

Co-W シアノ架橋配位高分子磁性体における湿度誘起構造および磁気相転移

織作 恵子*

Humidity-Induced Magnetic and Structural Phases Transition in a Cyano-bridged Co-W Assembly

Keiko Komori-ORISAKU*

1. はじめに

配位高分子は種々の金属イオンと多様な有機架橋配位子を組み合わせるにより、配位数や配位構造を様々に設計することが可能であり、設計された構造から発光性や磁性、伝導性などの種々の物性が発現する¹。また、これらの物性の光や圧力などの外部刺激に対する応答性²はスイッチ機能や記憶媒体への応用が期待され、配位高分子における重要な検討事項の一つである。さらに、構造体中に均一かつ多様な細孔をもつ多孔性配位高分子ではその表面積を利用した触媒機能³や孔径による気体分子などの選択的蓄蔵機能⁴だけでなく、その空孔の物性に適合した物質の包摂-放出⁵による新たな機能性の発現や外部刺激応答性が期待される。

一方、柔軟な配位形式を持つオクタシアノメタレートは種々の金属塩を組み合わせると自己組織化によりシアノ架橋型金属集積体を形成し、さらに種々の有機配位子を組み合わせるにより外部刺激応答性を含む多様な磁性を発現する^{6,7,8}。また、これらの有機配位子の大きさや配位様式に柔軟に対応して金属間距離維持をすることにより空孔を形成し、この空孔内へのアルコール分子の包括によって磁性が発現することなども報告されている⁹。

本稿では、最近の研究としてコバルト(II)と purine およびオクタシアノタングステン(V)酸塩の自己組織化による 3 次元配位高分子 $\text{Co}_3[\text{W}(\text{CN})_8]_2(\text{purine})_2(\text{H}_2\text{O}) \cdot 8.5\text{H}_2\text{O}$ (**1**) の形成と、湿度による結晶水分子数の変化により **1** が示す可逆的な構造相転移および構造相転移に呼応する長距離強磁性秩序の変化を報告する。

2. $\text{Co}_3[\text{W}(\text{CN})_8]_2(\text{purine})_2(\text{H}_2\text{O}) \cdot 8.5\text{H}_2\text{O}$ (**1**) 及び $\text{Co}_3[\text{W}(\text{CN})_8]_2(\text{purine})_2 \cdot 4.3\text{H}_2\text{O}$ (**1-deh**) の結晶構造

単結晶 X 線構造解析により化合物 **1** の結晶は斜方晶系 ($a = 22.102(6) \text{ \AA}$, $b = 13.393(3) \text{ \AA}$, $c = 14.767(4) \text{ \AA}$, $Z = 4$) で space group は $Pbam$ であることが示された (Figure 1)。非対称単位には $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})]$ cation と $[\text{Co}(\text{purine})_2]$ cation、 $[\text{W}(\text{CN})_8]$ anion が 1:0.5:1 の割合で含まれ、さらに非配位の結晶水分子が存在した。独立の 2 つの Co 金属中心の配位形式はいずれも 6 配位、octahedron であった。また、非対称単位中には 2 つの独立した W 原子、W1 と W2 が存在し、

$[\text{W1}(\text{CN})_8]$ の金属中心の配位形式は 8 配位 square antiprism であり、 $[\text{W2}(\text{CN})_8]$ は bicapped trigonal prism であった。2 つの Co 原子、Co1 と Co2 は架橋している purine 分子により ab 面に沿って結び合わされており、 b 軸方向から見ると、W 原子が並んだ層と purine 環と Co 原子で形成された層が交互に積層しており (Figure 1c)、さらに、各 Co 原子は 4 つの架橋シアノ配位子により、上下の 4 つの異なる W 原子に結び合わされ、3 次元ネットワーク構造を形成している。

