

東邦大学学術リポジトリ

Toho University Academic Repository

タイトル	Pyrimidine系配位子による新規構造・磁気物性をもったスピncrossオーバー配位高分子
別タイトル	Spin crossover coordination polymer with novel structure and magnetic properties using pyrimidine type ligand
作成者（著者）	北清, 航輔
公開者	東邦大学
発行日	2022.03.16
掲載情報	東邦大学大学院理学研究科 博士論文 内容の要旨及び審査結果の要旨.
資料種別	学位論文
内容記述	主査: 赤星大介
著者版フラグ	none
報告番号	32661甲第1043号
学位記番号	甲第165号
学位授与年月日	2022.03.16
学位授与機関	東邦大学
メタデータのURL	https://mylibrary.toho-u.ac.jp/webopac/TD28197592

論文審査の要旨及び審査結果の要旨

2019 年入学	研究分野 化学	氏名 北清 航輔
審査委員	(主査) 教授 赤星 大介 (副査) 教授 北澤 孝史 (副査) 教授 菅井 俊樹 (副査) 教授 幅田 揚一 (副査) 教授 平山 直紀 (副査) 教授 今井 泉	
(論文題目) Pyrimidine 系配位子による新規構造・磁気物性をもった スピנקロスオーバー配位高分子		
<p>(論文審査の要旨及び審査結果の要旨)</p> <p>スピנקロスオーバー(SCO)現象とは温度や圧力・光などの要因によって中心金属のspin状態が可逆的に変化する現象のことを指す。また、Hofmann型構造とは、中心金属イオンと金属シアニド架橋配位子、ピラー配位子からなる構造を持つ配位高分子の一種である。SCO現象を示すHofmann型錯体はその物性が配位子の変化によって容易に制御することができるため物性をチューニングした機能性材料への応用が期待されている。</p> <p>これまで報告されたHofmann型錯体の多くは配位子にピリジン誘導体やピラジン系配位子などを用いたものが多く、ピリミジン系配位子を用いたものは数が少ない。ピリミジン配位子を用いた場合、環の2つの窒素原子とその孤立電子対が適度な角度をもって存在することから新規構造や新規物性を持つ錯体が得られることが期待される。そこで今回私は、架橋配位子として[Au(CN)₂]⁻を用いた系(以下Au系)もしくは[Ag(CN)₂]⁻を用いた系(以下Ag系)のHofmann型錯体について、ピリミジン系ピラー配位子として4-methylpyrimidine及び4-methoxypyrimidineを用いた錯体の合成と物性評価を行った。</p> <p>実験方法としては、モール塩、L-アスコルビン酸及びピリミジン系配位子を水に溶かし、そこに金属シアニド錯体KAg(CN)₂またはKAu(CN)₂を加えることにより錯体を合成した。直接法により微結晶を、蒸気拡散法により単結晶を得た。これらの同定後、SQUID法により磁化率を測定した。また、4,6-dimethoxypyrimidineをゲスト分子とした錯体については金属シアニド錯体を加える前にゲスト分子を加えた。</p> <p>実験結果としては、ピリミジン系配位子として4-methylpyrimidineを用いた錯体では、Au錯体では同様の置換基を持つピリジン系配位子を用いた錯体と同型構造をとったが²⁾、Ag錯体ではピリミジン環の窒素原子とAg原子の間に相</p>		

相互作用が見られた³⁾。ピリミジン系配位子として 4-methoxypyrimidine を用いた Ag 錯体について、二種類の構造が得られ、片方はピリミジン環の窒素原子と Ag 原子の間に相互作用を持つ Hofmann 型単層構造であり、もう片方は 2 つの Hofmann 型構造が 298 K において 39.89 ° の角度をもって貫入した構造であり、二つの Hofmann 型構造の間に銀-銀間相互作用が見られた。また、ゲスト分子として 4-methoxypyrimidine を包接していた。同じ配位子を用いた Au 錯体ではこのうち前者の構造のみ得られたが、ゲスト分子として 4,6-dimethoxypyrimidine を用いると貫入し合った構造が得られ、Hofmann 型構造が 298 K において 41.14 ° の角をもって貫入していた。また、ピリミジン系配位子として 4-methylpyrimidine を用いた Au 錯体のうち、 $[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$ を用いて錯体中の Au サイトを混合原子価状態にした錯体では、錯体中で Hofmann 型構造が積層することによって生じたカラム状の空孔をピリミジン系配位子が配位した一次元鎖が占めるロタキサンのような構造を示した。

更に、磁化率測定により配位子に 4-methylpyrimidine を用いた錯体に関しては Au 錯体では二段階のスピン転移を、Ag 錯体ではヒステリシスを持つ一段階のスピン転移を示した。配位子に 4-methoxypyrimidine を用いた錯体に関しては、Au 錯体ではスピン転移を示さなかったが、Ag 錯体では緩やかなスピン転移を示した。さらに、ゲスト分子として 4,6-dimethoxypyrimidine を包接した Au 錯体において半数の鉄サイトでスピン転移を観測した。また、ピリミジン系配位子として 4-methylpyrimidine を用い、ゲスト分子として $[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$ を用いた Au 錯体については室温で低スピン状態の Fe サイトが存在することを示唆する結果が得られた。また、 $\text{Fe}(\text{4-methylpyrimidine})_2[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ については軟 X 線によってスピンが励起される Soft X-ray-induced excited spin state trapping (SOXIESST) 現象が観測された。

