

ヨウ化銅クラスターを骨格に含む新規混合金属 一次元配位高分子の合成と結晶構造

谷嶋晃樹¹・安間晴穂¹・大久保貴志^{1*}
前川雅彦²・黒田孝義¹

Synthesis and Crystal Structures of New Mixed-Metal 1-D Coordination Polymers including a Copper-Iodide Cluster Unit

Koki TANISHIMA,¹ Haruho ANMA,¹ Takashi OKUBO,^{1}
Masahiko MAEKAWA,² and Takayoshi KURODA-SOWA¹*

¹ *School of Science and Engineering, and ²Research Institute for
Science and Technology, Kindai University, 3-4-1 Kowakae,
Higashi-Osaka-shi, Osaka 577-8502, Japan
E-mail address: okubo_t@chem.kindai.ac.jp*

(Received, January 24, 2017)

Abstract

Novel mixed-metal Cu(I)-Ni(II) coordination polymers having an infinite one-dimensional (1D) structure, $\{[\text{Cu}^{\text{I}}_5\text{Ni}^{\text{II}}\text{I}_5(\text{Pip-dtc})_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{CN})]\cdot\text{CHCl}_3\}_n$ (**1**) and $\{[\text{Cu}^{\text{I}}_5\text{Cu}^{\text{II}}\text{I}_5(\text{Hm-dtc})_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{CN})]\cdot\text{CHCl}_3\}_n$ (**2**) (Pip-dtc⁻ = piperidine dithiocarbamate and Hm-dtc⁻ = hexamethylene dithiocarbamate), have been prepared and structurally characterized *via* X-ray diffraction. These complexes comprised a mononuclear Ni(II) unit, Cu^{II}L₂, and a pentanuclear Cu(I) cluster unit, Cu^I₅I₅(C₂H₅CN)₂. The energy states of these coordination polymers were investigated *via* photoelectron spectroscopy and diffuse reflectance spectroscopy, which indicated the formation of the narrow bands based on the weak orbital's overlap between the mononuclear Ni(II) unit and the pentanuclear Cu(I) cluster unit.

Keywords: mixed-metal coordination polymer, crystal structure, dithiocarbamate ligand, pentanuclear Cu(I) cluster, absorption spectra, photoelectron spectroscopy

1. 緒言

配位高分子は金属イオンとそれを架橋する有機分子からなる無機有機複合材料であり、従来の単核錯体では実現し得ない多様な高次骨格構造の形成と特異な物性や機能性の発現が期待できる^[1]。例えば、多孔性配位高分子と呼ばれる細孔構造を有する配位高分子においては気体分子の吸蔵機能や分子ふるい^[2]、あるいは触媒^[3]など、その特異なフレームワーク構造を利用したユニークな機能を発現する化合物が近年多数報告されている。また、最近では配位高分子の薄膜化の試みや電子デバイスへの応用を目指した研究も行われており、配位高分子の研究はますます盛んになっている。しかしながら、その構造は非常に複雑であることが多く、その電子状態や物性、機能性を議論するためには単結晶X線構造解析による結晶構造の決定が必要不可欠である。

本研究室ではこれまでジチオカルバミン酸という含硫黄配位子を用いて一連の配位高分子を合成し、その電子状態や物性の解明に取り組んできた^[4]。また太陽電池などの光電子デバイスへの応用を目指した研究も行っている。具体的には、ジチオカルバミン酸を配位子とした銅(II)錯体を種々のハロゲン化銅と反応させることで一次元鎖構造、二次元シート構造、三次元構造など多様な集積構造を有する配位高分子が生成することを見いだしている。また、以上の方法により合成した多くの配位高分子が半導体特性を示すことを見いだしている。これは単核ユニットであるジチオカルバミン酸銅(II)錯体のHOMOと臭化銅(I)もしくはヨウ化銅(I)のHOMOのエネルギーレベルが近接しているためであり、そのため集積構造を形成した際、軌道の重なりによる狭バンドを形成する。今後、電界効果トランジスタ(FET)や薄膜太陽電池などの光電子デバイスへの応用を行っていくうえで、結晶構造と電子状態および伝導性などの物性ととの相関を明らかにしていくことは重要であると考えている。今回、ジチオカルバミン酸ニッケル(II)錯体とヨウ化銅(I)を反応させることでジチオカルバミン酸単核ニッケル(II)ユニッ

