

多様な配位形態を示す 3-ヒドロキシピリジンを構築素子とした  
シアノ架橋型 Mn(II)-Nb(IV)金属集積体  
Cyano-bridged Mn(II)-Nb(IV) bimetal assembly  
with various configurations of 3-hydroxypyridines

高橋大祐<sup>1</sup>, 中林 耕二<sup>1,\*</sup>, 田中宗<sup>1</sup>, 大越 慎一<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 東京大学大学院理学系研究科, 〒113-0033 東京都文京区本郷 7-3-1

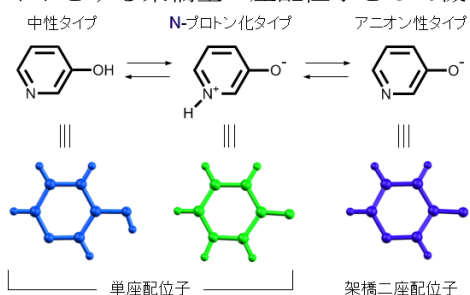
Daisuke Takahashi<sup>1</sup>, Koji Nakabayashi<sup>1,\*</sup>, Shu Tanaka<sup>1</sup>, and Shin-ichi Ohkoshi<sup>1</sup>

<sup>1</sup> School of Science, The University of Tokyo, 7-3-1, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo, 305-0801, Japan

### 1 はじめに

シアノ架橋型金属錯体は、光磁性や湿度応答磁性などの優れた機能性を示す分子磁性体として注目されている[1]。構築素子の1つであるオクタシアノ金属酸イオンは高い柔軟性を有し、有機配位子を導入することで多様な構造体を構築することが可能である。また、有機配位子を導入した系においては、比較的多くの結晶構造が得られており、結晶構造と磁気特性の関連を研究するのに適している。

本研究では、シアノ架橋型金属錯体に導入する有機配位子として 3-ヒドロキシピリジンに着目した。この有機配位子は、水溶液中において中性タイプ、N-プロトン化タイプ、アニオン性タイプ(ピリジン-3-オナトアニオン)などの異なる状態をとる。中性タイプはピリジン環の N 原子を配位サイトとした単座配位子、N-プロトン化タイプは、脱プロトン化したヒドロキシ基の O 原子を配位サイトとする単座配位子として働く。アニオン性タイプは、ピリジン環の N 原子と脱プロトン化したヒドロキシ基の O 原子を配位サイトとする架橋型二座配位子として機能する。



このような配位子を構築素子として用いた場合、多様な配位様式が共存する複雑な構造が得られることが期待される。そこで、 $S = 5/2$  のスピンの持つ  $\text{Mn}^{2+}$ 、 $S = 1/2$  のスピンの持つオクタシアノニオブ酸イオン  $[\text{Nb}^{\text{IV}}(\text{CN})_8]^{4-}$  および 3-ヒドロキシピリジンを用いて、2次元オクタシアノ磁性錯体  $[\{\text{Mn}^{\text{II}}(\text{HL})_2\}_{0.5}\{\text{Mn}^{\text{II}}_2(\text{L})(\text{HL})_4(\text{H}_2\text{O})\}\{\text{Nb}^{\text{IV}}(\text{CN})_8\}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (**MnNb**) (L = ピリジン-3-オナトアニオン)を合成し、結晶構造解析および磁気特性の評価を行った[2]。

### 2 実験

$(\text{NH}_4)_2\text{Mn}^{\text{II}}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0.2 mmol) と 3-ヒドロキシピリジン (2.0 mmol) を水 4 mL に溶解させた後、水 2 mL をゆっくり積層した。続いて  $\text{K}_4[\text{Nb}^{\text{IV}}(\text{CN})_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (1.0 mmol) 水溶液 4 mL を、ゆっくり積層した。5 °Cにおいて 1 週間静置することにより、**MnNb** の黄褐色針状結晶を得た (収率約 40%)。

得られた針状結晶は、微小結晶であり、通常の実験室系 X 線を用いた結晶構造解析は困難であるため、PF-AR NW2A において、放射光を用いた単結晶 X 線構造解析を行った。磁気特性の評価は、超伝導量子干渉素子(SQUID)磁束計を用いて行った。化合物の組成は、C, H, N 元素分析、高周波誘導結合プラズマ質量分析(ICP-MS)により決定した。

