

## シリーズ 「化学からみた物性物理」

### 金属錯体を用いた多孔性磁性体

京都大学・大学院工学研究科 大場正昭

楊井伸浩

Email: ohba@sbchem.kyoto-u.ac.jp

(2008年1月11日受理)

#### <序>

1980年代後半に常磁性分子を組み上げて磁気秩序を発現させる「分子磁性体」の設計概念が提唱されて以降、特に錯体分子磁性体の研究は金属錯体特有の構造設計性、柔軟性、多様性を利用して、バルクの磁気特性から量子磁性、多重物性に至る大きな展開を示し、現在も多くの興味を集めている[1,2]。分子磁性体の研究は意図的に構造と磁氣的相互作用をデザインし、スピンを長距離に渡り秩序的に配列させることを目的に始まった。この構造制御の設計思想は、近年注目を集めている「配位高分子」の合成にも共通する。

配位高分子は、金属イオンと架橋配位子の自発的集積化により構築した無限構造を有する金属錯体を指す。その中でも特に多孔構造を有する配位高分子は、Porous Coordination Polymers (PCPs) や Metal-Organic Frameworks (MOFs) と呼ばれ、その内部空間を利用したガス吸蔵や特異的なゲスト配列など、構造と構成成分の多様性を活かしたリッチなサイエンスが展開されている[3-6]。また、PCPs は比較的弱い配位結合で構築された柔軟な構造を有するため、圧力などによる物理的応答およびゲスト分子との相互作用による化学的応答が期待される。従って、PCPs の骨格に特異物性を埋め込めば、外場応答型の多重機能性発現へとつながるであろう。その観点から、磁気秩序と多孔性を併せ持つ「多孔性配位高分子磁石」(Porous Coordination Polymer Magnets: PCPMs) は、多重機能性発現の舞台として最適の化合物と言える。しかし、磁気秩序が求める強い磁氣的相互作用(短い架橋構造)に対して、多孔性構造は一般に長い架橋基を必要とするので、その構造的な要求が相克し、実際に目的物を得るのは困難である[7,8]。

その解決策として、現在までに大きく分けて二つの手法が提案されている。一つは、架橋基内に磁気中心(有機ラジカル、または金属イオン)を配置する方法である。磁気中心を含有する多架橋性の分子を用いることで、金属イオン間を配位結合により化学的に連結することに加えて、金属イオン間の磁氣的相互作用をより強く中継することが可能となる。架橋配位子により金属イオン間距離が伸びても、実質の磁気中心間の距離(金

属イオン-架橋基の磁気中心)は比較的短く保つことができるため、この手法は PCPMs の有効な設計指針として受け入れられている。第二の手法としては、従来の分子磁性体の設計指針と同様に短い架橋基を用いて配位高分子を合成するが、その際にゲスト分子はとして溶媒分子を共結晶化させ、後で溶媒分子を取り除いて多孔性骨格を得る方法である。この手法は、第一の手法と比べて構造設計が困難であり、多孔性構造の構築には偶然性に頼る部分もあるが、多孔体及び磁性体として興味深い現象を発現する PCPMs がいくつか報告されている。以下、第一の手法により構築された PCPMs を架橋基の種類により (1) Organic-radical-bridged PCPMs, (2) Metal-complex-bridged PCPMs に分類し、また第二の手法を (3) Self-assembled PCPMs とし、それぞれの代表例の構造と磁気特性について紹介する。

### (1) Organic-radical-bridged PCPMs

磁気中心を有する架橋基としては、有機ラジカル配位子、および金属錯体配位子が挙げられる。後者については (2) で説明し、ここでは Veciana らにより報告された有機ラジカルを有する多架橋性配位子を用いた PCPMs の合成手法を紹介する[7,8]。

カルボキシル基は金属錯体において最も利用される架橋基の一つであり、後に述べる水熱合成条件においても安定なため、多くの PCPs の合成に用いられている。特に、複数のカルボキシル基を有する分子 (Polycarboxylate ligands: PCLs) は、その幾何配置により集積構造の設計が可能であり、機能性 PCPs の構築素子として頻繁に用いられている。しかし磁気特性の点においては、一般的な syn-syn, syn-anti, anti-anti 型のカルボキシレート架橋では金属間の磁氣的相互作用は弱く、さらに PCL 自体を介した相互作用も弱いため、多次元集積構造を構築できても磁気転移に至らないケースが多い。Veciana らは、三つのカルボキシル基を有する PCL に有機ラジカルを導入した (4,4',4''-tricarboxydodecachlorotriphenyl)methyl radical: H<sub>3</sub>PTMTC) を開発した (図 1(a))。この配位子は、三方向にカルボン酸架橋を展開して高次元構造の構築が可能である。また、長い配位子であるにもかかわらず、配位子自体が有機ラジカルとして金属イオンと相互作用できるため、磁気中心は比較的近接している。2003 年に Veciana らは、この配位子を用いた PCPM として [Cu<sub>3</sub>(PTPMC)<sub>2</sub>(py)<sub>6</sub>(EtOH)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)]<sub>n</sub> (MOROF-1: Metal-Organic-Radical-Open-Framework) を報告した[7]。MOROF-1 は、PTPMC<sup>3-</sup> のカルボキシル基で架橋された Paddle wheel 型 Cu<sup>II</sup> 2核コアが二次元的に連結された honeycomb シート構造を有しており (図 1(b))、そのシートが位相を揃えて重なりあうことで、シートに対して垂直方向に 0.5 × 0.5 nm<sup>2</sup> のチャンネル型細孔が形成され、細孔内に EtOH と H<sub>2</sub>O が取り込まれている。Cu<sup>II</sup> イオン (S = 1/2) と PTMTC<sup>3-</sup> (S = 1/2) の局所スピンは反強磁性的に相互作用するが、量論比が Cu<sup>II</sup> : PTMTC<sup>3-</sup> = 3 : 2 であるため、スピンは完全には打ち消されずに残留スピンが存在する。その結果、シート内で残留スピンの長距離磁気秩序が形成され、約 2 K でフェリ磁性体へと転移する (図 1(c))。これまでに多孔構造を有さない分子磁性体においても、結晶内の溶媒分子の吸脱着による

磁気特性の変換は数例報告されていたが[9-13]、MOROF-1は多孔性由来のより高い吸脱着特性を示し、ゲスト分子の吸脱着によって磁気特性が大きく変化した。加熱により容易にゲスト分子であるEtOHとH<sub>2</sub>Oが抜けることでMOROF-1は結晶性を失い、さらに磁気秩序も消滅し常磁性体となる。脱ゲスト後にアモルファス状態となったMOROF-1は、EtOHまたはMeOHを再吸着させることで結晶性を回復し、磁気特性も元の状態へと戻る(図1(c))。すなわちこの化合物では、磁気特性の変化の形でゲスト分子の吸脱着という化学的刺激に対する応答が達成されたと言える。このような結晶とアモルファスの間の構造相転移を介した磁気特性変換は、既存の剛直な無機酸化物や合金から成る磁性体では困難であり、PCPMsの大きな特徴の一つである。MOROF-1は二次元層状構造を有するが故に、ゲストに対して大きな構造変化を伴う応答を示したが、一方では磁気構造的には弱い分子間相互作用を含むため、その転移温度は約2Kと低い。今後は、いかに三次元多孔性骨格構造を構築しつつ転移温度を上昇させるか、が課題である。

