

論文の内容の要旨

論文題目 シアノ架橋型金属錯体における
イオン伝導性と磁気特性
(Ionic conductivity and magnetic property
of cyano-bridged metal assemblies)

氏名 中川 幸祐

1. 諸言

分子磁性体は、遷移金属イオンや有機配位子を組み合わせて合成されるため、合理的な物質設計が可能である。中でもシアノ架橋型金属錯体は、シアノ基が構造に柔軟性をもたすため、外部刺激に対して構造が崩壊することなく応答できる。このような性質を活かし、本研究室では、シアノ架橋型金属錯体に磁気特性と様々な物性が共存した系を見出してきた。

イオン伝導性、中でもプロトン伝導性は、物質中に水分子を多く含むと高くなる。水分子を多く含むシアノ架橋型金属錯体は高いプロトン伝導性の観測に適していると考えられる。著者らはこの観点から、湿度応答磁性体、 $\text{Co}[\text{Cr}(\text{CN})_6]_{2/3} \cdot 4.2\text{H}_2\text{O}$ (**CoCr**)において湿度100%で超イオン伝導性を見出し、修士論文にて示した。

本研究では、シアノ架橋型金属錯体を用いて磁性とイオン伝導性が共存する系を見出すことを目的とし、まずヘキサシアノ金属錯体において伝導性を検討した。中でもプロトン伝導性が高い磁性錯体、 $\text{V}[\text{Cr}(\text{CN})_6]_{2/3} \cdot 4.8\text{H}_2\text{O}$ (**VCr**)について磁気特性との関係を詳細に検討した。また、対象をオクタシアノ錯体へと広げ、伝導性と磁気特性について検討を行った。伝導度の検討を行ったオクタシアノ錯体のうち、 $\text{Mn}_2[\text{Nb}(\text{CN})_8](3\text{-ピリジンメタノール})_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [**MnNb(3-pyMeOH)**]および $\text{Mn}_2[\text{Nb}(\text{CN})_8](3\text{-アミノピリジン})_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [**MnNb(3-Ampy)**]において、磁気特性について分子軌道計算を用いて考察を行った。

2. ヘキサシアノ架橋型金属錯体におけるプロトン伝導性

まずヘキサシアノ錯体について伝導度(σ)の検討を行った。

試料は、 $K_3[Cr(CN)_6]$ または $K_3[Fe(CN)_6]$ の水溶液を、遷移金属イオン(V^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+})の溶解した水溶液と混合することにより粉末として得た。組成はICP-MS および標準微量元素分析法によって決定した。物性評価はXRD、SQUID、インピーダンスアナライザにより行った。

得られた試料の組成は表1に示した。磁気測定の結果から、試料は $Zn[Cr(CN)_6]_{2/3} \cdot 4.8H_2O$ 以外では磁気相転移温度(T_C)を示し強磁性体であることが示唆された。試料の伝導度 σ は、交流インピーダンス法を用いて検討を行った。湿度 100%で試料を静置した後測定を行うと、図1のようなプロットが得られた。このプロットを利用して σ を計算した結果を表1に併せて示した。XRD パターンから構造を解析すると、全ての試料は立方晶で空間群は $Fm\bar{3}m$ であった。**CoCr** の解析の結果得られた構造を図2に示す。 Co^{II} と Cr^{III} がシアノ基によって架橋され立方体の骨格を形成している。試料中に多数の水分子が存在しており、水素結合ネットワークを形成している。**CoCr** は外部の湿度に応じて試料中の水分子数が可逆的に変化する。従って、湿度 100%で見出された高い伝導性には試料中の水分子が関与していることが示唆された。このことから **CoCr** がプロトン伝導体であることがわかった(これは修士論文において示している)。つまり、 Co^{II} がルイス酸的に働いて配位水の O 原子上の孤立電子対を引きつけることでプロトンが抜けやすくなる。そのプロトンが水素結合ネットワークを介して水分子を伝えていくという機構で伝導性を示すと考えられる。このようなメカニズムは Grotthuss 機構と呼ばれる (図2)。表1に示すように、**CoCr**、**VCr** は湿度 100%で超イオン伝導性を示しており、これらは超イオン伝導性を示す磁性体であると言える。