### 3 結果および考察

放射光を用いた単結晶構造解析の結果、**MnNb** は単斜晶、空間群  $P2_1/c$  ( $a = 16.1468(6)$  Å,  $b = 10.7338(4)$  Å,  $c = 26.3710(11)$  Å,  $\beta = 98.2540(13)^\circ$ ) の 2次元シート積層構造を有することが明らかになった (図 1)。その結晶構造における非対称単位は、3個の非等価なマンガンイオン(Mn1, Mn2, Mn3)、1個のオクタシアノニオブ酸イオン、6個の有機配位子、1個の配位水、3個の結晶水から構成されていた(図 1)。6個の有機配位子のうち3個は中性タイプ、2個はN-プロトン化タイプ、残り1個はアニオン性タイプであった。金属イオン周りの配位環境は、Mn(II) 周りは全て 6 配位擬八面体構造、Nb(IV) 周りは 8 配位スクエアアンチプリズム構造( $D_{4d}$ )であった。Mn1 には apical 位にシアノ基の N 原子が 2つ、equatorial 位に中性タイプの有機配位子由来の N 原子が 2つと、N-プロトン化タイプの有機配位子由来の N 原子が 2つ配位していた。Mn2 にはシアノ基の N 原子が 2つ、中性タイプ由来の N 原子が 2つ、N-プロトン化タイプ由来の O 原子が 1つ、アニオン性タイプの有機配位子由来の O 原子が 1つ配位していた。また、Mn3 にはシアノ基の N 原子が 2つ、N-プロトン化タイプ由来の O 原子が 2つ、アニオン性タイプ由来の O 原子が 1つ、配位水の O 原子が 1つ配位していた。

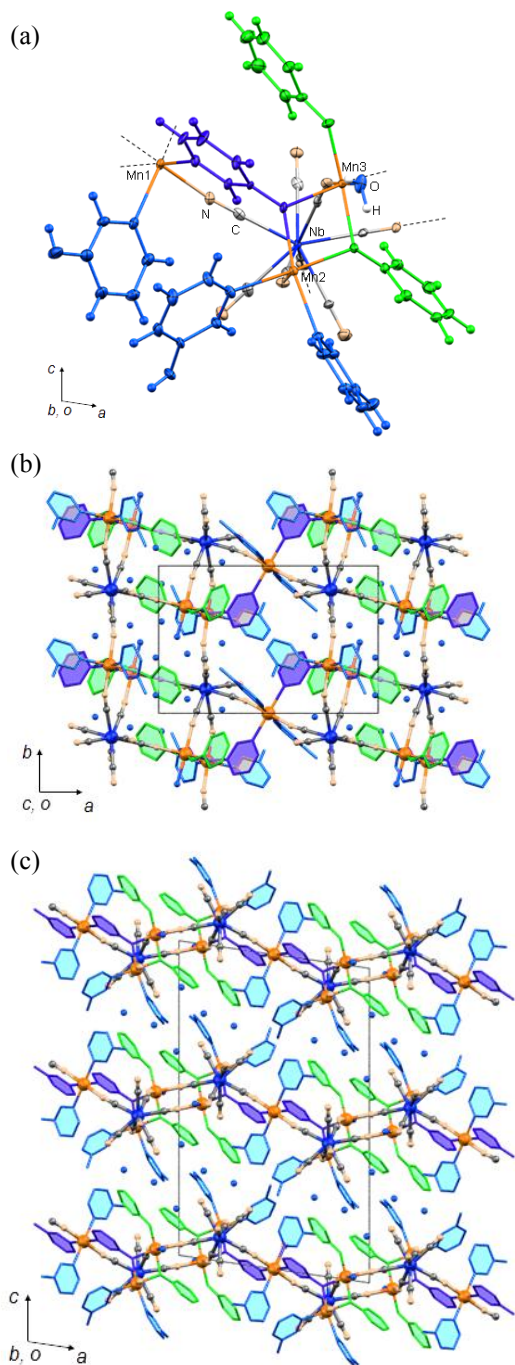


図 1. **MnNb** の結晶構造。(a) 非対称単位, (b) *ab* 平面, (c) *ac* 平面。

N-プロトン化タイプおよびアニオン性タイプ由来の O 原子 1 つずつによって、Mn2 と Mn3 は  $\mu$ -オキソ架橋されており、四角形のダイマー構造  $\text{Mn}^{\text{II}}\text{O}_2\text{Mn}^{\text{II}}$  を形成していた。また、Nb(IV)から伸びる 8 本のシアノ基のうち、5 本が Mn(II)と架橋しており、残り 3 本は非配位であった。