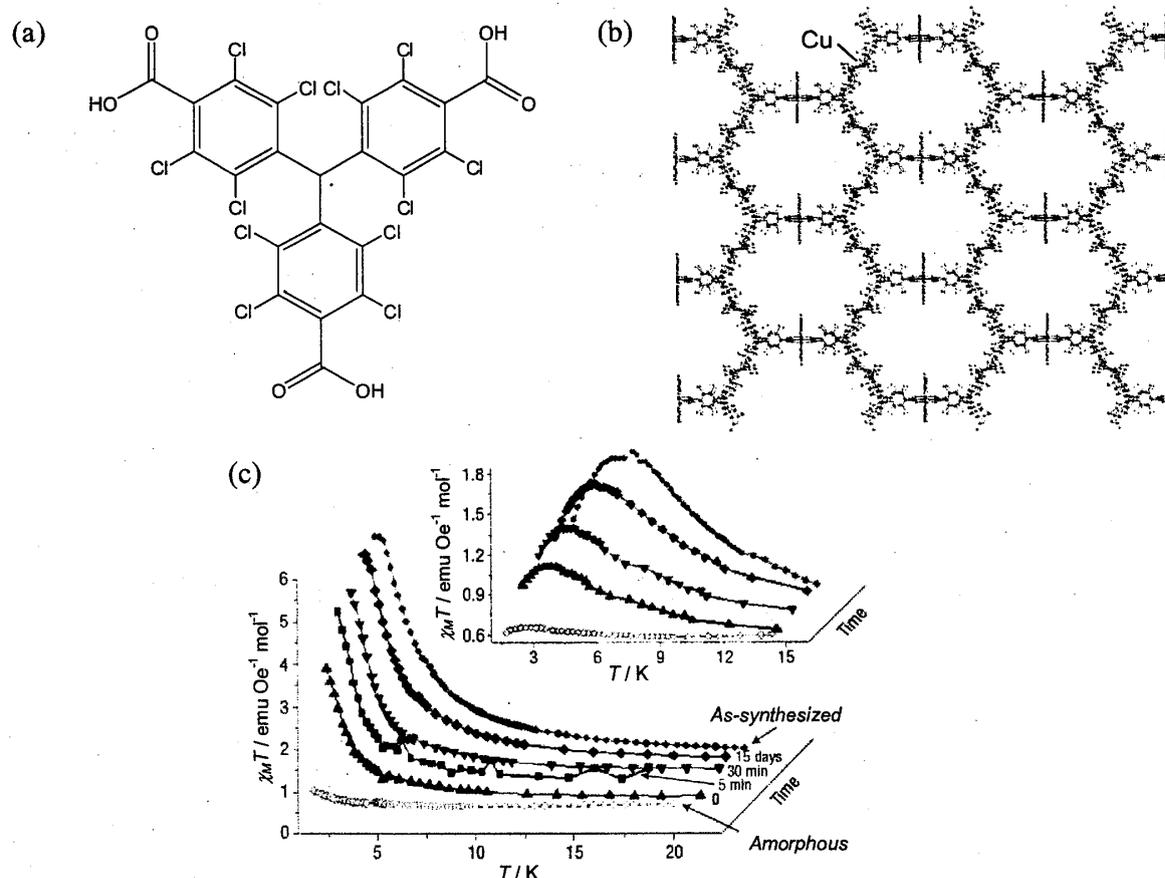


図 1 (a) 常磁性有機ラジカル架橋配位子 H<sub>3</sub>PTMTC、(b) MOROF-1 の二次元シート構造、(c) 合成直後と水の脱水及び再吸着による磁気挙動の変化

## (2) Metal-complex-bridged PCPMs

架橋基を有する常磁性金属錯体を「錯体配位子」として用いる手法は、孤立した多核

錯体の合成において以前から用いられている[1]。分子磁性体の合成では、複数の架橋基を有する多架橋性の錯体配位子を用いる構築法の有効性が実証されており、常套手段の1つとなっている。多架橋性錯体配位子の代表例には、 $[M(CN)_6]^n$  や  $[M(ox)_3]^{3-}$  などがある。これらの錯体配位子を用いると、常磁性金属イオンの周りに架橋可能な配位子を立体的に配置することで、その構造情報を基に多次元構造を設計・構築することが可能である。300年以上前に発見された最古の配位高分子と言われ、古くから顔料としても利用されている Prussian Blue ( $Fe^{III}_4[Fe^{II}(CN)_6]_3 \cdot nH_2O$ ) では、六方向に架橋を展開できるヘキサシアノ鉄(II)酸イオン  $[Fe^{II}(CN)_6]^{4-}$  が錯体配位子に相当する。この場合  $[Fe^{II}(CN)_6]^{4-}$  は反磁性だが、これを常磁性に変えたヘキサシアノ金属(III)酸イオン  $[M^{III}(CN)_6]^{3-}$  ( $M = Cr, Mn, Fe$ ) や、シアノ基の数を増やしたオクタシアノ金属酸イオン  $[M(CN)_8]^n$  ( $M = Mo, W$ ) が、分子磁性体の合成に数多く用いられた[9-23]。

Ohba らは  $[M_A^{III}(CN)_6]^{3-}$  ( $M = Cr, Mn, Fe$ ) を用いて第二の錯体ユニット  $[M_B^{II}(L)_x]^{2+}$  ( $M_B = Mn, Co, Ni, Cu$ ;  $L =$  補助配位子) 間を架橋し、多次元ネットワーク構造を有する磁性体を系統的に合成した(図2)[15,16]。これらの骨格構造は、約1 nmの  $M_A-CN-M_B-NC-M_A$  結合が繰り返し単位となって構築され、補助配位子  $L$  の置換基の位置や対イオンの種類により大きく変化する。シアノ架橋により連結された  $M_A \cdots M_B$  間はその距離が約0.5 nmと比較的短いため、強い磁氣的相互作用が働く。

