

4A16 シアノ架橋フェリ磁性体のゲスト誘起結晶—結晶構造転移による磁性および磁気光学特性変換

(京大院工) ○兼子 和佳子, 大場 正昭, 北川 進

【序論】 シアノ架橋磁性体は、その柔軟な架橋構造による物理的または化学的な外場への応答が期待される。我々はこれまでに、 $[M_A^{II}(L)_n]^{2+}$ ($M_A = \text{Mn, Co, Ni}$; $L = \text{diamine, triamine}$ 誘導体; $n = 1, 2$) と $[M_B^{III}(\text{CN})_6]^{3-}$ ($M_B = \text{Cr, Mn, Fe, Co}$) からなるシアノ架橋 1–3 次元配位高分子の合成、構造と磁気及び磁気光学特性について系統的に研究してきた。^[1,2] 昨年の分子構造討論会 (講演番 3D07) では、二次元フェリ磁性体 $[\text{Mn}^{II}(\text{HL})(\text{H}_2\text{O})][\text{Cr}^{III}(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($L = N,N\text{-dimethylethylenediamine}$ (NNdmen) (**1**); $N,N,N'\text{-trimethylethylenediamine}$ (trimen) (**2**)) の脱水に伴う構造と磁気挙動の変化を報告した。本講演では、ゲスト誘起結晶—結晶構造変化の直接観察により、三次元構造を有する脱水相 $[\text{Mn}^{II}(\text{HL})][\text{Cr}^{III}(\text{CN})_6]$ (**1a, 2a**) 及び、二次元構造を回復した吸湿相 $[\text{Mn}^{II}(\text{HL})(\text{H}_2\text{O})][\text{Cr}^{III}(\text{CN})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**1b, 2b**) の構造を決定し、これらの構造変換に伴う可逆的な磁気及び磁気光学特性変換について報告する。また両化合物の比較から、配位子の嵩張りの僅かな差異に基づくゲスト吸着挙動のサイズ選択性についても考察した。

【合成】 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、NNdmen または trimen 及び $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]$ の水溶液をアルゴン雰囲気下で混合・静置することで、**1** または **2** をそれぞれ黄緑色板状結晶として得た。

【結果と考察】 X 線単結晶構造解析から、**1** 及び **2** はほぼ同一構造であり、 $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ の面内の 4 つの CN 基が隣接する Mn^{II} の面内に配位して、Cr–CN–Mn 結合が ab 平面に広がる二次元シートの形成を確認した (図 1)。 Mn^{II} の軸位には、プロトン化した補助配位子 HL と水分子が配位し、シート間には格子水が存在し、隣接シート同士は、配位水、格子水及び非配位のシアノ基間の水素結合を介して c 軸方向に積層していた。

1 及び **2** の単結晶を、TG 及び XRPD で脱水が確認された 343 K 付近まで穏やかに加熱することで、結晶性の脱水相 **1a** (**2a**) を得た。構造解析より **1a, 2a** とともに、脱水によって

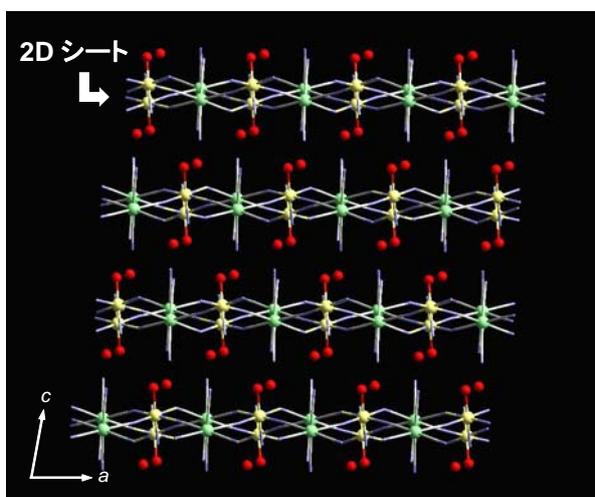


図 1 **1** の二次元ネットワーク構造

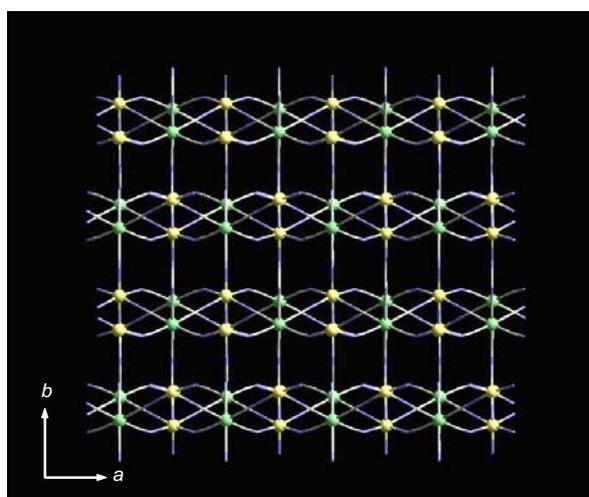


図 2 **1a** の三次元ネットワーク構造

(Mn(黄色), Cr(緑), C(白), N(青), O(赤), NNdmen は省略)