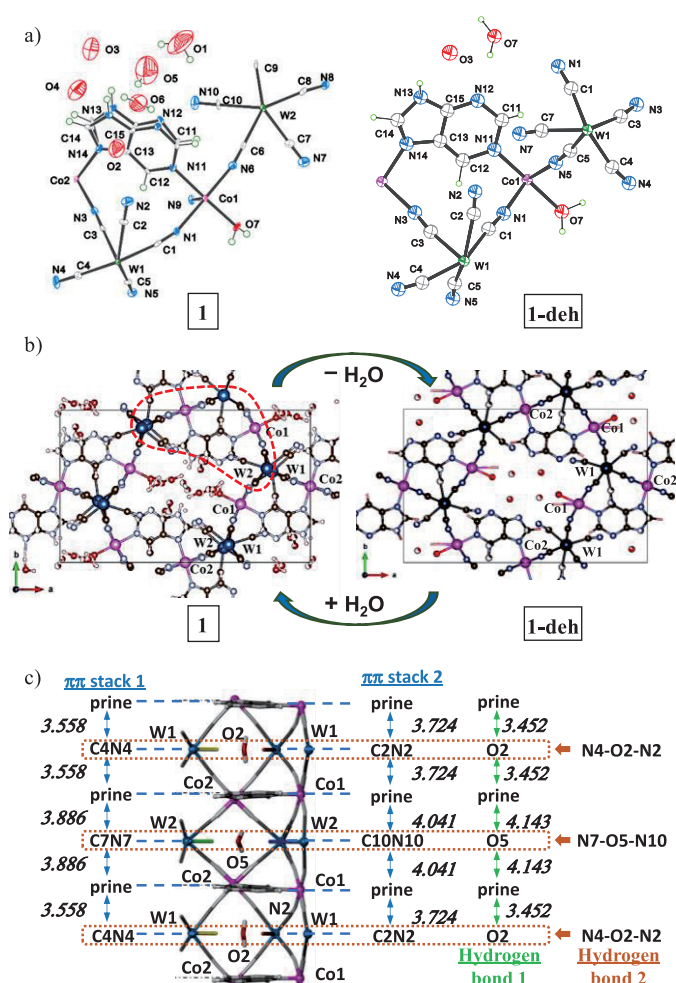


Figure 1. **1**(左)と **1-deh**(右)の(a) 非対称ユニットと(b) 結晶構造
c) **1** の π - π 相互作用と水素結合ネットワーク (点線部分 c 軸方向)
(凡例 C:灰色, N:青, O:赤, W:濃紺, Co:ピンク)

*特任准教授 物質生命化学科

Associate Professor, Dept. of Material and Life Chemistry,

ab-plane 方向に広がっている purine 環平面は *c* 軸方向に層間距離 7 - 8 Å で重なり、重なった 2 つの purine 環の中央に、purine 環とほぼ平行に 4 つの非架橋のシアノ配位子 (C2N2, C4N4, C7N7, C10N10) が交互に位置している (Figure 1c)。4 つの CN 基はいずれも purine 環平面とほぼ平行であり、また、purine 平均平面との距離が 3.62 ~ 4.05 Å であることから、これらの CN 基と purine 環には π - π 相互作用¹⁰ が働いていると推定され、*c*-axis 方向にシアノ基と purine 環が交互に重なった 2 系統 (purine-C4N4-purine-C7N7 及び purine-C2N2-purine-C10N10) の層構造 (π - π stacking¹¹) を形成している。

さらに、酸素原子 O2 及び O5 を含む 2 つの水分子が 2 つの purine 環の間に交互に並んで存在しており、各パラメータからこれらの水分子は各々上下の purine 環と *c*-軸方向に σ - π 相互作用 (Type V)¹² による水素結合を形成していることが示唆された。また、これらの 2 つの水分子はそれぞれ水素結合と short contact¹³ によるネットワーク I (N2-O2-O6-N4) とネットワーク II (N7-O5-N10-O1) で *ab*-平面方向に固定されている。さらにネットワーク I および II は 3 つの水の酸素原子 (O3, O4 および O7) と *c*-軸方向に水素ネットワークを形成し、*c*-軸方向に 2 つの purine 環で囲まれて形成された大きな空孔を支えている。