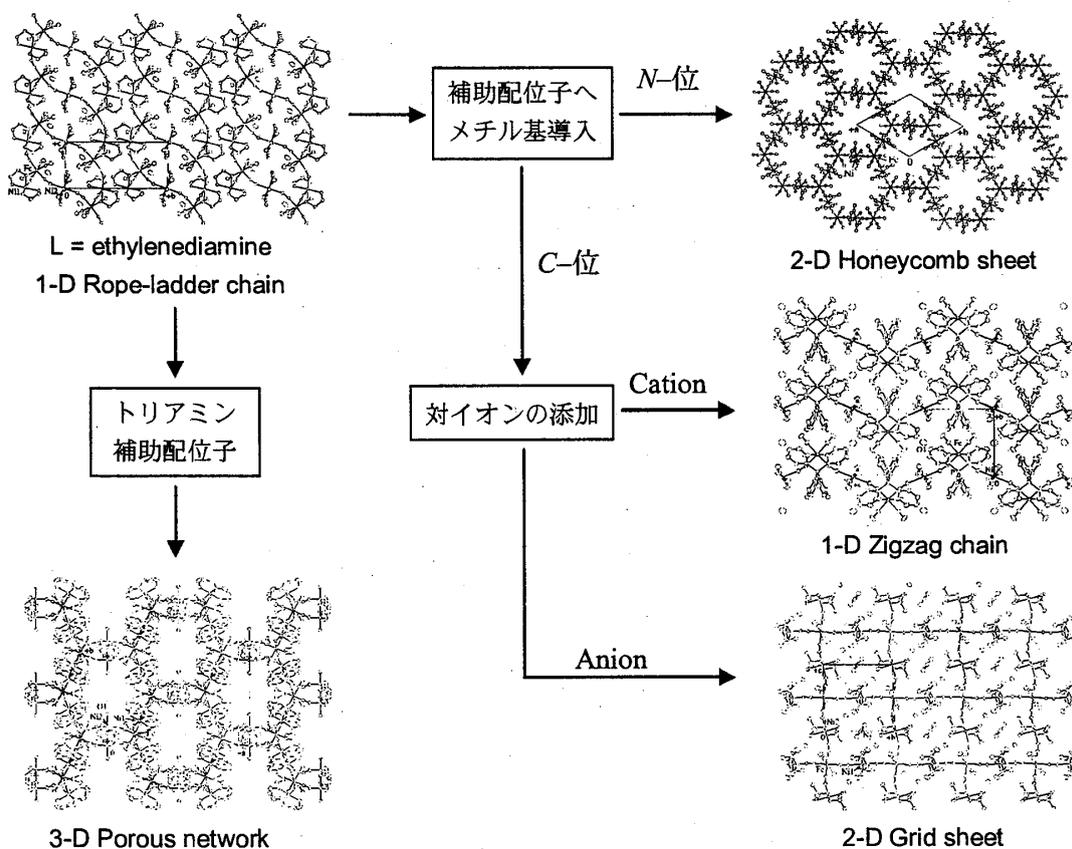


図2 錯体配位子  $[M^{III}(CN)_6]^{3-}$  を用いた  $Ni^{II}M^{III}$  分子磁性体の系統的合成例

さらに Ohba らは第二の錯体ユニットの補助配位子を diamine 誘導体から triamine (*N,N*-di(3-aminopropyl)amine; dipn) に変えることで、2007 年に新しい多孔性磁性体  $[\text{Ni}(\text{dipn})]_2[\text{Ni}(\text{dipn})(\text{H}_2\text{O})][\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$  を報告した[17]。この化合物は  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  で  $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{dipn})]^{2+}$  ユニットを連結することで三次元骨格構造を形成しており、約  $0.4 \times 0.4 \text{ nm}^2$  の honeycomb 型チャンネル型細孔を有する (図 3(a))。磁氣的には、隣接する  $\text{Fe}^{\text{III}}$  と  $\text{Ni}^{\text{II}}$  が磁気軌道の厳密直交により強磁性的に相互作用し、8.5 K 以下で強磁性を示す (図 3(b))。この化合物は室温真空化で部分的にゲストの水分子が抜け、アモルファス状態の  $[\text{Ni}(\text{dipn})]_2[\text{Ni}(\text{dipn})(\text{H}_2\text{O})][\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  へと変わる。構造のアモルファス化に伴い磁気ドメインの分裂が起こり、部分脱水及び完全脱水状態では、磁気秩序が消滅し常磁性的になる。この化合物は三次元骨格を有するが、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  の 6 つのシアノ基のうちの 3 つだけが架橋構造構築に与っており、かつシアノ窒素の単座配位構造が柔軟であるため、脱水により結合距離、結合角が不均一に変化してアモルファス化が進行する。この部分脱水状態の化合物は再び水分子を吸着し、構造の回復と共に磁気秩序も完全に回復する (図 3b)。すなわち MOROF-1 と同様に、錯体配位子を用いてもゲスト分子の吸脱着 (外部刺激) に対して磁氣的性質を可逆的に変換可能であり、加えて結晶とアモルファスの間の構造相転移を示す多孔体の構築が可能であることが示された。

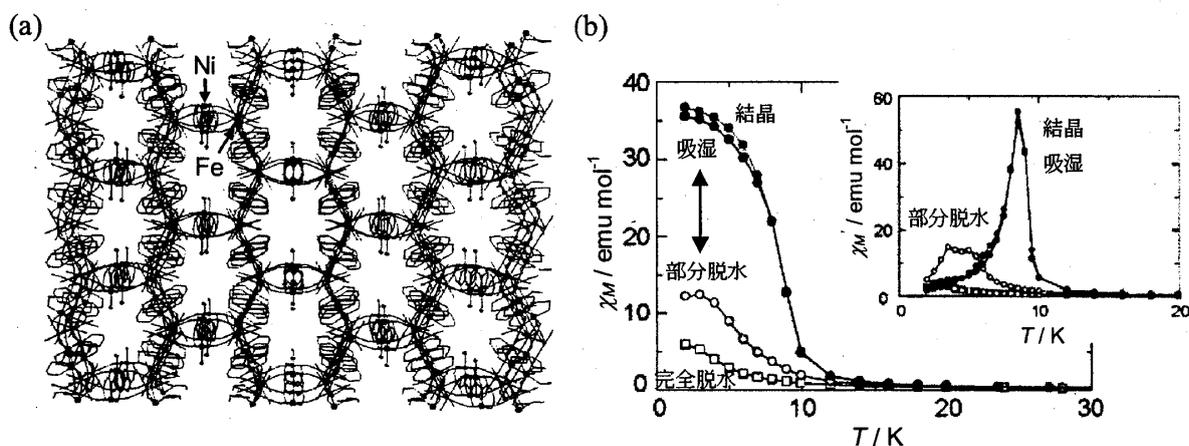


図 3 三次元  $\text{Ni}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$  強磁性体  $[\text{Ni}(\text{dipn})]_2[\text{Ni}(\text{dipn})(\text{H}_2\text{O})][\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  : (a) Honeycomb 型チャンネル構造、(b) 水の吸脱着による直流及び交流磁気挙動の可逆的变化

次に結晶水ではなく配位水の吸脱着による磁気特性変換の例を示す。Ohba らが 2002 年に報告した  $[\text{Ni}(1,1\text{-dmen})_2(\text{H}_2\text{O})][\text{Ni}(1,1\text{-dmen})_2][\text{Fe}(\text{CN})_6](\text{BPDS})_{0.5} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (1,1-dmen = 1,1-dimethylethylenediamine,  $\text{BPDS}^{2-}$  = biphenyl-4,4'-disulfonate) は、シアノ架橋一次元鎖状構造が水素結合で連結した擬二次元構造を有するが、 $\text{Ni}^{\text{II}}$  に配位した水分子を取り除くことで新たに Fe-CN-Ni 結合が生成し、二次元構造へと変化する (図 4(a)) [13]。この化合物は、初期の結晶水と配位水を含む状態ではメタ磁性的挙動を示すが、脱水により磁気相転移温度が 10.7 K の強磁性体となる (図 4(b))。また、Ohba らが 2007 年に報告した二次元シート型フェリ磁性体  $[\text{Mn}(\text{NNdmenH})(\text{H}_2\text{O})][\text{Cr}(\text{CN})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (NNdmen =