トをヨウ化銅(I)クラスターが架橋した一次元配位高分子 $\{[\text{Cu}^{\text{I}}_5\text{Ni}^{\text{II}}\text{I}_5(\text{Pip-dtc})_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{CN})]\cdot\text{CHCl}_3\}_n$ (1) および $\{[\text{Cu}^{\text{I}}_5\text{Cu}^{\text{II}}\text{I}_5(\text{Hm-dtc})_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{CN})]\cdot\text{CHCl}_3\}_n$ (2) (Pip-dtc⁻ = piperidine dithiocarbamate and Hm-dtc⁻ = hexamethylene dithiocarbamate)を新たに合成し、単結晶X線構造解析を行ったので、その結晶構造および電子状態に関して報告する。

2. 実験

2.1. 試薬

メタノール、アセトン、クロロホルム、ヘキサンはナカライテスク株式会社の一級試薬をそのまま使用した。ピペリジンおよびヘキサメチレンイミンは東京化成工業株式会社のものをそのまま使用した。二硫化炭素は和光純薬工業株式会社の特級試薬をそのまま使用した。水酸化カリウム、硝酸ニッケル(II)六水和物は和光純薬工業株式会社の特級試薬をそのまま使用した。臭化銅(II)は和光純薬工業株式会社のものをそのまま使用した。

2.2. 単核錯体 $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{Pip-dtc})_2]$ および $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{Hm-dtc})_2]$ の合成

メタノール 200 ml に水酸化カリウム 20 mmol を溶解させ、ピペリジンもしくはヘキサメチレンイミン 20 mmol、二硫化炭素 20 mmol を順に加え反応させた。次に、メタノール 100 ml に硝酸ニッケル六水和物 10 mmol を溶かした溶液を加え、5 分間攪拌し反応させた。得られた沈殿物を吸引ろ過により集め、少量のメタノールで洗浄した後、クロロホルム 200 ml に溶かしてろ過を行った。そのろ液に 100 ml のメタノールを加えて約 100 ml に減圧濃縮した後、更にメタノール 200 ml を加え、約 100 ml に減圧濃縮した後、得られた微結晶を吸引ろ過により集め、メタノールで洗浄し乾燥させることで単核錯体 $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{Pip-dtc})_2]$ と $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{Hm-dtc})_2]$ をそれぞれ得た。

2.3. 配位高分子 $\{[\text{Cu}^{\text{I}}_5\text{Ni}^{\text{II}}\text{I}_5(\text{Pip-dtc})_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{CN})]\cdot\text{CHCl}_3\}_n$ の合成

0.1 mmol のピペリジンジチオカルバミン酸ニッケル錯体 $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{Pip-dtc})_2]$ を溶解した 20 mL クロロホルム溶液と、0.6 mmol のヨウ化銅を溶解したプロピオニトリル (12 mL) /アセトニトリル (8 mL) 混合溶液を反応させて後、室温で 2 時間静置

させることによって橙色針状結晶を得た。yield: 26.9 mg, 13.4%. Anal. Calc. for $C_{16}H_{26}Cl_3Cu_5I_5N_3S_4$: C, 13.28; H, 1.81; N, 2.90. Found: C, 12.86; H, 2.02; N, 2.76.

2. 4. 配位高分子 $\{[Cu^I_5Cu^{II}I_5(Hm-dtc)_2(C_2H_5CN)] \cdot CHCl_3\}_n$ の合成

0.1 mmol のヘキサメチレンジチオカルバミン酸ニッケル錯体 $[Ni^{II}(Hm-dtc)_2]$ を溶解した 20 mL クロロホルム溶液と、0.6 mmol のヨウ化銅を溶解したプロピオニトリル (12 mL) / アセトニトリル (8 mL) 混合溶液を反応させて後、室温で 2 時間静置させることによって橙色針状結晶を得た。yield: 52.2 mg, 35.4%. Anal. Calc. for $C_{18}H_{30}Cl_3Cu_5I_5N_3S_4$: C, 14.65; H, 2.05; N, 2.85. Found: C, 14.25; H, 2.19; N, 2.73.