高高い平面配位子を用いたことにより、**1** は結晶格子中に大きな空間を形成した。2 つの purine 環に囲まれた空間は *c*-軸方向に重なる大きな空孔となり、purine 2 分子あたり、7.5 分子の結晶水を含んでいた。空間の大きさは結晶水分子の体積を除くと 891 Å³ となり、単位格子 (4371 Å³) の約 20% に相当する。この結晶体積の 20% を占める大きな空間を持つ構造の安定化には前述のようにシアノ基と purine 環による 2 つのタイプの π - π スタッキング、 σ - π 水素結合および水分子を介したネットワークが寄与していると考えられる。

低湿度状態で保存した粉末サンプルの XRD パターンからのリートベルト解析により、低湿度相 **1-deh** の構造を解析した (Figure 1a, b)。低湿度下において脱水したサンプル **1-deh** の構造は **1** と同様に斜方晶系、空間群 *Pbam* であった。低湿度相 **1-deh** では高湿度状態の **1** と比較すると、格子定数は *a*-軸がわずかに収縮 (22.102 → 21.641 Å) し、*b*-軸がわずかに増大 (13.393 → 13.827 Å) していた。また、*c*-軸方向の格子定数はほぼ半分 (7.348 Å) になり、purine 環の積層距離は 7.383 Å (= 14.767/2 Å) からわずかに縮小した。非対称単位は高湿度相 **1** と同様に [Co(H₂O)] cation, [Co(purine)₂] cation 及び [W(CN)₈] anion を 1:0.5:1 の割合で含んでいるが、**1-deh** の非対称単位では構成成分量は **1** の半分になっている。また、**1** の場合は、W₂Co₃ ユニットあたり、7.5 個の非配位水分子が結晶水として存在していたが、**1-deh** では W₂Co₃ ユニットあたりの非配位水分子は 3 個になっていた。

低湿度相 **1-deh** の基本的な結晶構造は高湿度相 **1** の結晶構造とほぼ同じである。しかし、高湿度相 **1** では W1 と W2 にそれぞれ 2 つの非架橋 CN 基が 120 度の角で結合していたが、低湿度相 **1-deh** では独立な W 原子は 1 つとなり、この W 原子から 2 つ分の非架橋 CN 基が 3 つの CN 基、C2N2, C4N4 および C10N10 に、占有率 14%、94% 及び 92% で、ディスオーダーしていた。この 3 方向にディスオーダーした非架橋 CN 基 (C2N2-purine, C4N4-purine, C10N10-purine)

を形成していた。purine 環とこれらの π - π スタッキングによって形成される空間は **1** と同様、*c* 軸方向に重なる空孔となり、単位結晶格子 (2197 Å³) あたり、約 367 Å³ (約 16%) となった。この大きさは高湿度状態の構造と比較すると約 4 分の 3 になっており、中には W₂Co₃ ユニットあたり、ディスオーダーした約 3 分子の結晶水が含まれている。

このような構造変化は湿度低下に伴って格子中の結晶水が減少することにより起こったと考えられる。これらの構造を元に、**1** の粉末サンプルに対して熱重量分析を行い、RH が 80% から 10% (25°C) のサンプル中の水分子の数を決定した。試料の重量変化を湿度変化に対してプロットしたところ、水の分子数は湿度の上昇に伴って 8.5 (50%RH) から 10 (80% RH) に増加した。また、湿度を低下させると、10%RH では 7.5 にまで減少し、湿度の変化に伴って、2.5 分子の水が可逆的に脱着することが示された。

3. 湿度に対応する構造の変化

粉末サンプルを用いて、異なる湿度条件 (80%RH ~ 0%RH) における XRD パターンを連続的に測定した。得られた結果は、結晶構造が湿度によって徐々に変化することを示している (Figure 2)。高湿度下での XRD パターンは単結晶構造からのシミュレーションパターンと一致しており、高湿度での結晶構造は単結晶と同じであることが確認された。徐々に湿度を下げていくと、粉末 XRD パターンはミラー指数 (110)、(210)、および (212) のピークを除いて、ほとんどの回折ピークの強度が変化し、さらに $8 \leq 2\theta \leq 24$ には新たな反射が現れた。注目すべきことは、湿度の変動により既存の回折ピークの位置が連続的にシフトするのではなく、湿度の変動により回折ピークの強度が変化し、さらに新たなピークが出現したことである。含水量の変化により多数の中間相を形成する場合には、ピーク位置の連続的な変化が見られるが、この場合にはほとんど観察されない。これは既存の構造が徐々に中間相を経由して変形したのではなく、湿度の変化により新たな部分構造が形成されたことを示している。即ち、低湿度状態での水分子の放出によって構造相転移が引き起こされると考えられる。

