

2P057

水素結合性低次元磁性体の結晶構造と磁氣的性質
(名市大院シス自然) 藤田 渉

Crystal Structure and Magnetic Properties of Hydrogen-bonded Magnetic Materials with Low-dimensional Structure

(NSC, Nagoya City Univ.) Wataru Fujita

【緒言】層状水酸化銅 $\text{Cu}_x(\text{OH})_yA$ ($A =$ アニオン)は、磁性を担う水酸化銅層と、交換可能なゲストアニオン A が存在する層とが交互に積み重なった層間化合物である。我々は過去の研究により、水酸化銅層の磁性が層間に存在するゲストアニオン A の種類や凝集状態、銅イオン、水酸化物イオン、アニオンの組成比によって多彩に変化することを明らかにしている[1]。本研究では、この物質群の新しい研究展開として、結晶内に存在している水素結合に着目した。

水素結合中のプロトンは温度、圧力、電場など外部の状態に対して敏感に応答することが知られている。図1に示すように、水素結合を磁性体内部に導入し、プロトンの状態に応じて、磁性イオン間の磁氣的相互作用が変化させることが可能であれば、環境応答型磁性材料、さらには磁性デバイスへの展開が期待できる。このような観点から、様々な有機アニオン (A) を含む層状水酸化銅の単結晶育成、構造解析および磁気測定を行い、ユニークな構造-磁性相関を示す物質の探索を行った。

【実験・結果】結晶の育成は加水分解法を用いて[2]、次の手順で行った。まず図2に示す有機スルホン酸イオンと酢酸銅を含む水溶液を長時間加温して加水分解を促進した。半日から2日間放置したところ、ブタン

スルホン酸($n\text{-BuSO}_3^-$ **1**)、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸($p\text{-MePhSO}_3^-$ **2**)、エチルベンゼンスルホン酸、および1-ナフタレンスルホン酸(1-NpSO_3^- **3**)、1,5-ナフタレンスルホン酸($1,5\text{-Np}(\text{SO}_3)_2^-$ **4**)の各誘導体について、単結晶の生成が確認された。これらのうち、層状構造を有するいくつかの誘導体について表1に結晶データをまとめた。