2. 5. 測定

元素分析は MICRO CORDER JM10 を用いて測定した。UV-vis-NIR 拡散反射スペクトル測定は HITACHI/U-4100 形分光光度計を用いて行った。光電子分光測定は理研計器 AC-2 (北陸先端科学技術大学院大学におけるナノテクノロジープラットフォーム事業の共同設備を利用) を用いて行った。

2. 6. 単結晶 X 構造解析

単結晶 X 線構造解析の格子定数および反射強度の測定は、Rigaku/MSC Mercury CCD で、光源にグラファイモノクロメータで Mo-K α 線 ($\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$) を用いて行った。構造解析および精密化に関する計算は、SHELXL-97 を用いて構造解析プログラム CrystalStructure により行った。

Crystal data of $\{[Cu^I_5Ni^{II}I_5(Pip-dtc)_2(C_2H_5CN)] \cdot CHCl_3\}_n$: Formula $C_{16}H_{26}Cl_3Cu_5I_5N_3NiS_4$, Formula weight 1505.95, Monoclinic P_{21}/m (#11), $a = 11.663(7)$, $b = 13.272(8)$, $c = 12.646(8) \text{ \AA}$, $\beta = 112.766(7)$, $V = 1805.0(18) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $D_{calc} = 2.771 \text{ g/cm}^3$, $F(000) = 1392.00$, $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 81.51 \text{ cm}^{-1}$, $T = 120 \text{ K}$, $R = 0.0858$ (all reflections), $R_1 = 0.0609$ ($I > 2.00s(I)$), $wR_2 = 0.1487$.

Crystal data of $\{[Cu^I_5Ni^{II}I_5(Hm-dtc)_2(C_2H_5CN)] \cdot CHCl_3\}_n$: Formula $C_{18}H_{30}Cl_3Cu_5I_5N_3NiS_4$, Formula weight 1534.01, Monoclinic P_{21}/m (#11), $a = 11.8138(11)$, $b = 13.7905(8)$, $c = 12.4709(15) \text{ \AA}$, $\beta = 113.271(5)$, $V = 1866.5(3) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $D_{calc} = 2.729 \text{ g/cm}^3$, $F(000) = 1424.00$, $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 78.848 \text{ cm}^{-1}$, $T = 120 \text{ K}$, $R = 0.0493$ (all

reflections), $R_1 = 0.0381$ ($I > 2.00s(I)$), $wR_2 = 0.0846$.

3. 結果および考察

3. 1. $\{[Cu^I_5Ni^{II}I_5(Pip-dtc)_2(EtCN)] \cdot CHCl_3\}_n$ (1) および $\{[Cu^I_5Ni^{II}I_5(Hm-dtc)_2(EtCN)] \cdot CHCl_3\}_n$ (2) の結晶構造

今回合成した配位高分子は著者らによって以前報告した混合原子価 Cu(I)-Cu(II) 配位高分子^[2e]と同形の集積構造を有する一次元鎖状配位高分子である。

Fig. 1 に a 軸方向 (a) および c 軸方向 (b) から見た配位高分子 1 の一次元鎖構造をそれぞれ示す。 b 軸に沿って単核ユニット $[Ni^{II}(Pip-dtc)_2]$ が 5 核 Cu(I) クラスタユニット $[Cu^I_5(C_2H_3CN)]$ で架橋された一次元鎖を形成している。単核ユニットのニッケルイオンは平面構造を有しており、Ni(II)-S の平均結合距離は $2.217(3) \text{ \AA}$ である。これは同形の混合原子価 Cu(I)-Cu(II) 配位高分子の Cu(II)-S の平均結合距離 $2.311(3) \text{ \AA}$ に比べて小さい。アキシャル位にあるヨウ素イオンとの距離 Ni...I は 3.355 \AA であり Ni と I のファンデルワールス半径の和 3.61 \AA より短い。このことから 5 核クラスタユニットのヨウ素はニッケルイオンと弱く相互作用していることがわかる。

