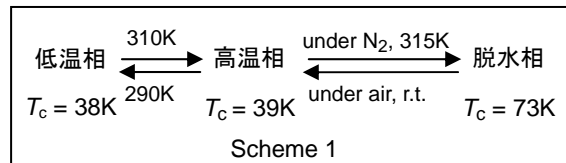


キラル磁性体 green needle の圧力による構造変化

(首都大院理工¹, 九工大工², 広大院理³) ○笹森幸太¹, 兒玉健¹, 菊地耕一¹, 美藤正樹², 本田博文³, 井上克也³

【序論】キラル分子磁性体 $[\text{Mn}(R)\text{-pnH}(\text{H}_2\text{O})][\text{Cr}(\text{CN})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (R -pn; (R)-1,2-diaminopropane), 通称 green needle (GN)[1]では, 温度を上げると構造相転移や脱水などに伴い, 構造が大きく変化するとともに, 磁性も大きく変化することが知られている (Scheme 1).

最近, この GN に圧力を加えることで磁性が大きく変化し, しかも圧力を抜いても元に戻らないことが見出された. 圧力を加えることにより結晶構造が大きく変化し, 常圧に戻した後も元の構造には戻らないことが, 粉末 X 線回折パターンから示唆された. そこで, GN に高圧をかけて構造を変化させた後, 圧力を常圧に戻して, 加圧した結晶の結晶構造解析を行ったところ, これまでに観測されていない GN の新たな結晶構造 (加圧相) を見出したので, 本講演で報告する.



【実験】加圧にはダイヤモンドアンビルセルを用い, ダフニーオイルを圧力媒体とした. 圧力は Ruby 蛍光法でモニターし, 25kbar 以上まで加圧した. X 線回折測定は Bruker 製 CCD4 軸回折装置で行った. また, N_2 雰囲気下における構造の温度変化測定も行った.

【結果・考察】加圧相の結晶データを Table 1 に示す. GN の他相とは異なり, 空間群は $P22_12_1$ に属している. Fig. 1 に GN の低温相と加圧相の c 軸投影図を示す (図では Mn^{2+} に配位している O, pn と一部の CN を除いた). 加圧相でも, Mn^{2+} , Cr^{3+} による ab 面内の 2 次元シート構造は保たれているが, c 軸方向へはシートがずれて積層していた. 溶媒の H_2O 分子に注目すると, a 軸方向の 2 回らせん軸が H_2O 分子の移動とともに消失し, 新たに加圧相では 2 回軸が生じていることがわかる.

Table 1 加圧相の結晶データ

$\text{C}_9\text{H}_{15}\text{CrMnN}_8\text{O}_2$	
orthorhombic, $P22_12_1$	
$a / \text{\AA}$	7.7098(13)
$b / \text{\AA}$	14.552(2)
$c / \text{\AA}$	14.833(2)
$V / \text{\AA}^3$	1664.2(5)
R	0.0273
wR	0.0873

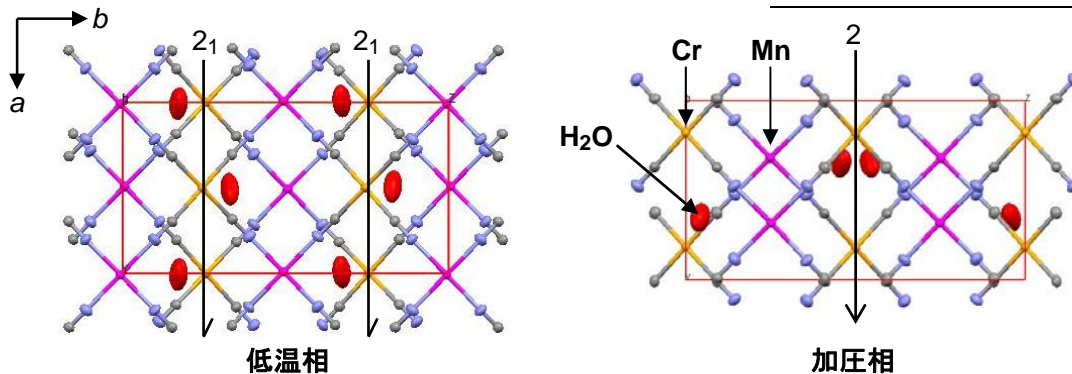
Fig. 1 低温相, 加圧相の c 軸投影図

Fig. 2にpnのまわりの構造を示す。低温相では、Mn²⁺には不斉炭素に近い側のNで配位しているが、高温相では分子軸に垂直な方向を軸として回転し、不斉炭素に遠い側のNで配位することがわかっている。加圧相では一部のpnが分子軸を軸として回転し、配位するNは低温相と同じであるが、pnの相対配置が異なる構造をとる。