図3に**4**の誘導体の結晶構造を示す。銅イオンと水酸化物イオンからなる無機層とスルホン酸

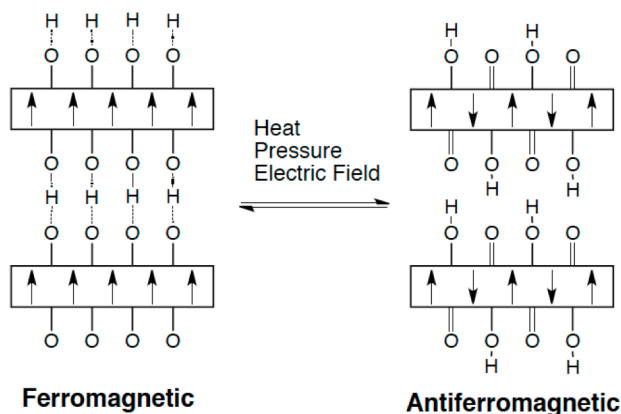


図1. 水素結合性外場応答型磁性体の概念図。

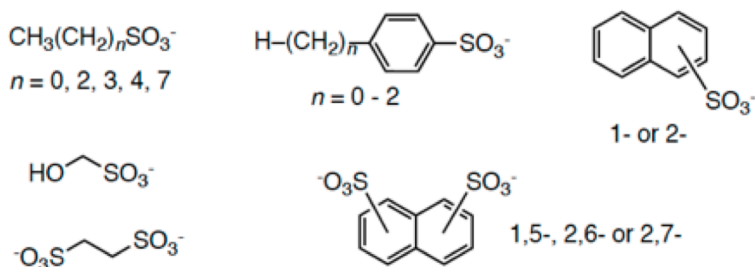


図2. 有機スルホン酸イオン。

表 1. 層状水酸化銅誘導体の結晶パラメータ。

アニオン	<i>n</i> -BuSO ₃ 1	<i>p</i> -MePhSO ₃ 2	1-NpSO ₃ 3	1,5-Np(SO ₃) ₂ 4
組成	[Cu ₂ (OH) ₃ 1]•H ₂ O	[Cu ₂ (OH) ₃ 2]	[Cu ₄ (OH) ₆ (CH ₃ CO ₂) (H ₂ O)]3•H ₂ O	[Cu ₆ (OH) ₁₀ (H ₂ O) ₂] 4•4H ₂ O
空間群	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
<i>a</i> / Å	5.680(4)	15.496(4)	8.1058(6)	5.4529(6)
<i>b</i> / Å	6.052(4)	6.4497(14)	8.5966(7)	8.2990(8)
<i>c</i> / Å	14.558(10)	10.598(3)	15.1429(12)	14.4059(18)
α / °	99.43(3)	90	90.034(4)	79.358(8)
β / °	93.29(2)	97.462(7)	95.059(5)	81.591(9)
γ / °	90.65(2)	90	99.868(5)	68.610(7)
<i>R</i> ₁	0.0684	0.0403	0.0471	0.0347

イオンと水分子からなるゲスト層が *c* 軸方向に交互に積層している様子が伺えた (図 3 (a))。無機層内の原子配列を図 3 (b)に示す。この物質は層状水酸化銅において、しばしば見受けられる Botallackite(Cu₂(OH)₃Cl)型構造とよく似た原子配列を有していた。銅イオン (d⁹, *S* = 1/2) は水酸化物イオンまたは水分子の酸素原子が作る八面体配置の中心に位置していた。歪んだ八面体は稜を共有し合っており、二次元シート構造を形成していた。隣り合う銅イオンの間は2つの酸素原子で架橋されており、これらの酸素原子を介した超交換相互作用により、*S* = 1/2 二次元三角格子磁気ネットワークを形成していると考えられる。

アニオン **4** を含む誘導体の磁氣的性質は高温領域では反強磁性的相互作用が優勢な常磁性を示したが、50 K 付近で χ_p 値に短距離秩序によると思われるショルダーが認められ、さらに 9 K には反強磁性秩序転移を思わせる極大が現れた。今後、熱測定などのさらなる検討が必要である。発表当日は **4** の誘導体の構造と磁性の詳細ならびに、他の有機スルホン酸アニオンを含む層状水酸化銅結晶の性質、さらには水素結合と磁性との連動について議論する予定である。

【引用文献】 [1] W. Fujita et al. *Inorg. Chem.* 35(1996) 1915.; W. Fujita et al. *J. Am. Chem. Soc.* 117(1997) 4563; W. Fujita et al. *Appl. Clay Sci.* 15(1999)281.

[2] W. Fujita et al. *Chem. Asian J.* 7 (2012)2830; W. Fujita et al. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 86(2013)921.

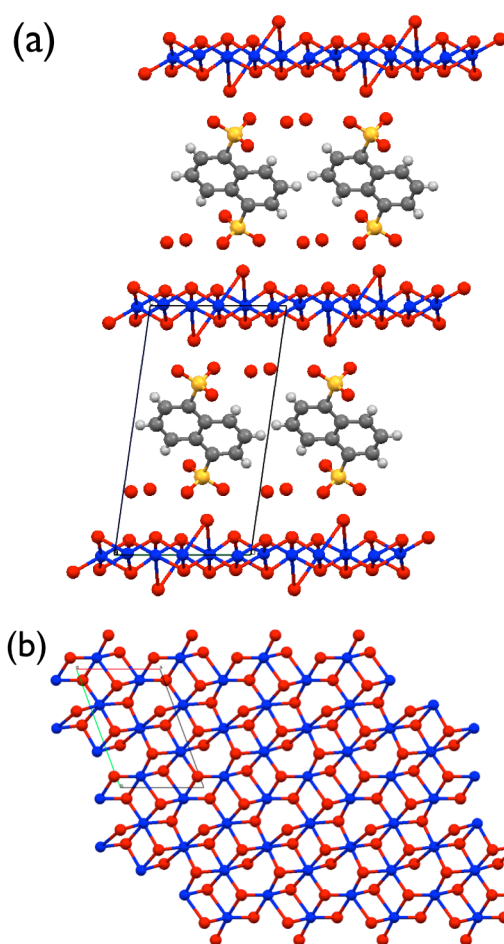


図 3. 1,5-ナフタレンスルホン酸イオン **4** を含む層状水酸化銅の結晶構造。(a) *a* 軸投影図。(b)水酸化銅層内の原子配列。