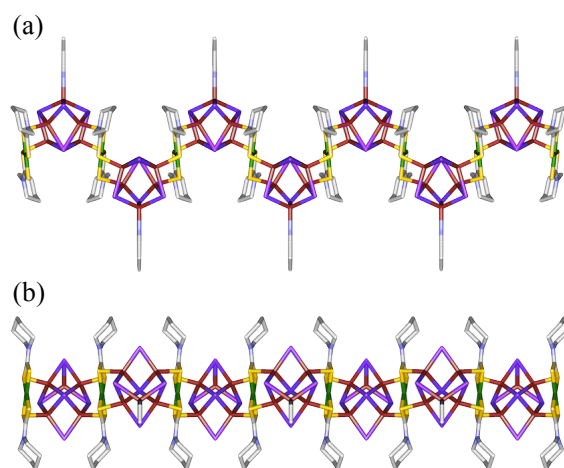


Fig. 1. An infinite chain structure of **1** formed by assembly of mononuclear Ni(II) unit with dithiocarbamate ligands and Cu(I)-I cluster units: Ni, green; Cu, red-brown; Br, orange; S, yellow; C, white; and N, blue. Hydrogen atoms and a crystal solvent $CHCl_3$ are omitted for clarity.

単核ユニット $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{Pip-dtc})_2]$ を架橋している5核 $\text{Cu}(\text{I})$ クラスターユニット $[\text{Cu}^{\text{I}}_5(\text{C}_2\text{H}_3\text{CN})]$ の銅イオンはすべて一価であり4配位テトラヘドラル構造を有している。 $\text{Cu}(\text{1})$ および $\text{Cu}(\text{2})$ は単核ユニット $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{Pip-dtc})_2]$ の硫黄原子に結合している。一方、 $\text{Cu}(\text{3})$ には溶媒として用いたプロピオニトリルのN原子が配位している。 $\text{Cu}(\text{1})\cdots\text{Cu}(\text{2})$ および $\text{Cu}(\text{1})\cdots\text{Cu}(\text{3})$ の銅イオン間距離は2.788 Åおよび2.692 Åでありファンデルワールス半径の和である2.8 Åより僅かに小さく銅一価のイオン間に相互作用が存在する。Fig. 2は*a*軸方向から見たパッキング構造である。一次元シート間に特別強い相互作用は確認できないが図の様にジグザグ構造をした一次元鎖が並び二次元シートを形成している。

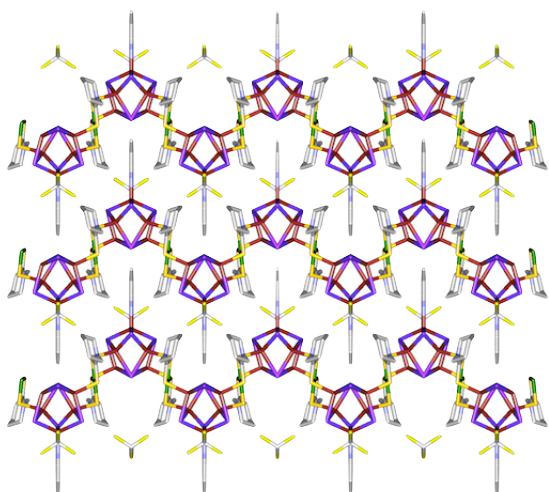


Fig.2. Packing diagram of **1** viewed along *a*-axis. Hydrogen atoms are omitted for clarity.

配位高分子**2**は上記の配位高分子**1**と同形の一次元鎖構造を有している (Fig. 3)。ただし、単核ユニット $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{Hm-dtc})_2]$ における $\text{Ni}(\text{II})\text{-S}$ の平均結合距離は2.2122(16) Åであり、配位高分子**1**に比べて僅かに大きい。同様に、アキシャル位にあるヨウ素イオンとの距離 $\text{Ni}\cdots\text{I}$ は3.472 Åであり配位高分子**1**に比べて大きい。更に、一次元鎖に沿った最近接 $\text{Ni}\cdots\text{Ni}$ 距離は配位高分子**1**が6.636 Å、配位高分子**2**が6.895 Åであり、このことから環状アルキル鎖の長いジチオカルバミン酸配位子を有する配位高分子**2**の方が配位高分子**1**に比べ一次元鎖が伸張していることがわかる。