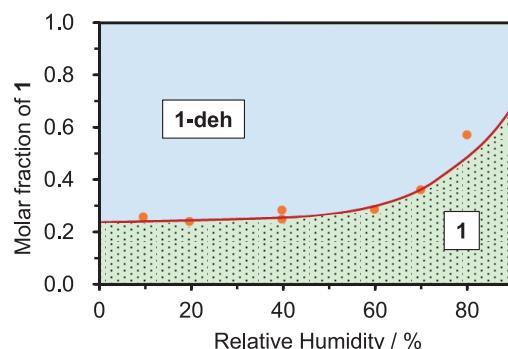


Figure 2. 高湿度相 **1** と低湿度相 **1-deh** のモル分率 (各湿度における XRD データの Rietveld 解析から)

4. Co₃[W(CN)₈]₂(purine)₂(H₂O)・8.5H₂O (**1**) の磁性特性

直流磁場下 (5 kOe)、**1** の粉末サンプルの磁化率 (χ_M) の温度依存性を、2 ~ 300 K の温度範囲で測定した。300 K での $\chi_M T$ 値は 9.1 K cm³ mol⁻¹ となり、これは、3 つの Co^{II} ($S_{Co(II)} = 3/2$, $g_{Co(II)} = 2.44$) および 2 つの W^V ($S_{W(V)} = 1/2$, $g_{W(V)} = 2.0$) のスピンのみの値に対応す

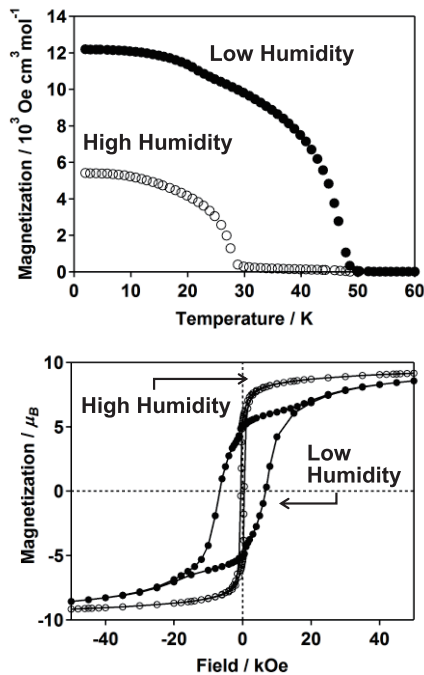


Figure 3. 高湿度相 **1** と低湿度相 **1-deh** の磁化特性
(上) 磁場中冷却磁化 (FCM) 曲線 (外部磁場 10 Oe)
(下) 磁化ヒステリシス (磁化対外部磁場) 曲線 (2 K)

る。10 Oe の外部磁場下での磁場中冷却磁化 (FCM) 曲線からは、29 K で自発磁化が観測された (Figure 3)。外部磁場 50 kOe での磁化対外部磁場 (2 K) のプロットでは、保磁力 (H_c) 0.5 kOe、飽和磁化 (M_s) 9.1 μ_B を観測した。強磁性秩序の推定 M_s 値は 8.5 μ_B であり、観測された M_s 値 9.1 μ_B はこれよりもわずかに高い。