生じた Mn^{II} 軸位の空きサイトに対し、隣接シート上の非配位の CN 基が直接結合することで、pillared-layer 型の三次元構造を形成しており、脱水処理により大きく構造変化することが確認された (図 2)。さらに測定後の結晶を大気中に約 1 週間放置すると、吸湿相 **1b** (**2b**) が得られ、これらの構造が合成直後の初期相 **1** (**2**) と同一であることを確認した。この構造変化は TG 及び XRPD の結果と合致し、大きな体積変化 (約 20 % (v/v)) にもかかわらず、高い単結晶性を維持して可逆的に進行した。

初期相 **1, 2** は、CN 基を介した $\text{Mn}^{\text{II}}\text{-Cr}^{\text{III}}$ 間の反強磁性的相互作用により、共に $T_c = 35\text{ K}$ でフェリ磁性体への磁気相転移を示した。また脱水による $2\text{D} \rightarrow 3\text{D}$ の構造変化により架橋基を介した磁氣的相互作用も $2\text{D} \rightarrow 3\text{D}$ へと変化し、脱水相の T_c は共に 60 K に上昇した。ゲスト吸脱着による T_c の変化は可逆的であり、吸湿相の磁気挙動が初期相とほぼ同様であるため、構造変化に伴う欠陥の生成や磁気構造の乱れは非常に少ないと考えられる。

1a, 2a を用いた室温における溶媒吸着測定では、どちらも低相対圧付近での速やかな水の吸着とヒステリシス挙動が見られた (図 3, 4)。これは **1a** \rightarrow **1b** (**2a** \rightarrow **2b**) の構造変化を伴うためであり、水の飽和吸着量は初期相の TG から求めた水の吸着量と一致した。**1a** の MeOH 吸着では、水よりもサイズが大きいため高い導入圧を必要とし、相対圧 0.6 付近から急激に吸着が進行して大きな吸着ヒステリシスを示した。この結果は、MeOH を用いた場合でも、水と同様の構造変化が誘起されることを示唆している。一方 **2a** は MeOH を吸着しなかったことから、**1a** の NNdmen に比べて僅かに嵩高い trimen により骨格内の空隙が狭まった結果、サイズ選択性が発現したと考えられる。

さらに **1, 2** の磁気円二色性 (MCD) スペクトルを測定したところ、どちらも T_c 以下での内部磁場の増加と同期した急激な楕円率の上昇を示した。脱水によるスペクトルの変化は、 $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ の Cr-CN 間の LMCT 遷移に帰属させる波長領域で顕著に現れ、構造変化に伴うローカルな Cr^{III} 周りの配位環境変化を反映した。現在詳細を検討中である。

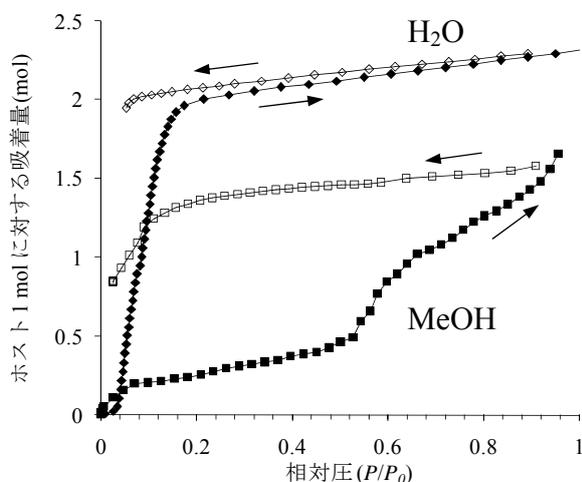


図 3. **1a** の吸着等温線 (298 K)

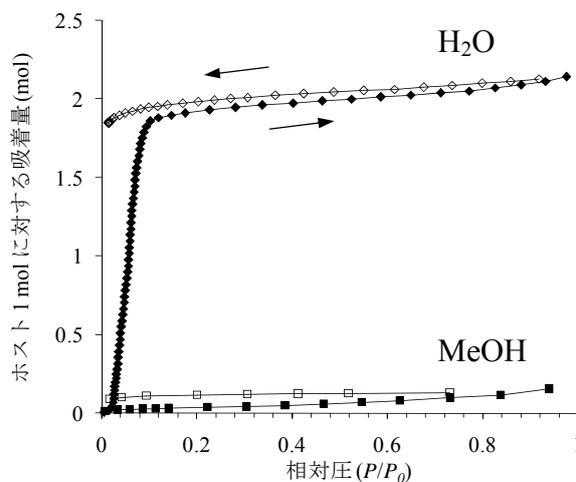


図 4. **2a** の吸着等温線 (298 K)

[1] e.g. M. Ohba, H. Ōkawa, *Coord. Chem. Rev.*, **2000**, *198*, 313.

[2] W. Kaneko, M. Ohba, S. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 248.