表 1. ヘキサシアノ金属錯体の組成および伝導度

試料	伝導度 [$S\ cm^{-1}$]
$V[Cr(CN)_6]_{2/3} \cdot 4.8H_2O$	2×10^{-3}
$Mn[Cr(CN)_6]_{2/3} \cdot 4.8H_2O$	3×10^{-5}
$Fe[Cr(CN)_6]_{2/3} \cdot 4.8H_2O$	3×10^{-5}
$Co[Cr(CN)_6]_{2/3} \cdot 4.2H_2O$	1×10^{-3}
$Ni[Cr(CN)_6]_{2/3} \cdot 4.8H_2O$	2×10^{-4}
$Cu[Cr(CN)_6]_{2/3} \cdot 5.8H_2O$	1×10^{-4}
$Zn[Cr(CN)_6]_{2/3} \cdot 4.8H_2O$	9×10^{-6}
$K_{0.19}Mn[Fe(CN)_6]_{0.73} \cdot 4.2H_2O$	2×10^{-6}
$K_{0.13}Co[Fe(CN)_6]_{0.71} \cdot 5.4H_2O$	1×10^{-5}
$K_{0.16}Ni[Fe(CN)_6]_{0.72} \cdot 5.3H_2O$	2×10^{-6}
$K_{0.1}Cu[Fe(CN)_6]_{0.7} \cdot 4.6H_2O$	3×10^{-4}

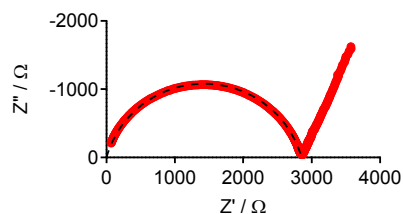


図 1. $Zn[Cr(CN)_6]_{2/3} \cdot zH_2O$ のインピーダンス測定結果

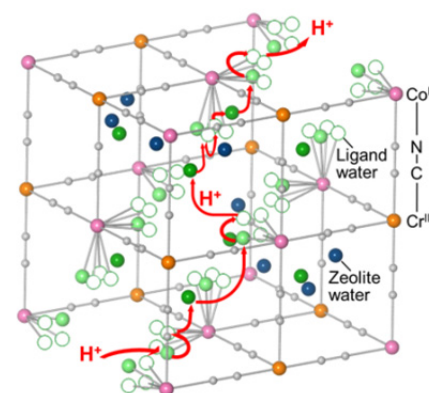


図 2. **CoCr** の構造とプロトン伝導経路の一例

3. ヘキサシアノ金属錯体におけるプロトン伝導性および磁気オーダリングとのカップリング現象

前節で示した通り **VCr** は超イオン伝導性を示した。続いて **VCr** においてプロトン伝導性と磁気特性との関わりを詳細に検討した。

試料は、前節と同じ **VCr** を用いた。物性評価はIRスペクトル、XRD、SQUID、インピーダンスアナライザにより行った。

伝導度の検討を行うためインピーダンスの温度依存性を測定した。結果を図3(a)に示す。図3(b)に示したように、 $\ln(\sigma T)$ 対 T^{-1} プロットで傾きに変化が見られた。傾きの大きさは活性化

エネルギー(E_a)に比例しており、**VCr**は途中の温度で E_a が変化する振る舞いを示したことになる。図4に磁場中冷却磁化曲線を示す。**VCr**の T_C は313 Kであった。図3(b)と図4に縦線を引いて示したが、 E_a が変化した温度と T_C は313 Kで一致していた。IRスペクトルの温度依存性を測定した結果、OH伸縮振動の波数領域での変化が313 Kで大きくなることがわかった。またXRDパターンの温度依存性から格子定数を見積もると、313 K付近で大きく変化することがわかった。これらのデータから、**VCr**は313 Kにおいて磁気秩序とイオン伝導性がカップリングする現象を示したと言える。このような現象を見出したのは、本例が初めてである。

4. オクタシアノ金属錯体におけるプロトン伝導性の検討

続いてオクタシアノ金属錯体について伝導性を検討した。

$\text{Cu}_2[\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (**CuMo**)は CuCl_2 水溶液に $\text{K}_4[\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 水溶液を加えて粉末として得た。 $[\text{Cu}(\text{cyclam})_2][\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ [**CuMo(cyclam)**] (cyclam= 1, 4, 8, 11- テトラアザシクロデカン)は CuCl_2 とcyclamをメタノール中で混合して得た粉末の水溶液に $\text{K}_4[\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 水溶液を加えることで粉末として得た。**MnNb(3-pyMeOH)**については MnCl_2 と有機配位子の混合溶液と $\text{K}_4[\text{Nb}(\text{CN})_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 水溶液を徐々に拡散させて結晶として得た。**MnNb(3-Ampy)**は MnCl_2 と有機配位子の混合溶液と $\text{K}_4[\text{Nb}(\text{CN})_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 水溶液を混合し粉末として得た。物性評価はX線単結晶構造解析、XRD、SQUID、インピーダンスアナライザにより行った。

