12	С	-0.000564	31	0	0.057358
3	0	0.057348	13	С	0.007193	32	Ν	-0.007434
4	0	0.065896	14	С	0.013309	33	Ν	-0.005273
5	0	0.072072	15	С	0.012881	34	С	0.006536
6	Ν	-0.007361	25	Cu	0.727367	35	С	-0.000488
7	Ν	-0.005302	26	С	-0.004027	36	С	-0.000613
8	С	0.006449	27	С	-0.003995	37	С	0.007222
9	С	-0.004027	28	0	0.065932	38	С	0.013309
10	С	-0.000471	29	0	0.07213	39	С	0.012879

Table 5-2. Calculated spin density of this model

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 5-6.(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-pyrymidylenthynyl)}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(hfac)₂ (M = Cu, Mn, Co)錯体として、[Cu(hfac)₂·1]_n (1a)、 [Mn(hfac)₂·1]_n (1b)、[Co(hfac)₂·1]_n (1c)、[Cu(hfac)₂·2]_n (2a)、[Mn(hfac)₂·2]_n (2b)、 [Co(hfac)₂·2]_n (2c)、[Cu(hfac)₂·3]_n (3a)、[Mn(hfac)₂·3]_n (3b)、 [Co(hfac)₂·3]_n (3c)、 [Cu(hfac)₂·4]_n (4a)、[Mn(hfac)₂·4]_n (4b)、及び[Co(hfac)₂·4]_n (4c)を合成した。また、酢酸 銅錯体として、[Cu₂(OAc)₄·1]_n (1d)、[Cu₂(OAc)₄·2]_n (2d)及び、[Cu₂(OAc)₄·4]_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(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、金属スピンがピリミジン環の元共役系により、そのス ピンが同一方向に整列したことを意味する。したがって、ピリミジンのスピンカップラー 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、 配位子の平面性や元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、酢酸銅ー水和物より強い 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 pz 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、不対電子スピン 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。

R = hexyl or dodecyl

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 ルにトラキシドを導入し、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).; <u>SIR2002</u>: Burla, M.C., Camalli, M., Carrozzini, B., Cascarano, G.L., Giacovazzo, C., Polidori, G., Spagna., R. (2003).; <u>DIRDIF99</u>: 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:

 $\Sigma_w(F_o{}^2\cdot F_c{}^2){}^2 \qquad \text{where } w = \text{Least Squares weights.}$ Standard deviation of an observation of unit weight:

$$\begin{split} & [\Sigma w (F_o{}^2\text{-}F_c{}^2){}^2/(N_o{}\text{-}N_v)]{}^{1/2} \\ & \text{where:} \quad N_o \ = \text{number of observations} \\ & N_v \ = \text{number of variables} \end{split}$$

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).; <u>CrystalStructure 3.6.0</u>: Crystal Structure Analysis Package, Rigaku and Rigaku/MSC (2000-2004). 9009 New Trails Dr. The Woodlands TX 77381 USA.; <u>CRYSTALS Issue 10</u>: 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