錯体 **1** は構造中に複数の非配位水分子を含むことから、これらの水分子の脱着による磁気特性の湿度応答性が期待された。湿度を変化させて磁気特性の測定を行ったところ、湿度の低下により FCM 曲線の 2 番目のステップが観測され (Figure 4)、別の磁性相 **1-deh** (キュリー温度 T_C 49 K) の形成が示唆された。さらに、湿度を下げると、磁気特性へのこの成分の寄与が増加した。また、 H_c は湿度が低下するに従って増大した。湿度を 10%RH まで下げた後、90%RH まで湿度を戻したところ、再び H_c は減少し、可逆性を示した。合成直後、水洗せずに乾燥空气中に保存した場合、低湿度成分 **1-deh** は $T_C = 49$ K、最大 6600 Oe の H_c (Figure 3) を示した。この錯体 **1-deh** は低湿度で良好な磁気特性 (高いキュリー温度、大きな保持力) を示したが、 M_s と $\chi_M T$ の値は 高湿度でも低湿度でもほとんど変化しないことから、 Co^{II} および W^{V} の電子状態および強磁性は湿度により変化しないと結論した。

これまで、常温常圧下で機能する湿度応答性複合体はほとんど報告されておらず⁶、多くの場合、湿度に回答して徐々に構造変化や磁化率変化が進行する。しかし、以前の研究とは対照的に、**1** の磁化率曲線の変化からは、湿度変化に対して磁化率が徐々に変化するのはではなく、2 つの成分の磁化が足し合わされたと推定される FCM 曲線が得られており、この化合物が特定の磁気応答を伴う 2 相システムのまれな例であることを示している。湿度変化に対し、2 成分の割合が徐々に変化していることが示唆され、即ち、水分子を十分含んだ構造状態 **1** と不足している構造状態 **1-deh** の 2 つの

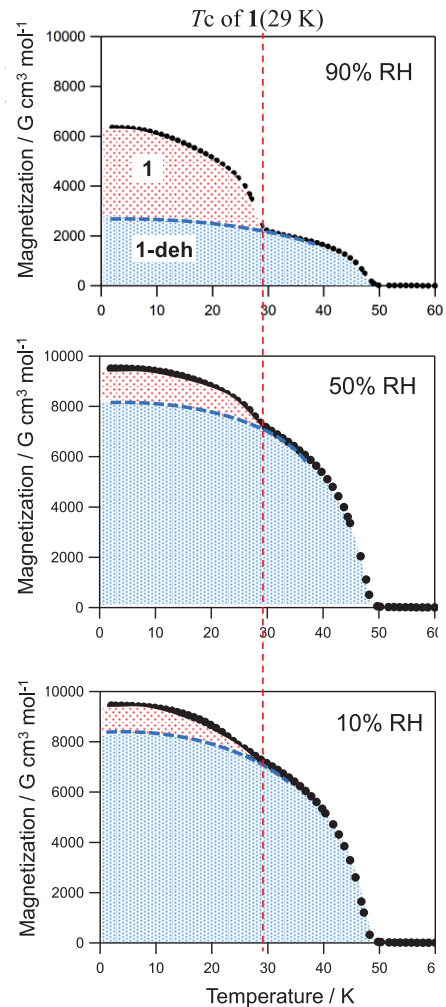


Figure 4. 各湿度における磁化変化 (外部磁場 10 Oe)
(高湿度相 **1** (赤) と低湿度相 **1-deh** (青) に対応)

成分しか存在せず、それぞれが対応する磁化曲線を持つため、FCM 曲線は湿度によって制御される 2 つの成分比による磁化の合計として得られたと考えられる。

5. **1** 及び **1-deh** における超交換相互作用

シアノ基および purine によって架橋した Co^{II} ($S_{\text{Co(II)}} = 1/2$, $g_{\text{Co(II)}} = 13/3$) と W^{V} ($S_{\text{W}} = 1/2$, $g_{\text{W}} = 2.0$) の間の磁気軌道結合によって **1** および **1-deh** の磁気特性が説明できる。**1** では、 $\text{W}^{\text{V}}\text{-CN-Co}^{\text{II}}$ を介した 6 系統の交換相互作用と 1 つの $\text{Co}^{\text{II}}\text{-purine-Co}^{\text{II}}$ 交換相互作用がある。**1-deh** では $\text{Co}^{\text{II}}\text{-purine-Co}^{\text{II}}$ は変わらないが、シアノ基架橋の数が 3 系統に減少する。この違いは湿度が変化したときに磁性が変化する主な要因の 1 つと考えられる。そこで、**1** および **1-deh** の結晶構造について、結合角の変化から導かれる $[\text{W}(\text{CN})_8]^{3-}$ アニオン及び Co^{II} 中心の軌道対称性を考慮して、 $\text{W}^{\text{V}}\text{-CN-Co}^{\text{II}}$ 分子軌道の重なり積分の可能性をそれぞれの対称性の組み合わせで推定した^{6,14}。