**MnNb** の結晶構造において、中性タイプと N-プロトン化タイプのものは単座配位子として、アニオン性タイプは架橋二座配位子として機能していること

が明らかになった。面内で *ab* 平面方向に広がった 2 次元ネットワークを形成し、中性タイプと N-プロトン化タイプは、面外方向に突き出していた(図 1c)。各層は、*c* 軸方向に重なり合っており、非配位のシアノ基末端、有機配位子のピリジニウム部位とヒドロキシ部位、Mn2 のみに結合している有機配位子の O 原子、および層間に存在する結晶水の間で形成される水素結合によって層間が結ばれている。層間における最近接の金属イオン間距離は、Mn1-Mn2: 10.478 Å であり、また Mn(II)ダイマー部分の構造に関連する結合距離および結合角度は、Mn1-O1: 2.130 Å, Mn2-O1: 2.150 Å, Mn1-O2: 2.190 Å, Mn2-O2: 2.178 Å, Mn1-O1-Mn2: 103.30°, Mn1-O2-Mn2: 100.43°, O1-Mn1-O2: 78.18°, O1-Mn2-O2: 78.05°である。ダイマー内における Mn(II)間の距離は、Mn2-Mn3: 3.357 Å であった。

元素分析および単結晶構造解析の結果、**MnNb** は  $\mu$ -オキソ架橋された Mn(II)ダイマー部分構造  $\text{Mn}^{\text{II}}\text{O}_2\text{Mn}^{\text{II}}$  がネットワーク内に組み込まれた 2 次元オクタシアノ錯体であり、その構造式は  $[\{\text{Mn}^{\text{II}}(\text{HL})_2\}_{0.5}\{\text{Mn}^{\text{II}}_2(\text{L})(\text{HL})_4(\text{H}_2\text{O})\}\{\text{Nb}^{\text{IV}}(\text{CN})_8\}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (L = ピリジン-3-オナトアニオン)であることが明らかになった。導入した 3-ヒドロキシピリジンは、異なる 3 種類の配位様式をとっていた。すべての N-プロトン化タイプの有機配位子においてピリジン環の N 原子がプロトン化していることは、組成分析、単結晶構造解析および電荷補償から示唆され、加えて、IR スペクトルにおいてピリジニウムカチオンに由来するピークが  $1555\text{ cm}^{-1}$  に観測されたことで支持された[3]。

本錯体の磁気特性を以下に示す。図 2a は外部磁場  $H = 5000\text{ Oe}$  下における磁化率温度積( $\chi_M T$ )の温度依存性プロットである。室温(300 K)における  $\chi_M T$  の値は、 $11.2\text{ K cm}^3\text{ mol}^{-1}$ であった。300 K から温度を下げて行くと、50 K 付近で  $\chi_M T$  値は急激に増加し始め、15 K 付近で極大 ( $\chi_M T = 111.7\text{ K cm}^3\text{ mol}^{-1}$ ) に到達した後、温度低下に伴って減少した。室温における  $\chi_M T$  値は、組成式に含まれる全ての磁性スピン、すなわち Mn(II) ( $S = 5/2$ ,  $g = 2.0$ ) 2.5 個と Nb(IV) ( $S = 1/2$ ,  $g = 2.0$ ) 1 個に相当する spin-only 値  $11.3\text{ K cm}^3\text{ mol}^{-1}$  と良い一致を示した。また 50 K 以下より見られる  $\chi_M T$  値の顕著な増加から、低温における長距離磁気秩序の存在が示唆される。

図 2b は、外部磁場 10 Oe 下における磁場中冷却磁化(FCM)曲線および零磁場中冷却磁化(ZFC)曲線、外部磁場  $H = 2\text{ Oe}$  下における残留磁化(RM)曲線を示したものである。FCM 曲線では、25 K 付近から緩やかな磁化の立ち上がりが見られた。FCM 曲線と ZFC 曲線は、14 K 以下の温度領域において差が現れ、ZFC 曲線では 2 K における磁化の値が FCM 曲線のそれに比べてかなり小さくなっていた。FCM 曲線における  $dM/dT$  の極大点を求めることにより、本錯体は  $T_c = 16\text{ K}$  の強磁性体であることが明らかにな