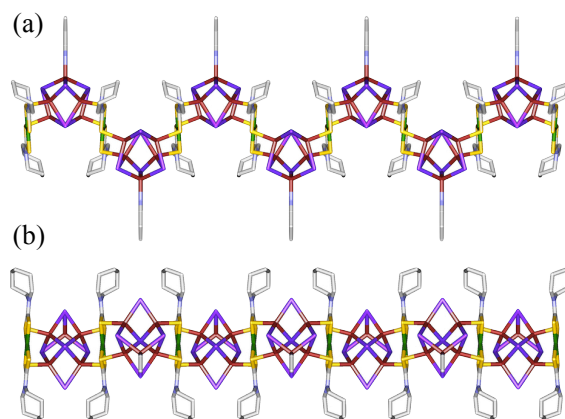


Fig. 3. An infinite chain structure of **2** formed by assembly of mononuclear $\text{Ni}(\text{II})$ unit with dithiocarbamate ligands and $\text{Cu}(\text{I})\text{-I}$ cluster units: Ni, green; Cu, red-brown; Br, orange; S, yellow; C, white; and N, blue. Hydrogen atoms and a crystal solvent CHCl_3 are omitted for clarity.

3. 2. $\{[\text{Cu}^{\text{I}}_5\text{Ni}^{\text{II}}(\text{Pip-dtc})_2(\text{EtCN})] \cdot \text{CHCl}_3\}_n$ (**1**)および $\{[\text{Cu}^{\text{I}}_5\text{Ni}^{\text{II}}(\text{Hm-dtc})_2(\text{EtCN})] \cdot \text{CHCl}_3\}_n$ (**2**)の電子状態

配位高分子**1**および**2**のHOMOのエネルギー準位を決定するために光電子分光測定を行った。光電子分光測定では波長を変えながらサンプルに紫外線照射を行い、サンプル表面から放出された光電子を検出することで、その仕事関数 (HOMOのエネルギー準位)を見積もることができる。Fig. 4において低エネルギー側の光電子放出前の近似直線と高エネルギー側の光電子放出後の近似直線との交点からHOMOのエネルギー準位が求められる。配位高分子**1**と配位高分子**2**のそれぞれのHOMOは-5.26 eVおよび-5.24 eVであり、ほとんど同程度の値を示した。これは、以前報告した混合原子価配位高分子 $\{[\text{Cu}^{\text{I}}_5\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Pip-dtc})_2(\text{EtCN})]$

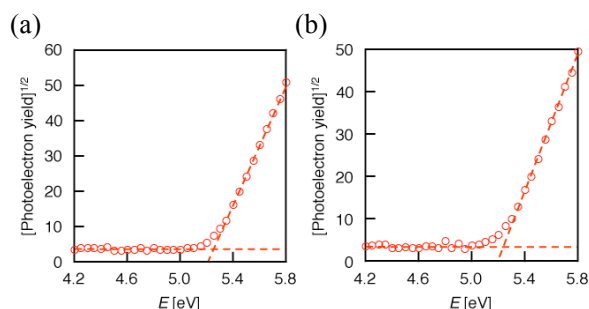


Fig. 4. Photoemission yield curves of the coordination polymers **1** (a) and **2** (b) under atmospheric conditions.

•CHCl₃]_n (3) および {[Cu^I₅Cu^{II}₁(Hm-dtc)₂(EtCN)]•CHCl₃]_n (4)ともほぼ一致している(それぞれ-5.21 eVおよび-5.27 eV)。

配位高分子1および2に関して、その電子状態を明らかにするために、粉末試料の拡散反射スペクトルを測定した。拡散反射スペクトルの測定は粉末試料をMgOと混ぜ合わせ専用のホルダーに乗せ、積分球を用いて行った。得られた絶対反射率 R からKubelka-Munk式 $f(R) = (1-R)^2/2R$ より $f(R)$ を算出し^[5]、波長に対してプロットしたのがFig. 4(a)である。単核ニッケル(II)錯体はほぼ同じスペクトルを示した。630 nmおよび480 nm付近にニッケル二価錯体のd-d遷移に起因する小さな吸収が観測される。更に短波長側にはジチオカルバミン酸配位子からニッケル(II)への電荷移動に起因するLMCT遷移が観測される。一方、配位高分子1および2でも680 nm付近にd-d遷移に起因する吸収が観測されるが、単核錯体に比べ長波長シフトしている。また、短波長側のd-d遷移は長波長シフトしたLMCT遷移と重なっており、ショルダーとして観測されている。以上のことから、今回新たに合成した混合金属配位高分子のHOMOはニッケル金属中心に局在していることが推察できる。実際これら配位高分子は絶縁体であり、これまでの混合原子価配位高分子の様にインピーダンス分光測定による電気伝導度の評価はできなかった。