その結果、**1** ではシアノ基架橋による 6 系統 (C1N1 , C3N3 , C5N5 , C6N6 , C8N8 および C9N9) の $\text{W}^{\text{V}}\text{-CN-Co}^{\text{II}}$ 分子軌道の内、 W-C6N6-Co 以外は弱い軌道の重なりを持つため、弱い強磁性相互作用を誘起し、重なり積分がゼロの W-C6N6-Co は強い強磁性相互作用を誘起すると推定された。それに対し、**1-deh** の 3 系統 (C1N1 , C3N3 および

C5N5) の W^V -CN-Co^{II} 分子軌道のうち、2 系統 (W-C1N1-Co および W-C5N5-Co) は、重なり積分がゼロであるために強い強磁性結合を示し、W-C3N3-Co のみが非常に弱い重なりを持ち、弱い強磁性相互作用を誘起する。即ち、**1** では 6 分の 1 であった W^V -CN-Co^{II} の強い強磁性相互作用が、**1-deh** では 3 分の 2 に増加したことになる (Figure 5)。purine 環を介した Co^{II}-purine-Co^{II} の交換相互作用は 2 つの常磁性中心間の距離が長い為、**1** と **1-deh** のいずれの場合も極めて小さいと推定される。

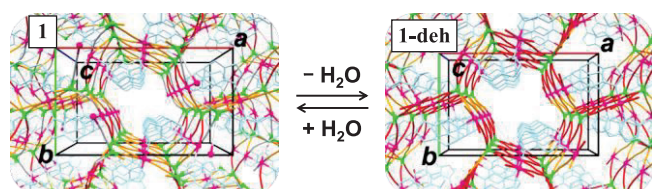


Figure 5. 結晶構造中の磁気相互作用 (左) **1** (右) **1-deh** (赤線：強い強磁性相互作用、黄線：弱い強磁性相互作用)。

大きな面積を持つ平面配位子を用いることにより、**1** では水素結合とシアノ基を含んだ π - π スタッキングが広範囲に形成された。このフレームワークによって支えられた構造は水分子を包括する空間を形成し、さらに水分子の出入りによっても強固に保持された。そのため、構造に起因する磁化特性も部分的な水の着脱では変化せず、限界まで保持された。さらに、水分子が減少すると局部的、可逆的な構造相転移が生じ、僅かな結合角の違いが軌道の重なりを変化させ、**1-deh** における磁性変化を誘起した。

6. まとめ

大きな多座配位子である purine を用いた分子磁性体 **1** は 3 次元のネットワーク構造を持ち、構造中に結晶水を含む大きな空間を形成した。この錯体は磁性及び構造の可逆的な湿度応答性を示し、高湿度状態 **1** と低湿度状態 **1-deh** の 2 つの独立した状態を生成した。磁性特性は湿度により高湿度状態 **1** と低湿度状態 **1-deh** の割合に相関し、それぞれの状態に対応する磁性の和となって現れた。既知の湿度応答性磁性体においては、ほとんどの事例で構造と磁性特性の変化は湿度に対して連続的な変化を示している。湿度に対応して可逆的な構造変化を伴い、さらに、磁性特性が連続的に変化せず、このように不連続な変化を示す湿度応答性磁性体は初めての例である。

7. 謝辞

本稿は筆者が東京大学大学院理学系研究科物性研究室で行なった研究 (Chem. Eur. J. 2019, 25, 11066 – 11073) から抜粋したものである。本研究は東京大学大学院理学系研究科大越慎一教授のご支援ご指導のもとに行われたものであり、ここに厚く御礼申し上げる。

8. 参考文献

- 1) a) J. Jiang, Y. Zhao, Omar M. Yaghi, J. Am. Chem. Soc., 138, 3255 (2016). b) S. Kitagawa, R. Kitaura and S. Noro, Angew. Chem. Int. Ed., 43, 2334 (2004).
- 2) a) S. Ohkoshi, S. Yoroze, O. Sato, T. Iyoda, A. Fujishima and K. Hashimoto, Appl. Phys. Lett. 70, 1040 (1997). b) E. Coronado, M. C.

