

## シアノ架橋錯体磁性体の圧力応答

### Pressure Response of Cyanide-bridged Coordination Polymer Magnets

大場正昭

京都大学大学院工学研究科

Masaaki Ohba

Graduate School of Engineering, Kyoto University

Structures and magnetic properties of four types of 3-D cyanide-bridged bimetallic coordination polymer magnets:  $[\text{Mn}(\text{en})_3][\text{Cr}(\text{CN})_6]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (**1**; en = ethylenediamine),  $[\text{Ni}(\text{dipn})_3][\text{Cr}(\text{CN})_6]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (**2**; dipn = *N,N*-di(3-aminopropyl)amine)  $[\text{Ni}(\text{dipn})_2][\text{Ni}(\text{dipn})(\text{H}_2\text{O})][\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$  and  $[\text{Mn}(\text{4dmap})_4][\text{Cr}(\text{CN})_6]_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (**4**; 4dmap = 4-dimethylamino pyridine), were examined under hydrostatic pressure up to 19.8 GPa. Compound **1** showed the reversible crystalline-to- amorphous-like phase change and shift of the ferrimagnetic phase transition temperature. The magnetic phase of **2** was reversibly converted between ferromagnetic and paramagnetic-like phase while maintaining its crystallinity. The porous compound **3** was easily and irreversibly amorphized and lost the ferromagnetic phase under low pressure. Compound **4** formed a doubly-interpenetrated-type ferromagnetic framework and exhibited a reversible modulation of  $T_c$ . These flexible cyanide-bridged frameworks demonstrated well the pressure response depending on the magnetic structure and the framework strength in the GPa range.

#### 1. はじめに

物質科学における化学の重要な役割は、新規化合物の創製に加えて、分子から新しい機能・物性を創出することにある。常磁性の有機または無機分子を基に磁気秩序を発現させる「分子磁性体 (molecular-based magnets)」は、1980年代に設計概念が提唱されて以来盛んに研究されている。分子磁性体の研究では、構造と磁氣的相互作用を合理的にデザインし、磁気モーメントを長距離に渡り秩序配列させることが第一段階である。錯体分子を用いた錯体磁性体（配位高分子磁性体; coordination polymer magnets）は、金属錯体特有の立体構造制御が可能であり、比較的弱い配位結合で構築された多様で柔軟な構造や、バルクの磁気特性、量子磁性、多重物性から外場応答に至る機能・物性は、現在も多くの興味を集めている[1-3]。錯体磁性体の磁気特性は、酸化物磁石や合金磁石に及ばないものの、その内部空間を利用したゲスト分子による化学的刺激や、光、圧力などの物理的刺激への敏感な応答が期待される[4-8]。筆者らは、これまでにヘキサシアノ金属酸イオン  $[\text{M}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}$ ) を用いて、様々な規則構造を有する錯体磁性体を合成し、構造と磁性および機能の研究を進めてきた[7-14]。  $[\text{M}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$  は6方向に架橋を展開できる「錯体配位子」であり、これと反応させる第二の金属錯体ユニット  $[\text{M}'(\text{L})_x]^{m+}$  の対称性、配位可能サイトの数や嵩高さを補助配位子 L によって調整することで、骨格構造の制御が可能である。また、シアノ架橋は磁氣的相互作用の良好な伝達体であり、かつ周辺環境に合わせてその結合距離と角度が変化しうる優れた柔軟性を有する。本研究ではこの構

造柔軟性に着目し、構造および磁気構造の異なる化合物を用いて、それらの圧力応答を最大 19.8 GPa までの圧力下で比較検討した[7,8].

## 2. 測定

磁化の圧力依存は、圧力  $P$  が  $P \leq 1.5$  GPa の低圧下測定では Cu-Be 製のピストンシリンダー型クランプセル、 $P \leq 20$  GPa までの高圧下測定では超小型のダイヤモンドアンビルセル (DAC; 図 1) を、Quantum Design MPMS-XL5R SQUID 磁束計に挿入して測定した。クランプセルを用いた場合は、テフロンセルの中に約 10 mg の試料と、圧力媒体として Apiezon-J オイル、圧力マーカーとして Pb を入れて蓋を閉じ、それを上下からジルコニア、O リング、ジルコニアで挟み、準静的に加圧した。実効圧力は、Pb の超伝導転移温度をプローブとして見積もった[15]。DAC の場合は、0.2 mm 厚の Cu-Be 製 ( $P \leq 5$  GPa) または Re 製 ( $P \geq 5$  GPa) のガスケットを用いて、直径 0.2 mm のサンプルスペースに約 4 $\mu$ g のサンプル、圧力媒体として Daphne oil、圧力マーカーとしてルビーの粉末を 1 粒入れて、キュレット面の直径が 0.5 mm のダイヤモンドで挟んで加圧した[16,17]。圧力は、ルビー蛍光の R1 線 (292.42 nm) のシフトにより、校正式  $d\lambda/dP=0.364$  nm/GPa から見積もった[18]。試料が微量であるため、5 kOe の dc 磁場下で試料および DAC 自体の磁化を注意深く測定した。粉末 X 線回折 (XRPD) の圧力依存は、DAC を用いて高エネルギー加速器研究機構 (KEK) にて測定した。DAC のキュレット面の直径は 0.6 mm であり、0.2 mm 厚の Cu-Be 製ガスケットを用いて、0.2 mm 径のサンプルスペースに粉末試料、圧力媒体として Fluorine oil (FC70)、圧力マーカーとしてルビーの粉末を入れた。

