

3D07 溶媒の可逆的吸脱着によるシアノ架橋磁性体の構造と磁気特性変換

(京大院工) ○兼子 和佳子, 大場 正昭, 北川 進

【序論】 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 $[M_B^{III}(\text{CN})_6]^{3-}$ ($M_B = \text{Cr, Fe, Co}$) を構築素子として、シアノ架橋 1 ~ 3 次元集積体を系統的に合成し、その構造、磁気及び磁気光学特性について報告してきた。^[1] 本講演では、新たに合成した二次元フェリ磁性体 $[\text{Mn}^{II}(\text{HL})(\text{H}_2\text{O})][\text{Cr}^{III}(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($L = \text{NN-dimethylethylenediamine (NNdmen) (1)}$; $\text{N,N,N}'\text{-trimethylethylenediamine (trimen) (2)}$) の水の可逆的吸脱着、及びそれに伴うネットワーク構造と磁気特性の変換について報告する。

【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、それぞれ目的とする化合物 **1** 及び **2** を黄緑色板状結晶として得た。

【結果と考察】 X 線単結晶構造解析により、**1** 及び **2** の構造を決定した。両化合物とも、 $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ イオンの面内の 4 つの CN 基が隣接する Mn^{II} イオンに面内配位することで、 ab 平面に広がる二次元シートを構築していた (図 1)。 Mn^{II} イオンの軸位には、三級アミン窒素がプロトン化した補助配位子 HL と水分子が配位し、それぞれシートの上下に突き出るように位置していた。二次元シートは互いに位相をずらしながら ABAB... モードで c 軸方向に積層しており、シート間には格子水が取り込まれていた (図 2)。また二次元シート間で、 Mn^{II} の配位水や格子水は非配位のシアノ基と水素結合を形成していた。

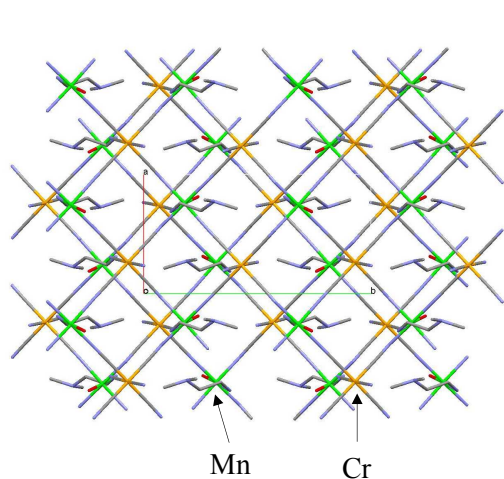


図 1. **1** の a 軸投影図 (格子水は省略)

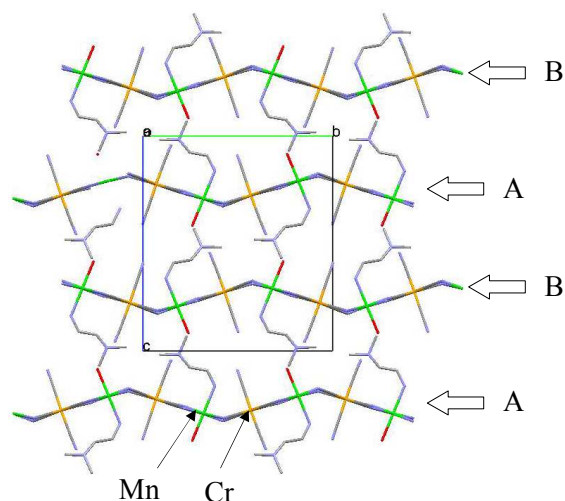


図 2. **1** の c 軸投影図 (格子水は省略)

化合物 **2** の真空下での粉末 X 線回折 (XRPD) の温度変化を図 3 に示す。昇温に伴い 80°C 付近で大きな構造変化が観測された。TG 測定では、昇温により組成に対して 3 分子の水に相当する重量減少が見られた。XRPD 及び TG の結果から、加熱により格子水及び Mn^{II} の軸位の配位水が脱離し、隣接シート上の非配位のシアノ窒素が配位水に代わって Mn^{II} の軸位に結合することで、二次元シートが連結された三次元構造

[Mn(trimenH)][Cr(CN)₆] (**2**_HT) の生成が示唆される。この高温相 **2**_HT を室温で大気にさらすと、XRPD パターンは速やかに **2** とほぼ同一のものへと変化し、TG 測定では 2 分子の水に対応する重量の増加が確認された。これらの結果から、**2**_HT は吸湿により *c* 軸方向のシアノ架橋を切断し、Mn^{II} の軸位に水分子が再び配位することで、**2** と同一の二次元シート構造を有する低温相 [Mn(trimenH)(H₂O)]-[Cr(CN)₆]·H₂O (**2**_LT) に変化したといえる。脱水、吸湿による **2**_HT ⇌ **2**_LT 間の構造変化は可逆的であった。