- Gimenez-Lopez, G. Levchenko, F. M. Romero, V. Garcia-Baonza, A. Milner and M. Paz-Pasternak, Pressure-Tuning of Magnetism and Linkage Isomerism in Iron(II) Hexacyanochromate. J. Am. Chem. Soc., 127, 4580–4581 (2005). c) S. Ohkoshi, H. Tokoro, T. Matsuda, H. Takahashi, H. Irie and Hashimoto, K., Angew. Chem., Int. Ed., 46, 3238 (2007).
- 3) M. Yoon, R. Srirambalaji, K. Kim, Chem. Rev., 112, 1196 (2012).
 - 4) a) S. S. Kaye, J. R. Long, J. Am. Chem. Soc., 127, 6506 (2005). b) R. B. Getman, Y.-S. Bae, C. E. Wilmer, R. Q. Snurr, Chem. Rev., 112, 703 (2012).
 - 5) a) Y.-C. He, J. Guo, H.-M. Zhang, J.-F. Ma, Y.-Y. Liu, CrystEngComm, 16, 5450–5457 (2014). b) S. Chorazy, A. Hoczek, M. Kubicki, H. Tokoro, S. Ohkoshi, B. Sieklucka, R. Podgajny, CrystEngComm, 18, 1495 (2016).
 - 6) a) S. Ohkoshi, K. Arai, Y. Sato, K. Hashimoto, Nat. Mater., 3, 857-861 (2004). b) N. Ozaki, H. Tokoro, Y. Miyamoto, S. Ohkoshi, New J. Chem., 38, 1950 (2014). c) K. Imoto, D. Takahashi, Y. Tsunobuchi, W. Kosaka, M. Arai, H. Tokoro, S. Ohkoshi, Eur. J. Inorg. Chem., 4079 (2010).
 - 7) S. Ohkoshi, H. Tokoro, Acc. Chem. Res., 45, 1749 (2012), and references therein.
 - 8) a) S. Ohkoshi, S. Takano, K. Imoto, M. Yoshikiyo, A. Namai, H. Tokoro, Nat. Photon. 8, 65 (2014). b) N. Ozaki, H. Tokoro, Y. Hamada, A. Namai, T. Matsuda, S. Kaneko, S. Ohkoshi, Adv. Funct. Mater., 22, 2089 (2012). c) P. Przygodzien, T. Korzeniak, R. Podgajny, B. Sieklucka, Coord. Chem. Rev., 250, 2234 (2006).
 - 9) S. Ohkoshi, Y. Tsunobuchi, H. Takahashi, T. Hozumi, M. Shiro, K. Hashimoto, J. Am. Chem. Soc., 129, 3084 (2007).
 - 10) a) S. Wang, P. Day, L. M. Toma, M. Julve, J. D. Wallis, Inorg. Chim. Acta, 359, 3283 (2006). b) S. H. Etaiw, D. M. Abd El-Aziz, A. S. Badr El-din, Polyhedron, 28, 873 (2009).
 - 11) K. Avasthi, L. Shukla, R. Kant, K. Ravikumar, Acta Cryst., C70, 555 (2014).
 - 12) J. F. Malone, C. M. Murray, M. H. Charlton, R. Docherty, A. J. Lavery, J. Chem. Soc., Faraday Trans., 93, 3429 (1997).
 - 13) a) S. Alvarez, Dalton Trans., 42, 8617 (2012). b) Y. V. Nelyubina, K. A. Lyssenko, Chem. Eur. J., 18, 12633 (2012).
 - 14) M. Verdaguer, G. S. Girolami, Magnetism: Molecules to Materials V (Eds.: J. S. Miller, M. Drillon), Wiley-VCH, Weinheim, 283–346 (2005).