Fig. 4(b)は横軸をエネルギー E 、縦軸を $[f(R) \cdot E]^{1/2}$ に変換した図である。低エネルギー側の吸収の近似直線の切片からバンドギャップ(HOMO-LUMOギャップ)を算出することができる^[6]。いずれの配位高分子においても吸収端は単核錯体に比べて低エネルギーシフトしており、上記の方法により算出したバンドギャップは配位高分子1で1.40 eV、配位高分子2で1.48 eVである。これらの値は混合原子価配位高分子3 (1.11 eV) および4 (1.14 eV) よりも大きく、このことから混合原子価銅錯体に比べ軌道の重なりが小さいことが明らかになった。また、光電子分光から見積もったHOMO準位およびバンドギャップから算出したLUMO準位は配位高分子1で-3.86 eV、配位高分子2で-3.76 eVであった。

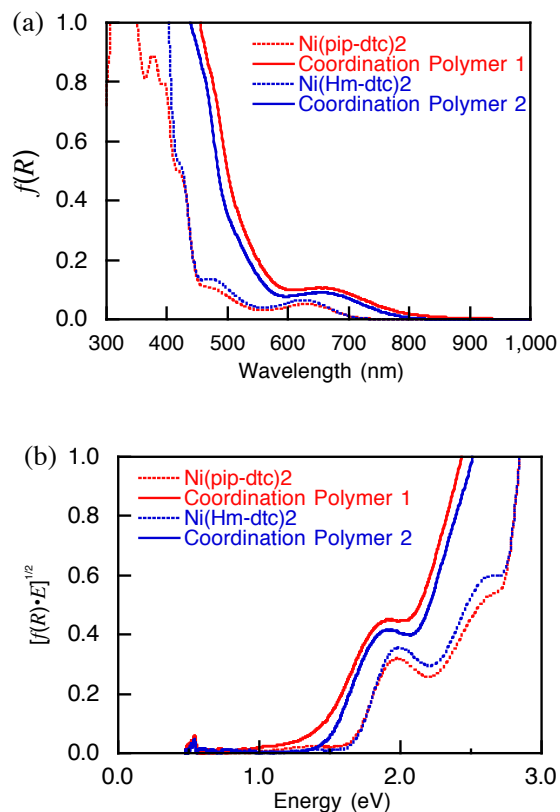


Fig. 5. (a) Diffuse-reflection UV-Vis-NIR absorption spectra of mononuclear complex Cu(*i*Pr-pip-dtc)₂ and coordination polymer 1 (0.01 mmol) after doping in MgO powder (80 mg). Reflectance spectra were obtained via Kubelka–Munk analysis. (b) Plots of the modified Kubelka–Munk function versus the energy of the exciting light.

3. 3. {[Cu^I₅Ni^{II}₁(Pip-dtc)₂(EtCN)]•CHCl₃]_n (1) および {[Cu^I₅Ni^{II}₁(Hm-dtc)₂(EtCN)]•CHCl₃]_n (2)の熱的安定性

最後に、今回の配位高分子の熱的安定性を明らかにするためにTG-DTA測定を行った。その測定結果をFig. 6に示す。室温から500 °Cまで3 °C/min. で昇温したところ、配位高分子1では121.9 °Cから169.8 °C間で10.94%の重量減少が、配位高分子2では106.9 °Cから177.0 °C間で10.88%の重量減少が観測された。これらの値はクロロホルム1分子とプロピオニトリル1分子の重量11.58%に近い。よって、配位高分子1および配位高分子2に結晶溶媒として取り込まれているクロロホルムは比較的高温まで配位高分子骨格内で安定に存在することが明らかになった。