*N,N*-dimethylethylenediamine) においては、 $Mn^{II}$  上の配位水分子を加熱により除くと、シート間に新たに Cr-CN-Mn 結合が生成し、三次元構造へと変化する (図 5(a)) [18]。二次元構造ではシート間の磁気的相互作用は空間を介しているために比較的弱いのが、三次元構造においては結合を介して相互作用することが可能となり、フェリ磁性転移温度が 35.2 K から 60.4 K へと上昇する (図 5(b))。いずれの場合も、水の吸脱着により構造及び磁性が「可逆的」に変化する。また、脱水後の三次元骨格は微小な細孔構造を有し、溶媒に対してサイズ選択的な吸着挙動も示す (図 5(c))。

Ohkoshi らは、オクタシアノタングステン(V)酸イオン  $[W(CN)_8]^{3-}$  を錯体配位子に用いて三次元多孔性骨格を有する  $Cu_3[W(CN)_8]_2(pym)_2 \cdot 8H_2O$  (*pym* = pyrimidine) を合成した。この化合物は、結晶水を 2-propanol に置換すると、細孔壁に位置する  $Cu^{II}$  の配位環境が 6 配位から 5 配位へと変わり、強磁性転移温度が 9.5 K から 12 K に、保磁力が 30 Oe から 1000 Oe に上昇する [19]。この変化も可逆的である。これらの PCPMs では、配位結合で構築された PCPs の骨格の柔軟性に加え、着脱可能な配位子の存在により、ゼオライトなどの剛直な多孔体では困難なゲスト分子の吸脱着による可逆的な構造変換、ならびに磁気特性変換を実現している。

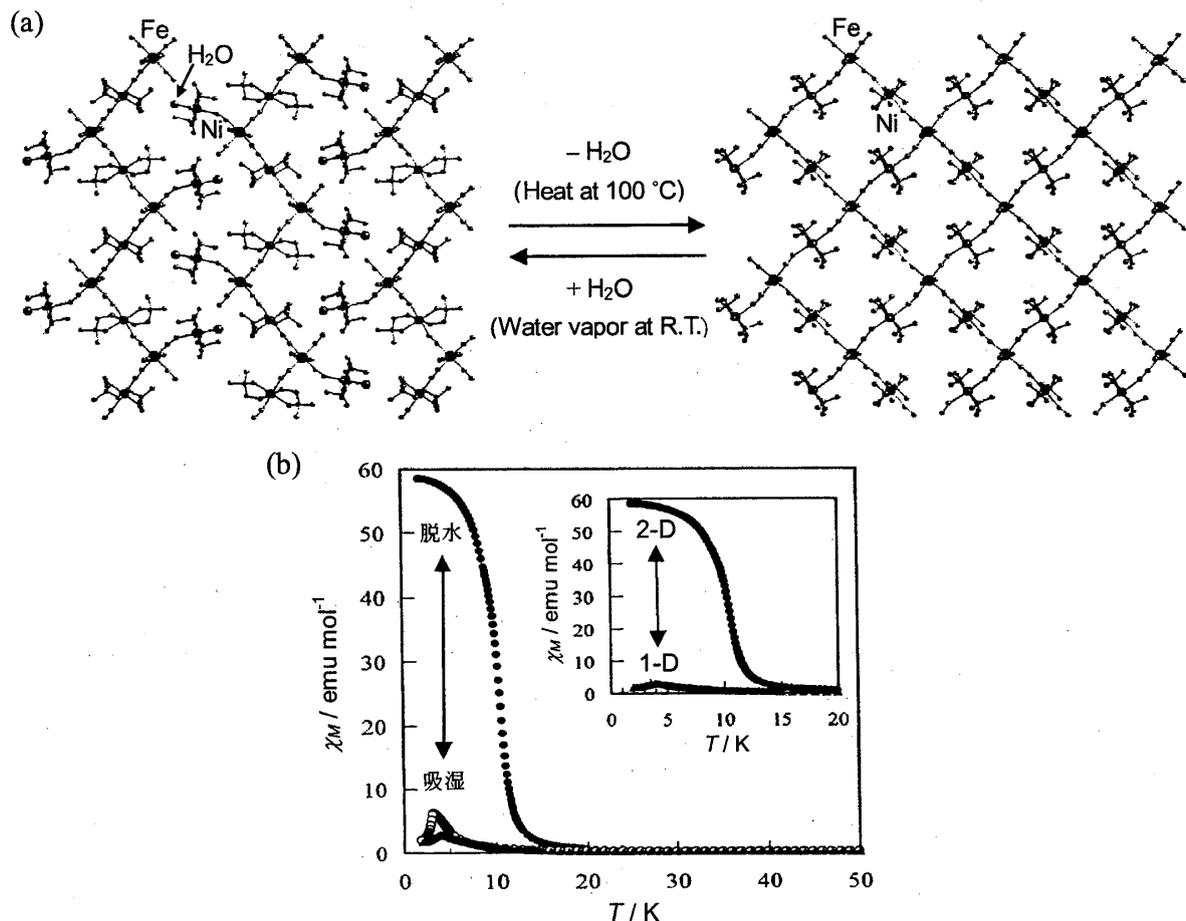


図 4 一次元  $Ni^{II}Fe^{III}$  磁性体  $[Ni(1,1-dmen)_2(H_2O)][Ni(1,1-dmen)_2][Fe(CN)_6](BPDS)_{0.5} \cdot 3H_2O$ : 配位水の吸脱着による (a) 一次元及び二次元構造間の変換と (b) 磁気特性の変化

