

3P051

二次元正方格子を有する銅(II)-グリコール酸錯体の結晶構造と磁性

(首都大院・理工¹, 阪府大院・理²) ○米山 翔太¹, 兒玉 健¹, 菊地 耕一¹,
川端 庸平¹, 菊地 健太郎², 小野 俊雄², 細越 裕子², 藤田 渉¹

Crystal structure and magnet properties of two-dimensional square-lattice magnet, bis(glycolato)copper(II), $\text{Cu}(\text{HOCH}_2\text{COO})_2$.

(TMU¹, Osaka Pref. Univ.²) ○YONEYAMA Shouta¹, KODAMA Takeshi¹, KIKUCHI Koichi¹,
KAWABATA Yohei¹, KIKUCHI Kentaro², ONO Toshio², HOSOKOSHI Yuko², FUJITA Wataru¹

【緒言】標題の化合物 $\text{Cu}(\text{HOCH}_2\text{CO}_2)_2$ は Cu^{2+} イオンが二つのグリコール酸イオンでキレートされている銅錯体である (図 1)。カルボキシレートの酸素原子は隣接する錯体分子の銅原子に配位しており、二次元正方格子磁気ネットワークを構築している (図 2)。この化合物は Prout ら¹⁾ によって合成法と構造が報告されているが、物性評価は行われていないことから、本研究では磁気的性質に着目し物性測定を行った。その結果、この銅錯体は 220 K 付近における構造相転移と 1.1 K における強磁性転移を起こすことが分かったため、これらについて報告する。

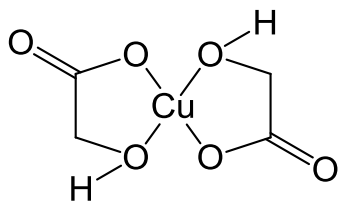


図 1 $\text{Cu}(\text{HOCH}_2\text{CO}_2)_2$ の分子構造.

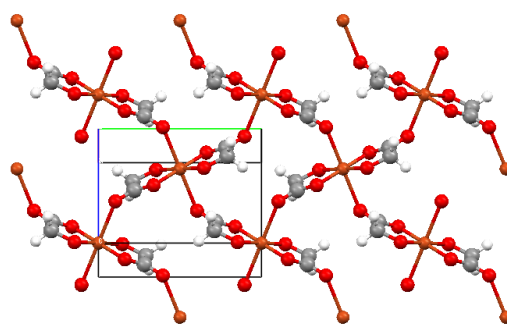


図 2 $\text{Cu}(\text{HOCH}_2\text{CO}_2)_2$ の結晶構造.

【実験・結果】 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 1.3 g と $\text{HOCH}_2\text{CO}_2\text{H}$ 1 g を蒸留水 100 ml に溶解させ、80°C で数時間加熱後薄い青色の単結晶を得た。

図 3 に常磁性磁化率の温度依存性を示す。降温過程において 230 K–400 K では $\chi_p T$ 値はほぼ一定値を示したことから、 Cu^{2+} イオン間に働く磁気的相互作用は非常に弱いと考えられる。温度を下げていくと、220 K において $\chi_p T$ 値の急激な減少が見られた。180 K–300 K において詳細な測定を行ったところ、降温過程において $\chi_p T$ 値は 220 K 付近で急激に減少し、昇温過程では 240 K 付近から緩やかに上昇してヒステリシスを示した。これらのことからこの銅錯体に

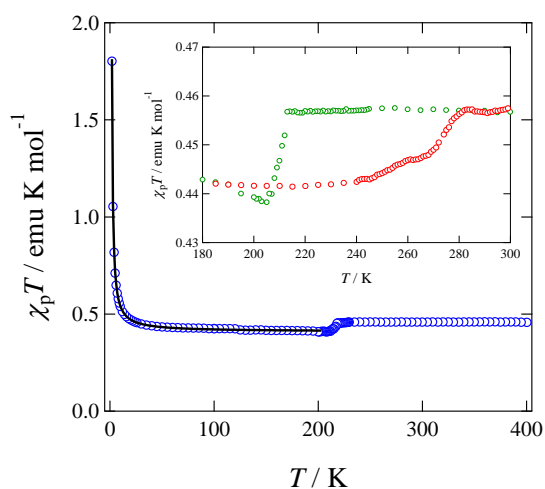


図 3 $\chi_p T$ vs T プロット.