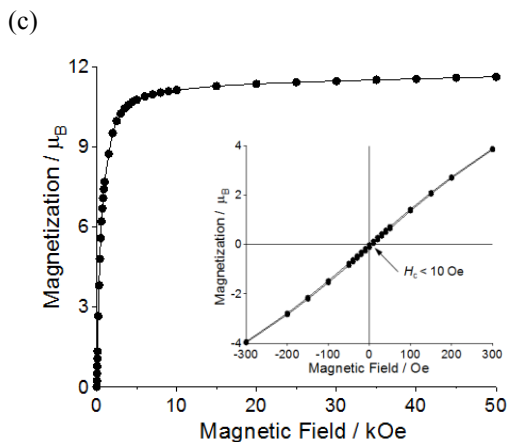
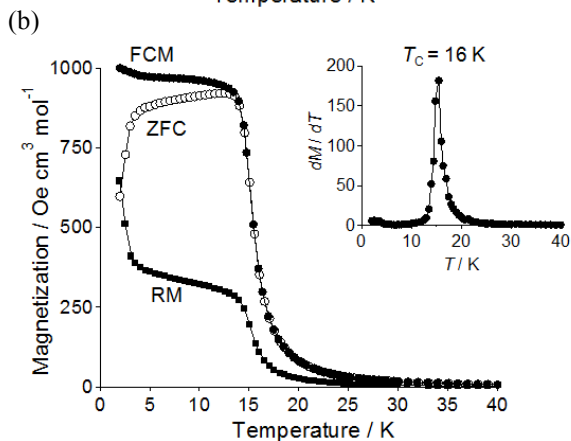
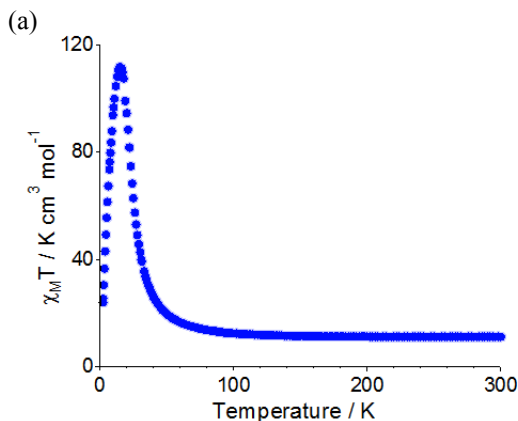


図 2. **MnNb** の磁気特性。(a) 外部磁場 5000 Oe 下における  $\chi_M T$ - $T$  プロット, (b) 外部磁場 10 Oe における FCM, ZFC, RM 曲線, (c) 2 K における  $M$ - $H$  プロット。

った。2 K での飽和磁化曲線における外部磁場 5 T での飽和磁化の値  $M_s = 11.6 \mu_B$  は、**Mn(II)** ( $S = 5/2$ ,  $g = 2.0$ ) と **Nb(IV)** ( $S = 1/2$ ,  $g = 2.0$ ) の副格子磁化が反平行に配列した際の理論値  $11.5 \mu_B$  と一致することから、本錯体はフェリ磁性体であると考えられる。また、磁気ヒステリシスがほぼみられないことから (保磁力 10 Oe 以下、残留磁化  $M_r$  ほぼ  $0 \mu_B$ )、磁気異方性はほとんどないと考えられる。

初期磁化曲線に変曲点がなく、磁気ヒステリシスにおいて保磁力が小さいことから、**MnNb** は磁気異

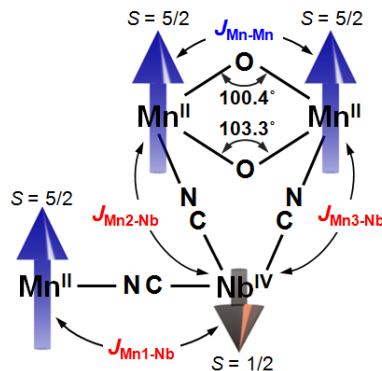


図 3. スピン配列を非対称単位上に示した模式図。

方性がない 2 次元ハイゼンベルグ模型と考えられる。しかしながら、2 次元ハイゼンベルグ模型においては、Mermin-Wagner の定理から有限温度でスピンの長距離秩序が禁止されている[4]。それにもかかわらず、**MnNb** は  $T_C = 16$  K で強磁性相転移を示した。したがって、**MnNb** の層間には双極子-双極子相互作用に由来すると思われる強磁性的相互作用が存在すると考えられる[5]。このことは、**MnNb** の自発磁化の立ち上がりが緩やかであること、FCM 曲線と ZFC 曲線の低温(14 K 以下)における挙動が異なることと合致する。

