

単結晶ホスト ($[\text{Rh}(\text{II})_2(\text{bza})_4(2\text{-mpyz})]_n$) 中に生成する吸着酸素の構造と磁性

(横浜市大院国際) ○高見澤 聡, 中田栄一, 赤塚 隆将, 加知 千裕

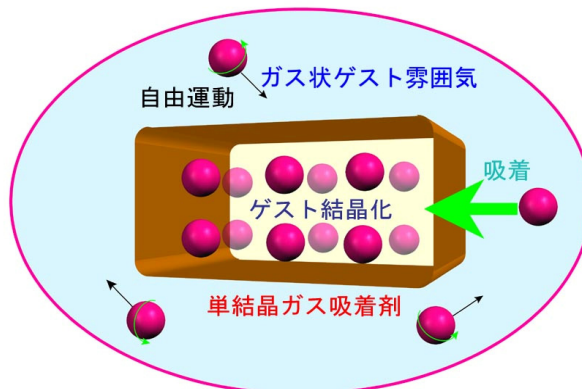
【序】 これまでに我々は単結晶形状を保ったままで可逆的にガス吸脱着可能な分子性ホスト

($[\text{M}^{\text{II}}_2(\text{bza})_4(\text{pyz})]_n$ (bza=benzoate, pyz=pyrazine) ($\text{M}=\text{Rh}^{\text{II}}, \text{Cu}^{\text{II}}$)) を見いだしている。(図1参照) 単結晶X線構造解析によってガス包接状態を観測でき、様々なゲスト分子の包接状態を安定化して共結晶を生成する特性を有する。我々は低分子会合体の構造および物性観測場としての利用

を提案しており、高圧低温条件下において一次元に配列した酸素分子鎖の生成を既に報告している。(上図参照)^[3] 酸素は $S=1$ の常磁性ガスであり、本材料系を用いれば低次元酸素分子配列による分子磁性体の構築が可能であるが、90Kより高い温度では包接酸素を単結晶X線構造解析で観測できなかつた。本研究では、吸着酸素の拡散に干渉できる細孔表面にメチル基を修飾した $[\text{Rh}^{\text{II}}_2(\text{bza})_4(2\text{-mpyz})]_n$ (**1**) (2-mpyz=2-methylpyrazine) を新規合成し(図1)、酸素包接結晶構造および磁気測定の比較的広い温度範囲での観測に成功した。

【実験】 単結晶X線構造解析は **1** を 1.0MPa の酸素ガスとキャピラリーに封入し、10~298K で CCD X線回折計を用いて行った。磁気測定は **1** の単結晶を集めてガラス管に 2.0MPa の酸素ガスと共に封入し、SQUID 磁束計を用いて 2~250K・0~7Tesla の温度・磁場範囲で行った。

【結果と考察】 単結晶X線構造解析により、190K以下では Rh 二核あたりに3分子の酸素が取り込まれたガス包接構造を決定した。(図2左) 10K ($C2/m$), 90K ($P-1$), 190K ($C2/m$) と温度による結晶相転移が明らかになった。包接された酸素は3量体を単位として一



被観測分子を吸着によって結晶格子中に規則正しく配列させ、単結晶X線構造解析によって状態観測可能にする

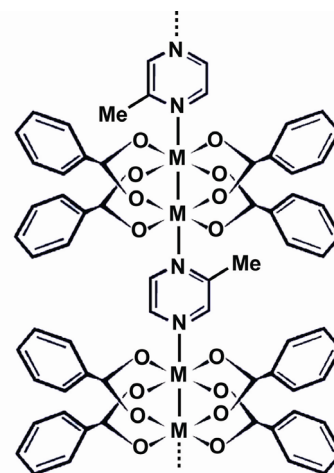


図 1. 1 の一次元鎖構造

次元状に配列していたが、 $P-1$ の中温相では3量体間の距離が接近して一次元性が高まっており、結晶相転移と同時に吸着酸素の構造相転移が生じていた。磁気測定から酸素間に弱い反強磁性的相互作用の存在が明らかとなった。1テスラではCurie-Weiss則に従う温度依存性であったが、磁場を上げていくと不連続な温度依存性が観測された。(図2右) これは中温相の酸素が磁場によって分子間配置を変化させて酸素間に働く磁氣的相互作用が変化したためと思われる。磁気測定からこの中温相への転移温度は54Kと104Kであり、観測した磁場範囲では磁場依存性が見られないため温度誘起相転移に由来するものである。転移点はバルク酸素の凝固点(54.8K)と液化点(90.2K)と類似しているため、それぞれの相での包接酸素の状態を推測でき、高温相では吸着平衡状態における流体、低温相ではホスト結晶の壁を通じてオーダーした三次元固体、中温相では飽和して並進運動が抑制された固相と流体相の間の“柔軟な”構造をもつ中間相と推測される。中間相では小さい磁場のエネルギーにより、磁場中でより安定な分子配置に変化できると考えている。[4]

本結果は結晶中の狭い空間に閉じこめられた低次元分子会合体の外場による分子配置変化および分子会合体特性制御の可能性を示唆している。[5]

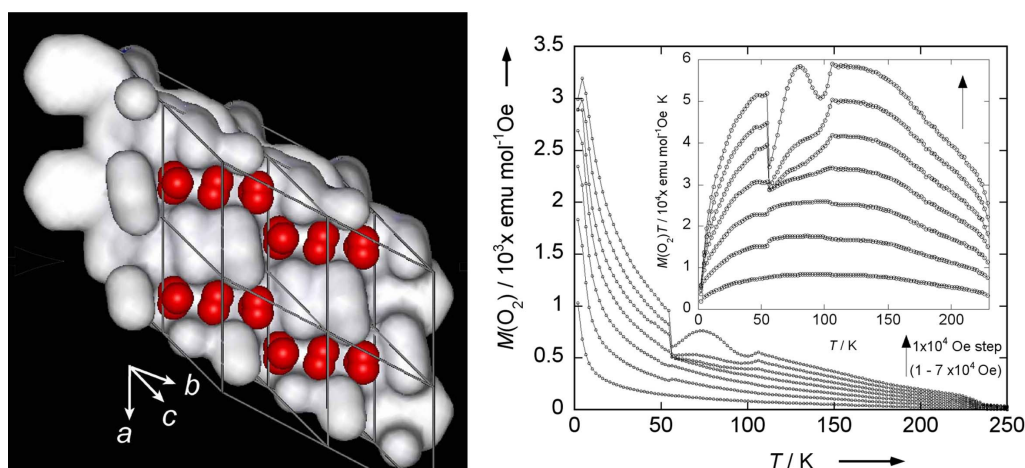


図2. ガス包接構造 $1 \cdot 3O_2$ (90 K) (左)および包接酸素の磁化の温度依存性 (右)

References.

- 1) Takamizawa, S.; Nakata, E.; Yokoyama, H.; Mochizuki, K.; Mori, W. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2003**, *42*, 4331.
- 2) Takamizawa, S.; Nakata, E.; Saito, T. *Inorg. Chem. Comm.* **2003**, *6*, 1415.
- 3) (a) Takamizawa, S.; Nakata, E.; Saito, T. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2004**, *43*, 1368; (b) Takamizawa, S.; Nakata, E.; Saito, T.; Akatsuka, K.; Kojima, K. *CrystEngComm*, **2004**, *6*, 197.
- 4) Takamizawa, S.; Nakata, E.; Saito, T.; Akatsuka, K. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2006**, *45*, 2216.
- 5) “Physical Chemistry: Gas in a strait jacket” Introduced by Kitagawa, S. *Nature* **2006**, *441*, 584.(News & Views)