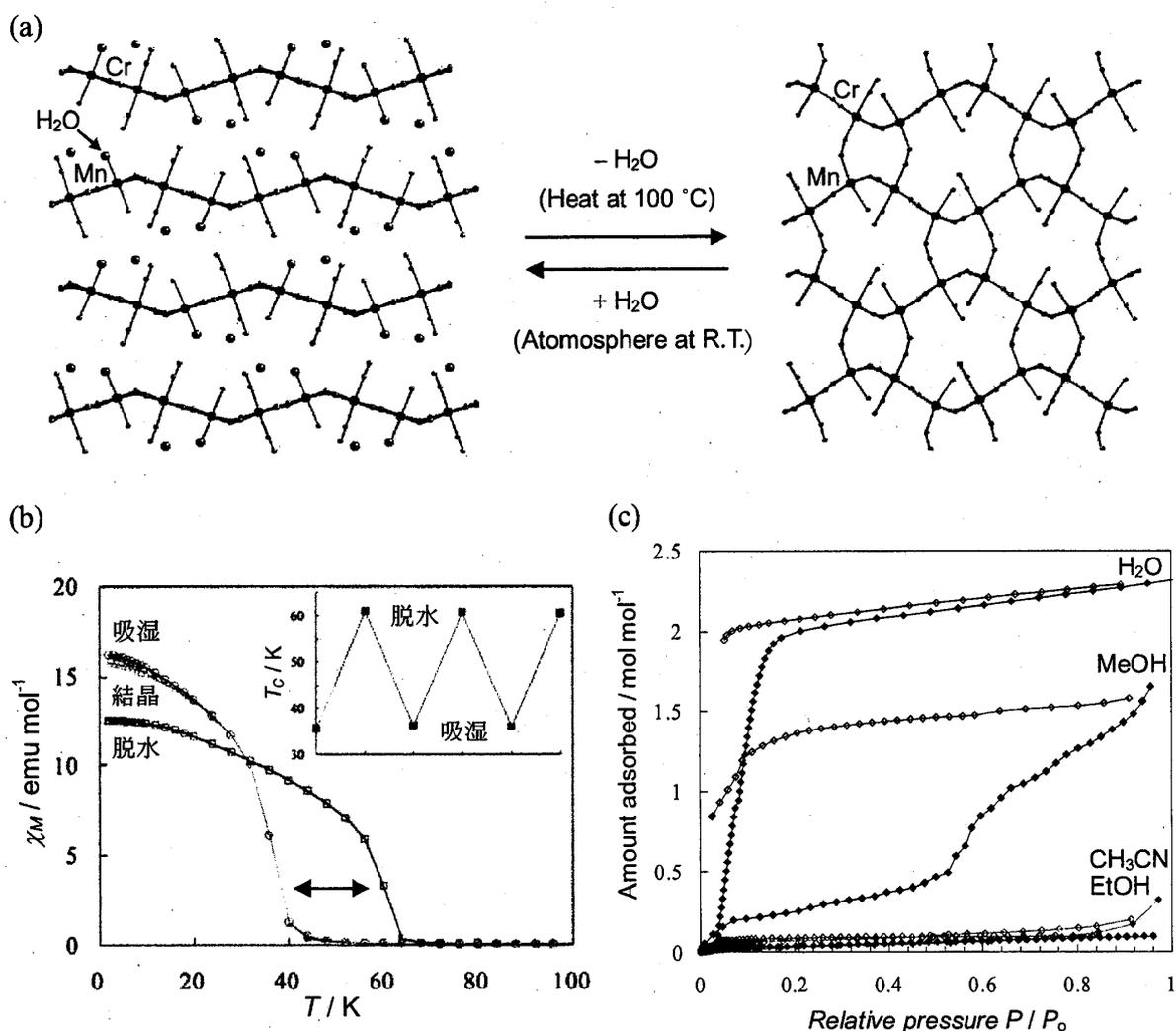


図 5 二次元 Mn<sup>II</sup>Cr<sup>III</sup> フェリ磁性体 [Mn(NNdmenH)(H<sub>2</sub>O)][Cr(CN)<sub>6</sub>] $\cdot$ H<sub>2</sub>O : 配位水の吸脱着による (a) 二次元及び三次元構造間の変換と (b) 磁気特性の変化、(c) 脱水相の室温における溶媒の吸着等温線

これらの Metal-complex-bridged PCPMs では、Organic-radical-bridged PCPMs と比べると磁気転移温度は上昇したものの、依然としてその向上は課題である。最近では Sutter らが、ヘプタシアノモリブデン(III)酸イオン [Mo(CN)<sub>7</sub>]<sup>4-</sup> を用いた多孔性磁性体 [ $\{Mn(HL)(H_2O)\}_2Mn\{Mo(CN)_7\}_2\} \cdot 2H_2O$ ] が、脱水後に 106 K で磁気相転移を示すことを報告した[20]。この化合物は [Mo(CN)<sub>7</sub>]<sup>4-</sup> が不安定であるために取り扱いが困難であるが、脱水後も多孔性構造を保持しており、気体の吸着も可能であることから、O<sub>2</sub> や NO などの常磁性分子の導入により、ホスト-ゲスト間での磁氣的相互作用や、内部磁場によるゲスト分子の特異的な配列、分離などの機能発現が期待される。

シアノ架橋磁性体の代表例である Prussian Blue 類縁体 (PBAs) としては、Ohkoshi らが 2004 年に Co<sup>II</sup>[Cr<sup>III</sup>(CN)<sub>6</sub>]<sub>2/3</sub> $\cdot$ zH<sub>2</sub>O において磁気特性の湿度応答を報告している[21]。