飽和磁化の値から **Mn<sup>II</sup>O<sub>2</sub>Mn<sup>II</sup>** 内のスピン配列は強磁性的であることが示唆された。図 3 に示すように、シアノ基を介した 3 種類の **Mn(II)** と **Nb(IV)** 間の超交換相互作用  $J_{Mn1-Nb}$ ,  $J_{Mn2-Nb}$ ,  $J_{Mn3-Nb}$  が全て等しい ( $= J_{Mn-Nb}$ ) と仮定し、スピンハミルトニアン  $\hat{H} = -J_{Mn-Nb} S_{Mn} S_{Nb}$  としたとき、分子磁場理論を用いると  $T_C$  と  $J_{Mn-Nb}$  の関係は式(1)のように表せる。

$$T_C = \frac{|J_{Mn-Nb}| \{Z_{MnNb} Z_{NbMn} S_{Mn} (S_{Mn} + 1) S_{Nb} (S_{Nb} + 1)\}^{0.5}}{3k_B} \quad \dots \text{式(1)}$$

ここで、 $Z_{ij}$  は  $i$  イオンサイトと隣り合う  $j$  イオンサイトの数を表す。**MnNb** に関するパラメータ、 $T_C = 16$  K,  $Z_{MnNb} = 2$ ,  $Z_{NbMn} = 5$ ,  $S_{Mn} = 5/2$ ,  $S_{Nb} = 1/2$  を代入して計算すると、 $J_{Mn-Nb} = -4.1 \text{ cm}^{-1}$  となる。この結果から、**MnNb** では **Mn-Mn** 間の交換相互作用  $J_{Mn-Mn}$  に対して  $J_{Mn-Nb}$  が非常に大きいいため **Mn<sup>II</sup>O<sub>2</sub>Mn<sup>II</sup>** において顕著なフラストレーションが発現せず、 $J_{Mn-Nb}$  だけで説明できる単純なフェリ磁性的挙動を示したと考えられる。

#### 4 まとめ

3-ヒドロキシピリジンを導入した 2 次元層状磁性錯体、 $[\{\text{Mn}^{\text{II}}(\text{HL})_2\}_{0.5}\{\text{Mn}^{\text{II}}_2(\text{L})(\text{HL})_4(\text{H}_2\text{O})\}\{\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_8\}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{L} = \text{ピリジン-3-オナトアニオン}$ ) を合成した。3-ヒドロキシピリジンは、3 種類の異なる配位様式をとり、2 次元シアノ架橋ネットワーク中には  $\mu$ -オキソ架橋の **Mn(II)** ダイマー **Mn<sup>II</sup>O<sub>2</sub>Mn<sup>II</sup>** が存在していた。磁化測定の結果、シアノ基を介し

て Mn(II)と Nb(IV)の間に働く強い負の超交換相互作用によって、16 K で強磁性相転移を示すフェリ磁性体であった。これらの特徴的な結晶構造と磁気特性は、3-ヒドロキシピリジンのとる複数の配位構造とオクタシアノ金属酸イオンによってもたらされる高配位数と構造柔軟性に起因する。

#### 謝辞

AR-NW2A ビームラインを利用するにあたり、お世話頂いた阿部 仁先生(KEK)、尾関 智二先生(東工大)、河野 正規先生(POSTECH)ならびに PF, PF-AR のスタッフの皆様に深く感謝いたします。

#### 参考文献

- [1] (a) S. Ohkoshi, H. Tokoro, *Accounts Chem. Res.*, **45**, 1749 (2012). (b) S. Ohkoshi, K. Arai, Y. Sato, K. Hashimoto, *Nature Materials* **3**, 857 (2004).
- [2] D. Takahashi, K. Nakabayashi, S. Tanaka, S. Ohkoshi, *Inorg. Chem. Commun.*, **27**, 47 (2013).
- [3] C. A. Emeis, *J. Catal.* **141**, 347 (1993).
- [4] N. D. Mermin, H. Wagner, *Phys. Rev. Lett.* **17**, 1133 (1966).
- [5] Y. Arimoto, S. Ohkoshi, Z. J. Zhong, H. Seino, Y. Mizobe, K. Hashimoto, *Chem. Lett.* **31**, 832 (2002).

#### 成果

- 1 D. Takahashi, K. Nakabayashi, S. Tanaka, and S. Ohkoshi, *Inorg. Chem. Commun.*, **27**, 47 (2013).
- 2 D. Takahashi, K. Nakabayashi, S. Tanaka, and S. Ohkoshi, "2-D Manganese(II) Octacyanoniobate(IV) Bimetallic Assembly with 3-Hydroxypyridine as an Organic Ligand", The 13th International Conference on Molecule-based Magnets (ICMM 2012), October 9, 2012, Orlando, USA.

\* knakabayashi@chem.s.u-tokyo.ac.jp