CuMoはXRDパターンからアモルファスであることが示唆されたが、本研究室で以前3次元ネットワーク構造を持つことが推定されている。**CuMo(cyclam)**は2次元構造となっていることが以前本研究室で見出されている。

MnNb(3-pyMeOH)および**MnNb(3-Ampy)**は図5に示すように、 Mn^{II} と Nb^{IV} が交互に架橋された3次元構造となっている。水分子は全て結晶水であった。 Mn^{II} と Nb^{IV} それぞれについての最近接架橋金属イオンの数が2,4である点や Mn^{II} の配位環境は2つの錯体で同じとなっているが、 Nb^{IV} 周りの配位構造は**MnNb(3-pyMeOH)**がスクエアアンチプリズム、**MnNb(3-Ampy)**がドデカヘドロンと異なっていた。磁気測定の結果から、**CuMo**、**CuMo(cyclam)**はともに常磁性体、**MnNb(3-pyMeOH)**および**MnNb(3-Ampy)**は T_C がそれぞれ24 K、43 Kのフェリ磁性体であることがわかった。インピーダンス測定より、各試料の σ は、 10^{-8} から $10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ の間に分布していた。 σ が小さいのは、水分子が結晶水であるために遷移金属イオンのルイス酸的な働きによってプロトンが生じることがなかったため、また水素結合ネットワークが局所的に閉じてしまっていたためであると考えられる。

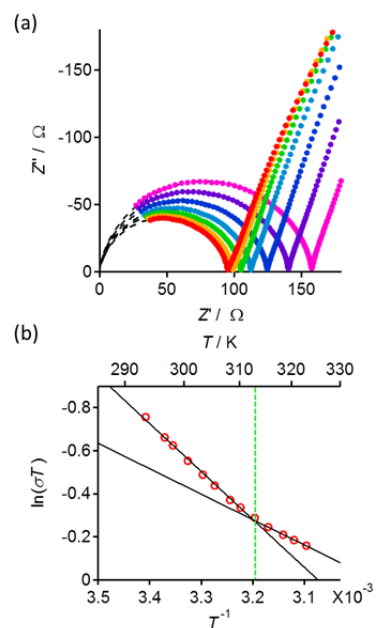


図3. **VCr**におけるインピーダンス測定温度依存性 (a) 293 K から 323 K の間で得られたプロット (b) $\ln(\sigma T)$ vs. T^{-1} プロット(縦線は活性化エネルギーが変化する温度を表す)

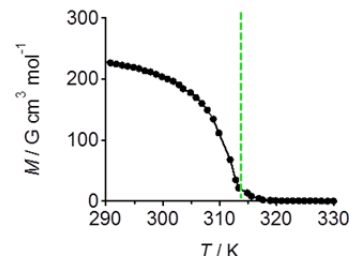


図4. **VCr** の磁化温度曲線(縦線は磁気相転移温度を表す)

5. Mn(II)-Nb(IV)オクタシアノ錯体における構造による磁気特性の違い

前節で用いた試料のうち、Mn-Nb系の2つの試料は、構造がほぼ同じであるが、 T_C が大きく異なっていた。分子軌道計算を行い、この違いを解析した。

2つの錯体の $[\text{Nb}(\text{CN})_8]$ ユニットについて、DV-X α 法により分子軌道計算を行った結果を図6に示す。配位子場によって分裂した Nb^{IV} のd軌道の準位を考慮すると、最安定軌道は**MnNb(3-pyMeOH)**が d_z^2 、**MnNb(3-Ampy)**が d_{xy} であった。 Nb^{IV} はd電子を1つ持っているので、分子軌道に寄与するのは最安定軌道となる。図6に示した分子軌道の様子にもその点が反映されている。2つの錯体で電荷密度を比較すると、架橋シアノ基のN原子上の密度が大きく異なっていた。**MnNb(3-Ampy)**のほうが大きな値を示しており、N原子と Mn^{II} の交換相互作用がより大きいと考えられる。その結果、 Nb^{IV} と Mn^{II} の間の超交換相互作用がより強くなっていると考えられる。ここで、分子磁場理論より、 T_C は以下のような式で表せる。

$$T_C = \frac{J_{\text{MnNb}}}{k_B} \sqrt{Z_{\text{MnNb}} Z_{\text{NbMn}} S_{\text{Mn}} (S_{\text{Mn}} + 1) S_{\text{Nb}} (S_{\text{Nb}} + 1)}$$