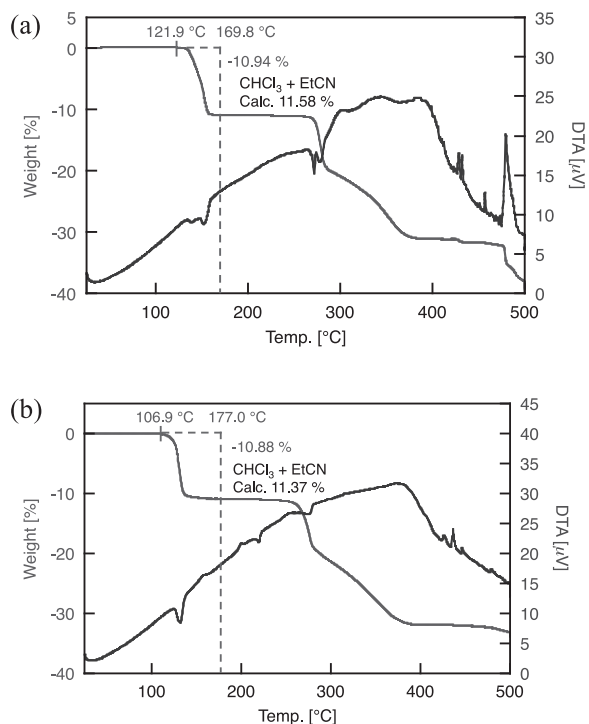


Fig. 6. TG-DTA curves of complexes **1** (a) and **2** (b), measured under N₂ atmosphere.

謝辞

この研究は文部科学省科学研究費補助金基盤研究(c) (No. 25410077)を用いて一部行ないました。光電子分光スペクトルの測定に関してはナノテクノロジープラットフォーム事業を利用し、北陸先端科学技術大学院大学の村上達也博士および木村一郎博士に測定して頂きました。

参考文献

- [1] 北川 進, 講談社, 集積型金属錯体, 2001.
- [2] a) S. Kitagawa, R. Kitaura, S.-I. Noro, *Angew. Chem.*, **2004**, *43*, 2334; b) S.-I. Noro, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2010**, *12*, 2519; c) O.M. Yaghi, M. O’Keeffe, N.W. Ockwig, H.K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim, *Nature*, **2003**, *423*, 705.
- [3] a) S.-H. Cho, B. Ma, S.T. Nguyen, J.T. Hupp, T.E. Albrecht-Schmitt, *Chem. Commun.*, **2006**, 2563; b) D. Farrusseng, S. Aguado, C. Pinel, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2009, *48*, 7502; c) T. Uemura, R. Kitaura, Y. Ohta, M. Nagaoka, S. Kitagawa, *Angew.*

- Chem., Int. Ed.*, 2006, *45*, 4112; d) R.-Q. Zou, H. Sakurai, Q. Xu, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2006**, *45*, 2542.
- [4] a) T. Okubo, N. Tanaka, K. H. Kim, H. Yone, M. Maekawa, T. Kuroda-Sowa, *Inorg. Chem.*, **2010**, *49*, 3700-3702; b) T. Okubo, N. Tanaka, K. H. Kim, H. Anma, S. Seki, A. Saeki, M. Maekawa, T. Kuroda-Sowa, *Dalton Trans.*, **2011**, *40*, 2218-2224; c) T. Okubo, H. Anma, N. Tanaka, K. Himoto, S. Seki, A. Saeki, M. Maekawa T. Kuroda-Sowa, *Chem. Commun.*, **2013**, *49*, 4316-4318; d) N. Tanaka, T. Okubo, H. Anma, K. H. Kim, Y. Inuzuka, M. Maekawa, T. Kuroda-Sowa, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2013**, 3384-3391; e) T. Okubo, H. Anma, Y. Nakahashi, M. Maekawa, T. Kuroda-Sowa, *Polyhedron*, **2014**, *69*, 103-109; f) K. Nakatani, K. Himoto, Y. Kono, Y. Nakahashi, H. Anma, T. Okubo, M. Maekawa, T. Kuroda-Sowa, *Crystals*, **2015**, *5*, 215-225.
- [5] P. Kubelka, *J. Opt. Soc. Am.*, **1948**, *38*, 448.
- [6] S. Sakthivel, H. Kisch, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **2003**, *42*, 4908.