磁化率測定では、**2** は Mn^{II}-Cr^{III} 間の反強磁性的相互作用により $T_C = 35$ K でフェリ磁性体への転移が確認された。脱水による **2**_HT への構造変化に伴い、磁気相転移温度 T_C は 55 K に上昇し、保磁力 H_C は 60 G から 400 G に増加した (図 4, 5)。これらの結果は、脱水により磁氣的ネットワークも二次元から三次元へと変化したことを反映している。また、吸湿後の **2**_LT が **2** とほぼ一致する磁気挙動を示したことから、構造変化に伴う磁気構造の乱れが非常に少ないことが示唆された。さらに、**2**_HT を用いて室温での水の吸着測定を行ったところ、段階的な水の吸着ならびに大きなヒステリシス挙動が見られた。これは、**2**_HT には Mn^{II} の軸位の化学吸着サイトと、二次元シート間の物理吸着サイトがあるため、各サイトに対する水分子の吸着挙動の違いが観測されたものと考えている。化合物 **1** についても、**2** と同様に水分子の吸脱着に伴う構造及び磁気特性の可逆的変換が観測されたので、当日は併せて発表する。

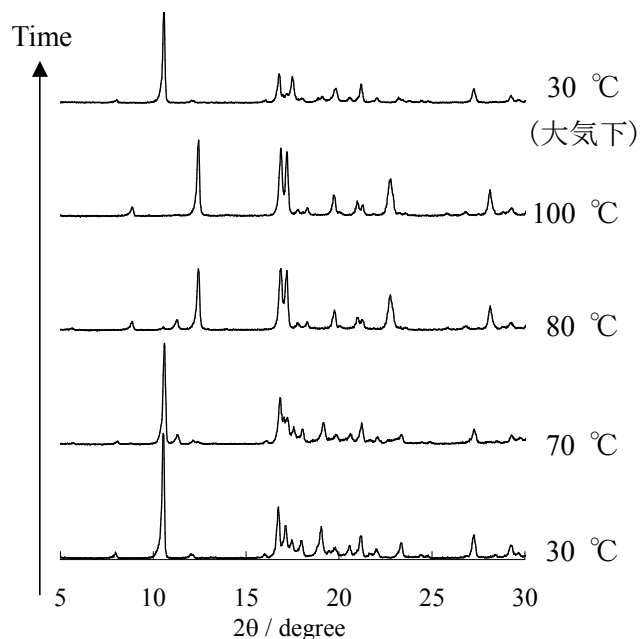


図 3. **2** の粉末 X 線回折パターンの温度変化

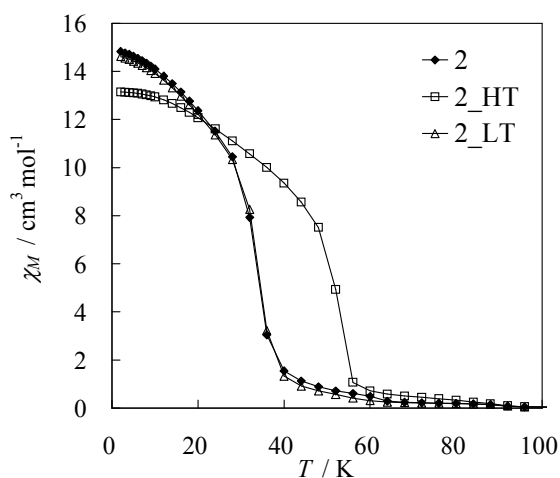


図 4. χ_M vs. T プロット (外部磁場 500 G)

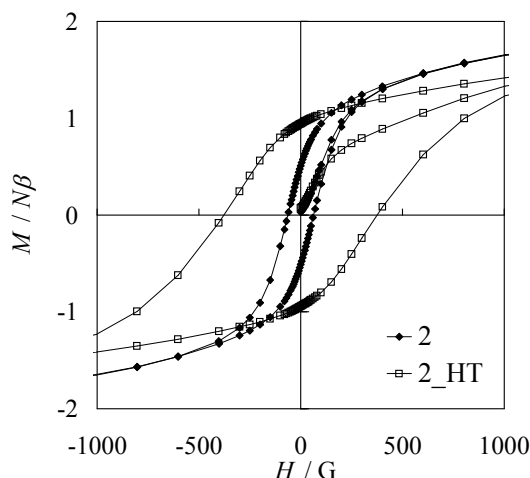


図 5. M vs. H プロット (2 K)