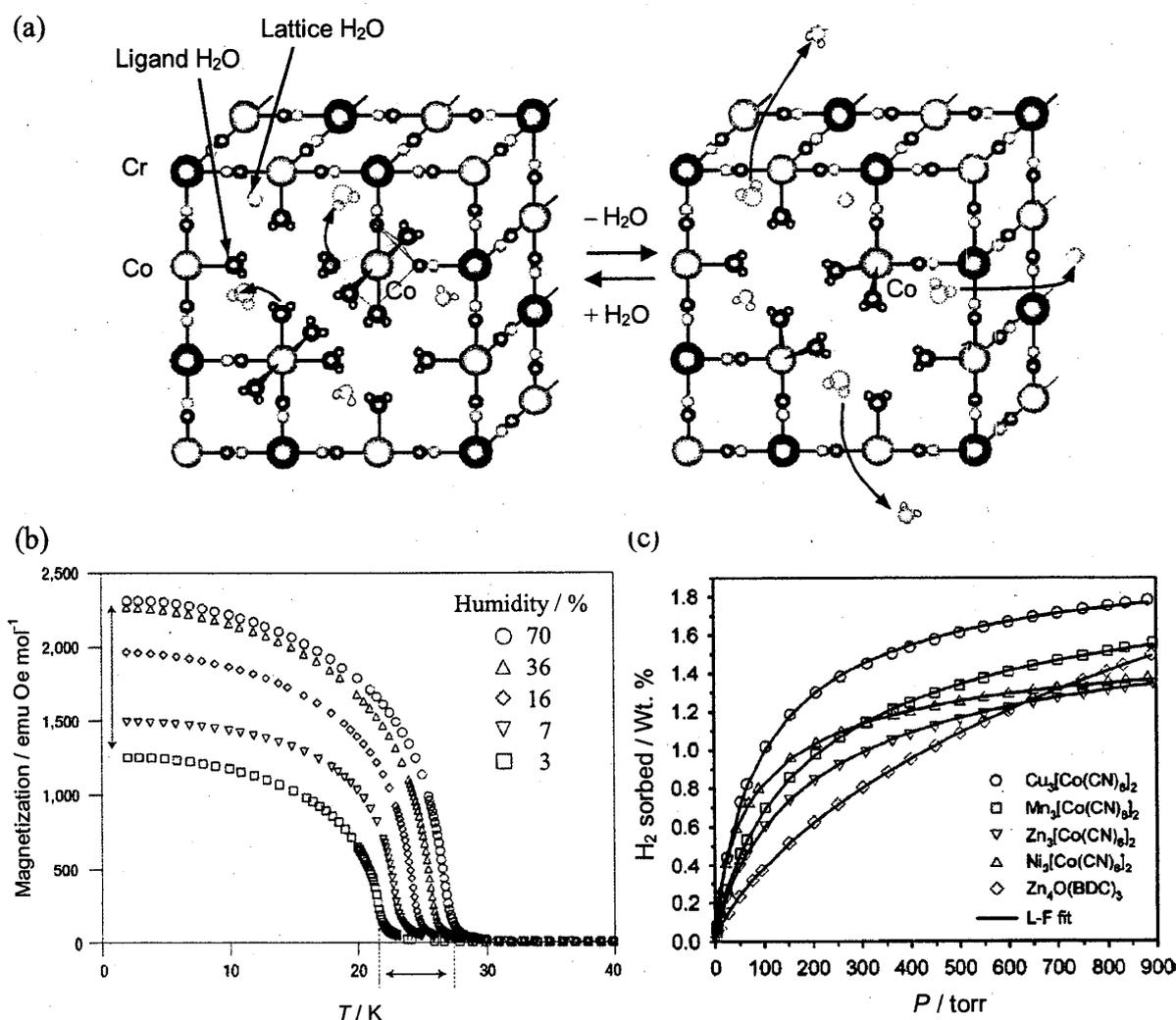


図 6 Prussian-blue 類縁体  $\text{Co}^{\text{II}}[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{2/3}z\text{H}_2\text{O}$  の (a) 脱水による構造変化の模式図、(b) 磁気挙動の湿度依存性、(c)  $\text{M}^{\text{II}}_3[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2$  ( $\text{M} = \text{Cu}, \text{Mn}, \text{Zn}, \text{Ni}$ ) の水素吸着能

この  $\text{M}^{\text{II}} : [\text{M}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-} = 3 : 2$  型 PBA は Face-centered-cubic (FCC) 構造を有するが、この組成比では  $\text{M}^{\text{II}}$  周りの配位可能サイト数とシアノ基の数のミスマッチのため、 $\text{M}^{\text{II}}$  周りの平均配位環境はシアノ窒素 4 つと水 2 つとなる。実際には FCC 構造中の  $[\text{M}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$  サイトに欠損が生じ、それを結晶水が埋めている。従って、3:2 型の PBA 磁性体は不規則ながらも多孔性を有しており、ゲートサイズは約  $1 \times 1 \text{ nm}^2$  と見積もられる。 $\text{Co}^{\text{II}}[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{2/3}z\text{H}_2\text{O}$  の磁気特性は、結晶水ならびに配位水の吸脱着により可逆的に変換可能である。この化合物の色は、周辺環境を高湿度 (80%) から低湿度 (3%) に変化させると、ピンクから青へと変化する。これは、シリカゲルに添加されている塩化コバルトと同様に、低湿度下で配位水が抜けることで、 $\text{Co}^{\text{II}}$  周りの配位環境が 6 配位八面体から 4 配位四面体へと変化することに由来する (図 6(a))。この配位環境の変化に伴い、磁気特性も大きく変化する。高湿度下では 6 配位の  $\text{Co}^{\text{II}}$  と  $\text{Cr}^{\text{III}}$  は強磁性的に相互作用するが、低湿度下で生じる 4 配位の  $\text{Co}^{\text{II}}$  は  $\text{Cr}^{\text{III}}$  と反強磁性的に相互作

用し、転移温度も湿度の低下に伴って 28 K から 22 K へと低下する (図 6(b))。また、これらの色と磁気特性の変化は可逆的である。従って  $\text{Co}^{\text{II}}[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{2/3} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  は、湿度という外場を利用して  $\text{Co}^{\text{II}}$  周りの配位環境を変えることで、光学のおよび磁氣的性質を可逆的に変換可能な化合物であり、多孔性磁性体が発現しうる外場応答型多重機能の好例となっている。PBA を多孔体として評価した例としては、2002 年に Long らが報告したペンタシアノコバルト(II)酸イオンを用いた  $\text{Co}^{\text{II}}_3[\text{Co}^{\text{II}}(\text{CN})_5]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  がある[22]。この化合物はマイクロ孔を有しており、完全に脱水したサンプルは 77 K で Type I 型の  $\text{N}_2$  吸着を示す。さらにこの化合物では、 $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$  が五配位 Square-pyramid 型であるため、配位不飽和な  $\text{Co}^{\text{II}}$  上の空きサイトへの酸素の選択的化学吸着も期待される。また、同じく Long らは  $\text{M}^{\text{II}}_3[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  を用いて、系統的に水素吸蔵特性も評価して、PBAs の多孔体としての有用性が示している (図 6(c)) [23]。

### (3) Self-assembled PCPMs

多孔性配位高分子 PCPs の研究例は近年指数関数的に増加しており、その中でカルボン酸は最も頻繁に用いられる架橋配位子である[3-6]。常磁性金属イオンをカルボン酸で架橋した場合、稀に短い  $\mu_2$ -型架橋構造を多次元に展開した酸化物に近い構造が得られ、磁気秩序を示す場合がある。そのような化合物の中で、磁気秩序と同時に多孔性を有する PCPs がいくつか見出され、注目を集めている[24-27]。これらの化合物は (1) と (2) で紹介した化合物とは異なり、短い架橋構造による比較的剛直なフレームワークを有しており、ゲスト分子を取り除いても構造は大きく変化しない。また、この化合物群は水熱合成条件下で合成される。水熱合成 (hydrothermal synthesis) とは、高温高压の溶媒下で行われる化合物の合成あるいは結晶成長のことで、常温常圧では溶解しない物質でもこの条件下では溶解するため、通常得られないような物質の合成が可能であり、無機物の合成には古くから用いられている。配位高分子の合成においても、高温条件のためにエントロピーが小さくなり、無限構造が形成されやすくなるという利点がある。その反面、構造制御は難しく、予想外の構造が得られることも多い。

Kobayashi, Kurmoo らは 2004 年に  $\text{Mn}^{\text{II}}$  イオン間を蟻酸で架橋した  $[\text{Mn}_3(\text{HCOO})_6]$  が多孔性を有するフェリ磁性体であることを報告した[24,25]。 $[\text{Mn}_3(\text{HCOO})_6]$  は  $\text{MnMn}_4$  tetrahedra (図 7(a)) をダイヤモンド型に連結した構造を形成しており、 $0.4 \times 0.5 \text{ nm}^2$  のチャンネル型細孔を有する (図 7(b))。 $[\text{Mn}_3(\text{HCOO})_6]$  は、 $\text{Mn1-Mn2}$  間に強い強磁性的相互作用が、 $\text{Mn1-Mn3}$  及び  $\text{Mn1-Mn4}$  間に弱い反磁性的相互作用が働き、全体として 8.1 K でフェリ磁性体に転移する。この化合物はチャンネル内に多様なゲスト分子を包摂可能であり、それにより  $\text{Mn1-O-Mn2}$  の結合角がわずかに変化するため、ゲスト分子に応じて転移温度が 4.8 K から 9.7 K の間で変化する。類縁体  $[\text{Fe}_3(\text{HCOO})_6]$  においては、40 種類以上のゲスト分子の包摂および磁気特性のゲスト依存性が報告されている[26]。蟻酸架橋以外の化合物としては、Kurmoo, Kepart らが 2005 年に報告した