結論としては、本博士論文においては報告例の少なかったピリミジン系配位子を用いた Hofmann 型錯体を合成し、これらの錯体の一部は角度を持って Hofmann 型シート構造が貫入した三次元構造、Hofmann 型シートが積層したカラム状の構造を鎖と垂直方向に配位子を持つ一次元高分子錯体が貫くロタキサンのような構造など、従来の Hofmann 型錯体とは異なる新規構造が自己集積的に得られた。これらはピリミジン環の金属に配位していない非共有電子対の存在によって引き起こされた新規構造であると考えられる。

これらの内容の一部は、既に権威ある査読国際専門誌に北清航輔が第一著者の Full Paper 2 報として報告されている。

平成 4 年 2 月 16 日に行われた最終審査において、主査 1 名副査 5 名の審査委員は一致して北清航輔の博士（理学）の学位を授与するに十分な資格があると認めた。

論文要旨

氏名 北清 航輔 ㊞

論文題目

Pyrimidine 系配位子による新規構造・磁気物性をもったスピントスオーバー配位高分子

論文要旨

【緒言】 Hofmann 型構造とは、中心金属イオンと金属シアニド架橋配位子、ピラー配位子からなる構造を持つ配位高分子の一種である。これまで報告された Hofmann 型錯体の多くは配位子にピリジン誘導体やピラジン系配位子などを用いたものが多く、ピリミジン系配位子を用いたものは数が少ない。ピリミジン配位子を用いた場合、環の 2 つの窒素原子とその孤立電子対が適度な角度をもって存在することから新規構造や新規物性を持つ錯体が得られることが期待される。そこで今回私は、ピリミジン系配位子として 4-methylpyrimidine 及び 4-methoxypyrimidine を、架橋配位子として $[\text{Au}(\text{CN})_2]$ を用いた系(以下 Au 錯体)もしくは $[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ を用いた系の Hofmann 型錯体(以下 Ag 錯体)の合成と物性評価を行った。

【実験方法】 モール塩、L-アスコルビン酸及びピリミジン系配位子を水に溶かし、そこに金属シアニド錯体 $\text{KAu}(\text{CN})_2$ または $\text{KAg}(\text{CN})_2$ 加えることにより錯体を合成した。直接法により微結晶を、蒸気拡散法により単結晶を得た。これらの同定後、SQUID 法により磁化率を測定した。

【実験結果】 ピリミジン系配位子として 4-methylpyrimidine を用いた錯体では、Au 錯体では同様の置換基を持つピリジン系配位子を用いた錯体と同型構造をとったが、Ag 錯体ではピリミジン環の鉄サイトと配位していない窒素原子と Ag 原子の間に相互作用が見られた。ピリミジン系配位子として 4-methoxypyrimidine を用いた Ag 錯体について、二種類の構造が得られ、片方は 2 つの Hofmann 型構造がおおよそ 40 度の角度をもって貫入し、ゲスト分子として 4-methoxypyrimidine を包接した構造が得られた。同じ配位子を用いた Au 錯体では貫入し合った構造は得られなかったが、ゲスト分子として 4,6-dimethoxypyrimidine を用いると貫入し合った構造が得られた。また、ピリミジン系配位子として 4-methylpyrimidine を用いた Au 錯体について、ゲスト分子として $[\text{Au}(\text{CN})_4]$ を用いて錯体中の Au サイトを混合原子価状態にした錯体では、錯体中で Hofmann 型構造が積層することによって生じたカラム状の空孔をピリミジン系配位子が配位した一次元鎖が占めるロタキサンのような構造を示した。

次に、磁化率測定により配位子に 4-methylpyrimidine を用いた錯体に関しては Au 錯体では二段階のスピントスオーバーを、Ag 錯体ではヒステリシスを持つ一段階のスピントスオーバーを示した。配位子に 4-methoxypyrimidine を用いた錯体に関しては、Au 錯体ではスピントスオーバーを示さなかったが、Ag 錯体では緩やかなスピントスオーバーを示した。さらに、ゲスト分子として 4,6-dimethoxypyrimidine を包接した Au 錯体において半数の鉄サイトでスピントスオーバーを観測した。また、ピリミジン系配位子として 4-methylpyrimidine を用い、ゲスト分子として $[\text{Au}(\text{CN})_4]$ を用いた Au 錯体については室温で低スピン状態の Fe サイトが存在することを示唆する結果が得られた。

【結論】 今回、私は今まで報告例の少なかったピリミジン系配位子を用いた Hofmann 型錯体を合成し、これらの錯体の一部は角度を持って Hofmann 型シート構造が貫入した三次元構造、Hofmann 型シートが積層したカラム状の構造を鎖と垂直方向に配位子を持つ一次元高分子錯体が貫くロタキサンのような構造など、従来の Hofmann 型錯体とは異なる新規構造が自己集積的に得られた。これはピリミジン環の金属に配位していない非共有電子対の存在によって引き起こされた新規構造であると考えられる。