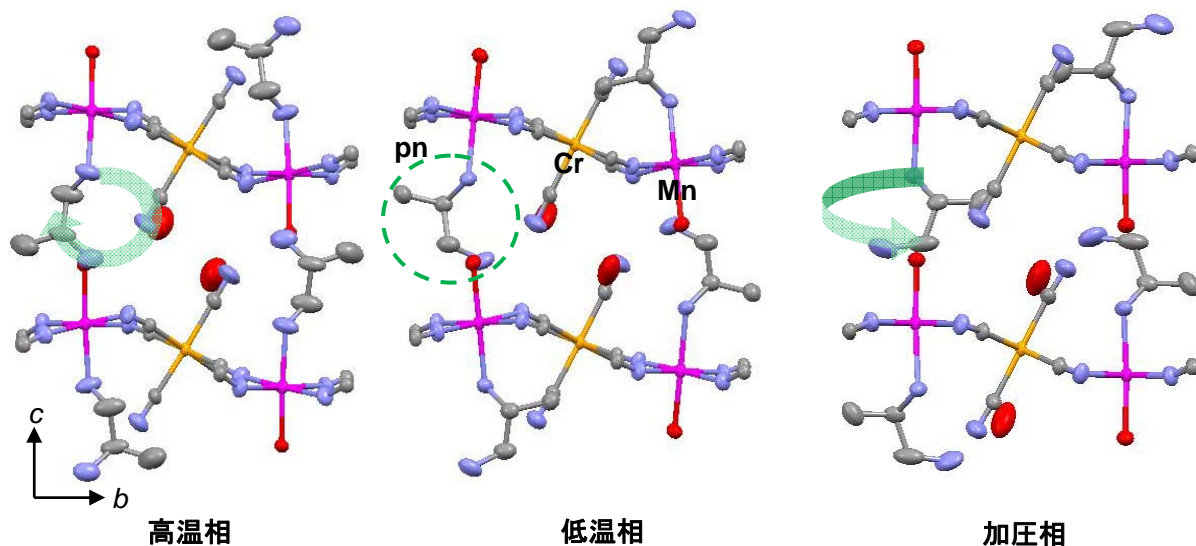


Fig. 2 pnの回転

N₂雰囲気下で温度を上げ、加圧相のX線回折測定を行った。320K付近から、加圧相とは異なる回折点が観測され始め、温度上昇とともに強度が増加していき、353Kでは加圧相の回折点は観測されなくなった。この温度でX線結晶構造解析を行った。Table 2に結晶データを示す。空間群はP2₁2₁2₁であり、結晶中のH₂O分子が抜けることでc軸方向のMn²⁺とCr³⁺の間に一部シアノ架橋が存在し、三次元的なネットワーク構造が形成され(Fig. 4)、脱水相と同じ構造に変化することが明らかとなった。

Table 2 加圧相の高温構造の結晶データ

	加圧相の高温構造	脱水相
Chemical Formula	C ₉ H ₁₁ CrMnN ₈	C ₉ H ₁₁ CrMnN ₈
Crystal system	orthorhombic	orthorhombic
Space group	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
a / Å	7.7296(18)	7.666(2)
b / Å	13.475(3)	13.317(4)
c / Å	14.133(3)	13.983(4)
V / Å ³	1472.0(6)	1427.4(7)
R	0.0441	0.0570
wR	0.1075	0.1163
Temperature / K	353	320

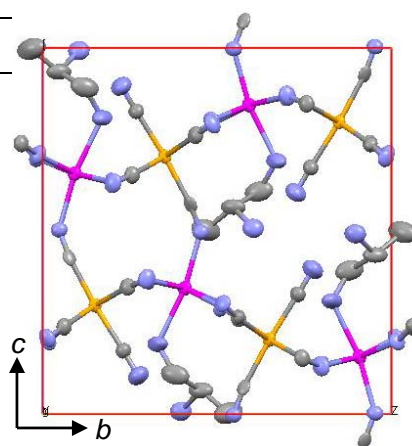


Fig. 4 加圧相の高温構造。
(a軸投影図)

[1] K. Inoue et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 4810 – 4813.