$[\text{Co}_3(\text{OH})_2(\text{C}_4\text{O}_4)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  が挙げられる[27]。この化合物は、Co イオンを  $\text{OH}^-$  が架橋した一次元リボン構造を四角酸  $\text{C}_4\text{O}_4^{2-}$  が連結した三次元構造を形成しており、リボンと平行な方向に一次元チャンネル型細孔を有する (図 8(a))。チャンネル内に存在する水を取り除くと、磁氣的性質が反強磁性から強磁性へと大きく変化する (図 8(b))。ここでは、水の吸脱着によって骨格構造はほとんど変化しないため、ゲストの水分子を介して反強磁性的相互作用が働いていると推測されている。

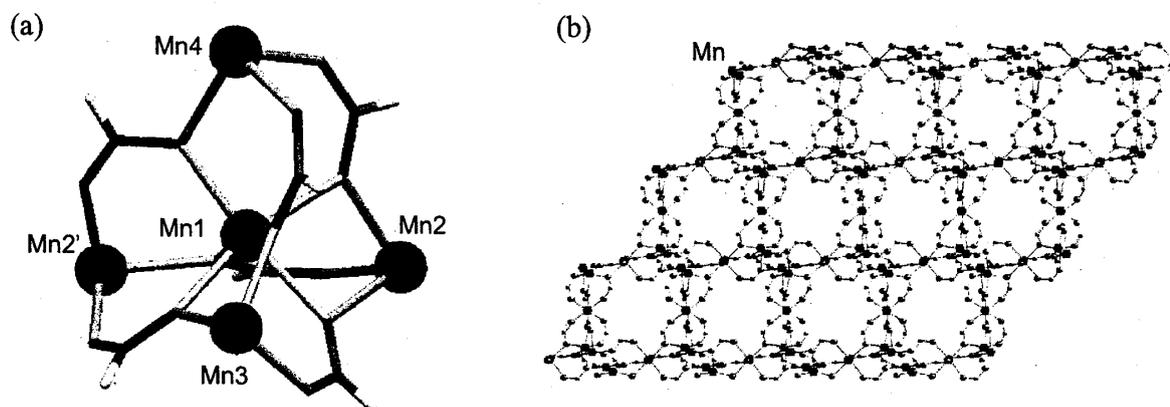


図 7 多孔性フェリ磁性体  $[\text{Mn}_3^{\text{II}}(\text{HCOO})_6]$ : 蟻酸架橋による (a)  $\text{Mn}^{\text{II}}$  5核ユニットと(b) 一次元チャンネル型細孔を有する骨格構造

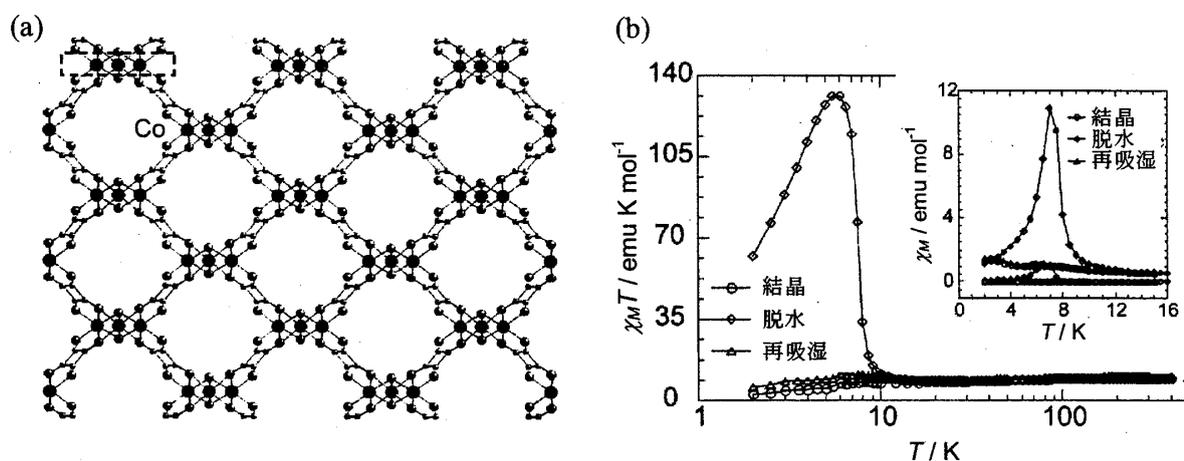


図 8 多孔性磁性体  $[\text{Co}_3(\text{OH})_2(\text{C}_4\text{O}_4)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ : (a) 一次元リボン構造 (点線で囲んだ部分、紙面に垂直方向に伸展) の四角酸架橋により構築した三次元多孔構造、(b) 水の吸脱着による磁気特性変化

2006 年には Kobayashi, Kurmoo らが、前述の  $[\text{Mn}_3(\text{HCOO})_6]$  に  $\text{EtOH}$  を包摂させた  $[\text{Mn}_3(\text{HCOO})_6] \cdot \text{EtOH}$  が 165 K 以下で強誘電性を示すことを報告した (図 9(a)) [27]。ゲストを含まない状態では強誘電性を示さないことから、ゲストである  $\text{EtOH}$  が強誘電

性の原因となっていると思われる。単結晶X線回折における反転対称を破るピークの強度は非常に弱く、強誘電性発現の直接的な原因解明には至っていないものの、多孔性の分子性結晶が強誘電性を示す初めての例と言える。 $[\text{Mn}_3(\text{HCOO})_6] \cdot \text{EtOH}$  は 8.5 K 以下でフェリ磁性体となるため、この温度以下ではフェリ磁性と強誘電性が共存した状態であると考えられる。また、この化合物は、キラルなアルコールをゲストとして導入することで、結晶の空間群を  $P2_1/c$  から  $P2_1$  に変化させて、反転対称性を消滅させ得ることも報告されている (図 9(b)) [25]。これらの化合物系を用いて、PCPMs への適切なゲスト分子を導入により磁性と誘電性の共存を可能とするプロトコルが示され、今後は強磁性と強誘電性が相関するマルチフェロイクスへの発展も期待される。