ただし、 J_{MnNb} は Mn^{II} と Nb^{IV} の間の超交換相互作用定数、 S_i は*i*イオンのスピン量子数、 Z_{ij} は*i*イオンに配位している最近接*j*イオンの数、 k_B はボルツマン定数である。2つの錯体では、 S や Z に関する値が全て等しいので、 T_C の差は超交換相互作用に起因すると示唆された。分子軌道計算の結果はこのことを支持するものとなっている。

6. 結論

シアノ架橋型金属錯体を用いて、強磁性とイオン伝導性が共存する系を見出し、詳細な検討を行った。ヘキサシアノ金属錯体では、**VCr**のような超イオン伝導性を示す錯体を見出し、磁気秩序とイオン伝導性のカップリング現象を初めて観測した。また、オクタシアノ金属錯体では、高い伝導性を示す錯体は見出されなかったものの、磁気特性と構造の関係について分子軌道計算を用いて検討した。このようにシアノ架橋型金属錯体がイオン伝導性を示す磁性体の有力な候補になることが示された。

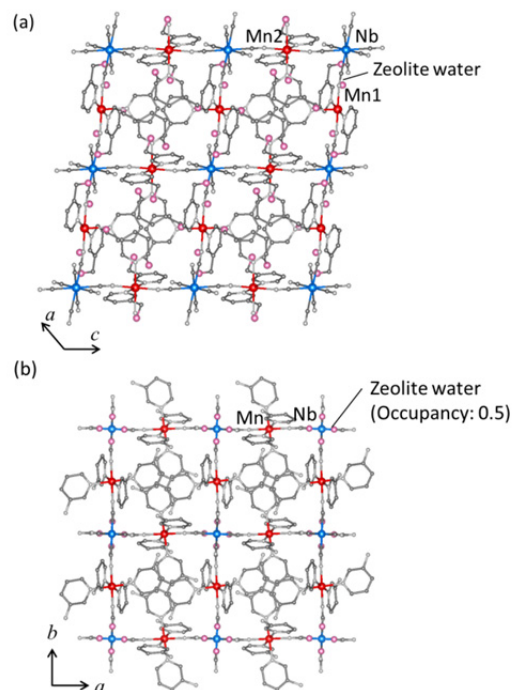


図5. (a) *b*軸から見た**MnNb(3-pyMeOH)**の構造 (b) *c*軸から見た**MnNb(3-Ampy)**の構造

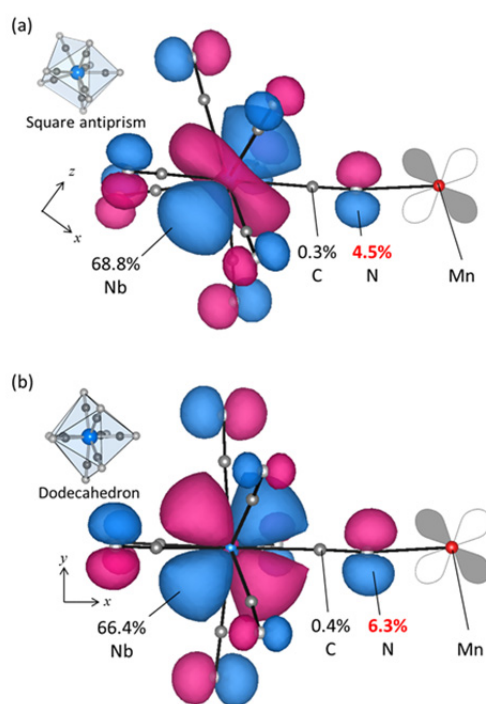


図6. DV-X α 法を用いた $[\text{Nb}(\text{CN})_8]$ の分子軌道計算結果 (a) **MnNb(3-pyMeOH)** (b) **MnNb(3-Ampy)**