は低温相が存在し、可逆的に相転移することが考えられる。DSC 測定を行ったところ、降温過程では 220 K 付近に、昇温過程では 280 K 付近に熱異常が見られた。図 3 の低温側に着目すると温度が下がるにつれて $\chi_p T$ 値は増加し、2 K で 1.8 emu K/mol に達した。このことから Cu^{2+} イオン間には強磁性的な相互作用が働いていると考えられる。 $S=1/2$ の二次元正方格子モデルにより、2 K - 200 K における実験値は $g = 2.09$, $2 J / k_B = +1.4$ K で再現出来た (図 3 の実線部)。極低温で交流磁化率の測定を行ったところ (図 4)、実数部 χ' の上昇が 1 K 以降緩やかになり、また虚数部 χ'' は 1.1 K (図 4 の矢印) から上昇し始めた。これらの挙動から、この銅錯体は 1.1 K で強磁性転移を起こしていることが分かった。

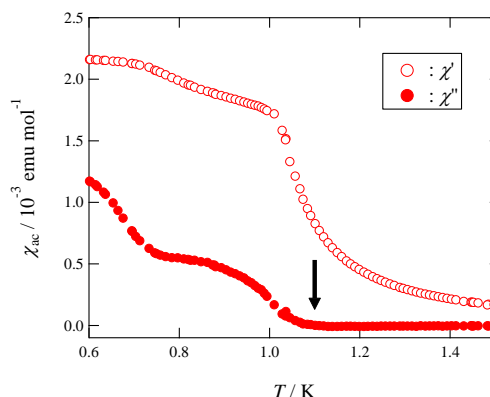


図 4 交流磁化率の温度依存性.

220 K の相転移による構造変化を調べるため、250 K 及び 150 K にて単結晶 X 線構造解析を行った。表 1 に結晶学的データ、図 5 に結晶構造を示す。結晶全体では両温度で晶系 *Monoclinic*, 空間群 $P2_1/n$ であったが、格子定数 b , c に着目すると 1 Å 程度の劇的な差が見られた。錯体分子の構造を見ると、250 K ではほぼ平面だが 150 K では折れ曲がっていた。またネットワーク構造では、Cu-O₃ 間の距離が 150 K の方が 0.1 Å 程短いことが分かった。

これらのことから本化合物 $\text{Cu}(\text{HOCH}_2\text{CO}_2)_2$ は 2 種類の相転移を起こし、高温の常磁性相、低温の常磁性相及び極低温の強磁性相の 3 つの相が存在することが分かった。当日は詳細な測定結果を基に本化合物の物性とその起源について発表する予定である。

表 1 $T = 250$ K、150 K の結晶学的データ.

T (K)	250	150
a (Å)	5.0908(8)	5.178(4)
b (Å)	8.6939(12)	7.208(5)
c (Å)	7.7300(14)	8.889(7)
β (deg)	107.141(8)	100.840(9)
V (Å ³)	326.93(10)	325.8(5)
R (%)	2.55	4.57

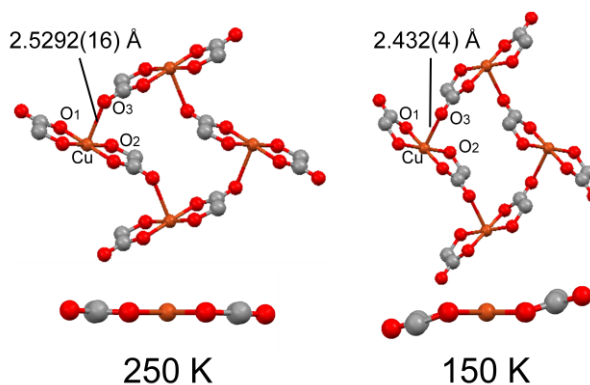


図 5 $T = 250$ K、150 K の結晶構造.

1) C. K. Prout, F. J. C. Rossotti et al., *J. Chem. Soc. (A)*, 1968, 2791.