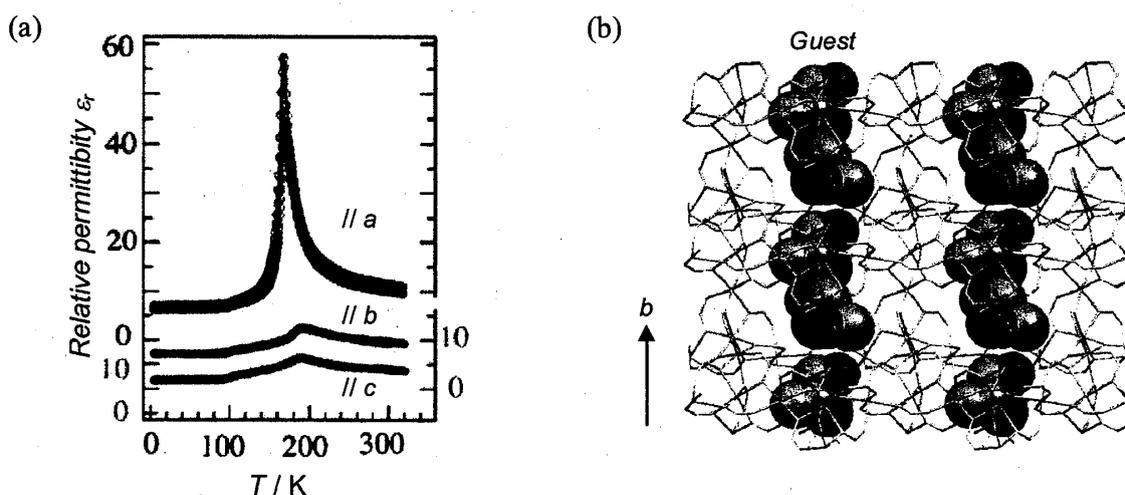


図 9 (a)  $[\text{Mn}_3(\text{HCOO})_6] \cdot \text{EtOH}$  の比誘電率  $\epsilon_r$  の異方的温度依存性 (EtOH は  $b$  軸に沿って配列している) (b)  $[\text{Mn}_3(\text{HCOO})_6]$  の一次元細孔における光学活性なゲスト分子  $R$ -2-chloropropan-1-ol の配列

### <結語>

多孔性配位高分子磁性体 PCPMs は、多孔性と磁性が共存する新しい物質群であり、既存の無機材料、炭素材料では実現困難な様々な興味深い物性を示すことを紹介してきた。磁石としての PCPMs は、その転移温度が欠点となるものの、配位高分子 PCPs の特徴を継承しており、特に柔軟な骨格構造を活かして、ゲスト分子の吸脱着により構造と磁気特性が変化する化学的応答を実現した。また磁気特性に限らず、色調変化などの光学的性質や強誘電性などの電気的性質においても同様の応答が示された。本稿では割愛したが、他にも PCPM の圧力応答[29,30]や、スピנקロスオーバー部位を導入した PCPs におけるゲスト分子への応答[31,32]も報告されている。PCPMs は、化学的および物理的刺激により共存・相関した磁氣的、光学的、電気的物性を変換可能な、環境応答型の多重機能発現の舞台を提供しうる興味深い物質群であり、今後は更に広範で懐の深いサイエンスの展開が期待される。

## References

1. O. Kahn, *Molecular Magnetism*, WILEY-VCH, Weinheim, **1993**.
2. J. S. Miller, M. Drillon, Ed., *Magnetism: Molecules to Materials Vol. 1 - 5*, WILEY-VCH, Weinheim, **2001-2005**.
3. S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 2334, **2004**.
4. O. M. Yaghi, M. O'Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim, *Nature*, **423**, 705, **2003**.
5. R. Matsuda, R. Kitaura, S. Kitagawa, Y. Kubota, R. V. Belosludov, T. C. Kobayashi, H. Sakamoto, T. Chiba, M. Takata, Y. Kawazoe, Y. Mita, *Nature*, **436**, 238, **2005**.
6. G. Férey, C. Mellot-Dranznieks, C. Serre, F. Millange, J. Dutour, S. Surblé, I. Margiolaki, *Science*, **309**, 2040, **2005**.
7. D. Maspoch, D. Ruiz-Molina, K. Wurst, N. Domingo, M. Cavallini, F. Biscarini, J. Tejada, C. Rovira, J. Veciana, *Nature Mater.*, **2**, 190, **2003**.
8. D. Maspoch, D. Ruiz-Molina, J. Veciana, *J. Mater. Chem.*, **14**, 2713, **2004**.
9. M. Ohba, H. Ōkawa, N. Fukita, Y. Hashimoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 1011, **1997**.
10. H. Miyasaka, N. Matsumoto, N. Re, E. Gallo, H. Ōkawa, *Inorg. Chem.*, **36**, 670, **1997**.
11. J. Larionova, S. A. Chavan, J. V. Yakhmi, A. G. Frøystein, J. Sletten, C. Sourisseau, O. Kahn, *Inorg. Chem.*, **36**, 6374, **1997**.
12. H. Miyasaka, H. Ieda, N. Matsumoto, N. Re, R. Crescenzi, C. Floriani, *Inorg. Chem.*, **37**, 255, **1998**.
13. N. Usuki, M. Ohba, H. Ōkawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **75**, 1693, **2002**.
14. M. Verdaguer, A. Bleuzen, V. Marvaud, J. Vaissermann, M. Seuleiman, C. Desplanches, A. Sculler, C. Train, R. Garde, G. Gelly, C. Lomenech, I. Rosenman, P. Veillet, C. Cartier, F. Villain, *Coord. Chem. Rev.*, **190-192**, 1023, **1999**.
15. M. Ohba, H. Ōkawa, *Coord. Chem. Rev.*, **198**, 313, **2000**.
16. H. Ōkawa, M. Ohba, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **75**, 1191, **2002**.
17. N. Yanai, W. Kaneko, K. Yoneda, M. Ohba, S. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 3496, **2007**.
18. W. Kaneko, M. Ohba, S. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 13706, **2007**.
19. S. I. Ohkoshi, Y. Tsunobuchi, H. Takahashi, T. Hozumi, M. Shiro, K. Hashimoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 3084, **2007**.
20. J. Milon, M. C. Daniel, A. Kaiba, P. Guionneau, S. Brandes, J. P. Sutter, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 13872, **2007**.
21. S. I. Ohkoshi, K. I. Arai, Y. Sato, K. Hashimoto, *Nature Mater.*, **3**, 857, **2004**.
22. L. G. Beauvais, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 12096, **2002**.
23. S. S. Kaye, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 6506, **2005**.

24. Z. M. Wang, B. Zhang, H. Fujiwara, H. Kobayashi, M. Kurmoo, *Chem. Commun.*, 416, **2004**.
25. Z. Wang, Y. Zhang, T. Liu, M. Kurmoo, S. Gao, *Adv. Func. Mater.*, *17*, 1523, **2007**.
26. B. Zhang, Z. M. Wang, M. Kurmoo, S. Gao, K. Inoue, H. Kobayashi, *Adv. Func. Mater.*, *17*, 577, **2007**.
27. M. Kurmoo, H. Kumagai, K. W. Chapman, C. J. Kepert, *Chem. Commun.*, 3012, **2005**.
28. H. B. Cui, Z. M. Wang, K. Takahashi, Y. Okano, H. Kobayashi, A. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.*, *128*, 15074, **2006**.
29. M. B. Salah, S. Vilminot, G. Andre, M. Richard-Plouet, T. Mhiri, S. Takagi, M. Kurmoo, *J. Am. Chem. Soc.*, *128*, 7972, **2006**.
30. W. Kaneko, M. Mito, S. Kitagawa, M. Ohba, *Chem. –Eur. J.*, **2008**, in press.
31. V. Niel, A. L. Thompson, M. C. Munoz, A. Galet, A. E. Goeta, J. A. Real, *Angew. Chem. Int. Ed.*, *42*, 3760, **2003**.
32. C. J. Kepert, *Chem. Commun.*, 695, **2006**.