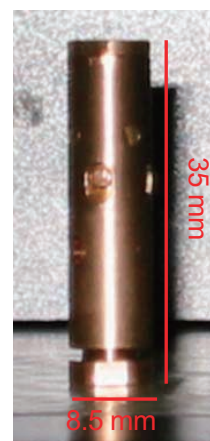


図 1 DAC の写真

## 3. 常圧下の構造と磁性

以下の 4 種の化合物は、全て  $M^{II}:M^{III}=3:2$  型の錯体磁性体であるが、異なる骨格構造と磁性を示す。骨格構造の違いは、結節点である金属イオン周りの架橋の数 ( $n_{M(III)}$ ,  $n_{M(II)}$ ) と金属錯体ユニット  $[M^{II}(L)]^{2+}$  の立体構造、磁性の違いは M(III) と M(II) 間の磁氣的相互作用に因る。表 1 に各化合物の構造と磁性についてまとめ、以下で簡単に述べる。

表 1 各化合物の常圧下の構造と磁性

化合物	Mn(II)Cr(III) (1)	Ni(II)Cr(III) (2)	Ni(II)Fe(III) (3)	Mn(II)Cr(III) (4)
補助配位子	en: 2座	dipn: 3座	dipn: 3座	4dmap: 単座
$n_{M(III)}$	4	3	3, 2	2
$n_{M(II)}$	6	6, $\bar{3}$	4	$\bar{3}$
空間群	C2/c	$Pa\bar{3}$	C2/c	$R\bar{3}$
密度 / gcm <sup>-3</sup> (結晶水を除く)	1.431	1.420	1.188	1.144
空隙率 / %	13.9	5.0	28.2	13.7
磁性	フェリ磁性	強磁性	強磁性	フェリ磁性
$T_c$ / K	69	42	8.5	17
$dT_c/dP$ / K·GPa <sup>-1</sup>	19.4 ( $\leq 1.03$ GPa)	5.0 ( $\leq 1.20$ GPa)	-----	8.4 ( $\leq 1.00$ GPa)
$a$ / GPa <sup>-1</sup>	0.28	0.12	-----	0.49

$\text{Mn}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}$  フェリ磁性体  $[\text{Mn}(\text{en})]_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (**1**; en = ethylenediamine) [13]

化合物 **1** では  $\text{Mn}^{\text{II}}$  の補助配位に二座のジアミン配位子 en を用いており,  $[\text{Mn}(\text{en})]^{2+}$  には 4 つの配位可能サイトがある ( $n_{\text{Mn}(\text{II})} = 4$ ).  $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$  の 6 つのシアノ基が隣接する  $[\text{Mn}(\text{en})]^{2+}$  に結合して ( $n_{\text{Cr}(\text{III})} = 6$ ), Cr-CN-Mn 架橋による 3 次元骨格構造を形成している (図 2). この構造は, 3 つの  $\text{Cr}^{\text{III}}$  と 4 つの  $\text{Mn}^{\text{II}}$  を頂点に配して, 1 つの頂点と 4 つの辺が欠損した  $\text{Cr}_3\text{Mn}_4$  不完全キューバン構造が基になっている. 骨格構造の空隙率は 13.9% と見積もられる. 磁気的には,  $\text{Cr}^{\text{III}}$  ( $d^3$ ) と  $\text{Mn}^{\text{II}}$  ( $d^5$ ) はシアノ架橋を介して反強磁性的に相互作用しており, **1** は磁気相転移温度  $T_c = 69 \text{ K}$  以下でフェリ磁性を示す.

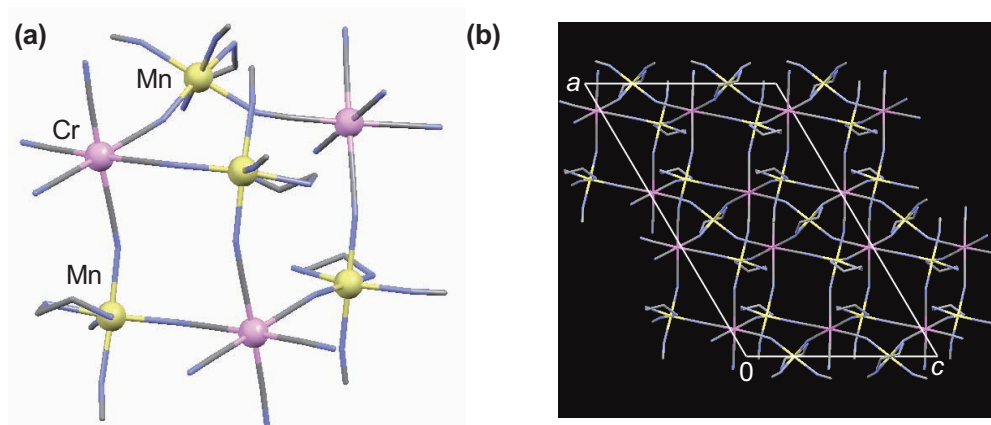


図 2  $[\text{Mn}(\text{en})]_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (**1**) の (a) 基本構造と (b) 骨格構造 (結晶水は省略)

$\text{Ni}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}$  強磁性体  $[\text{Ni}(\text{dipn})]_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (**2**; dipn = *N,N*-di(3-aminopropyl)amine) [11]

化合物 **2** では,  $\text{Ni}^{\text{II}}$  の補助配位に三座のトリアミン配位子 dipn を用いているため,  $[\text{Ni}(\text{dipn})]^{2+}$  の配位可能サイトは 3 つに減っているが, **1** より対称性の高い空間群  $P\bar{6}3$  で結晶化している.  $[\text{Cr}(1)(\text{CN})_6]^{3-}$  と  $[\text{Cr}(2)(\text{CN})_6]^{3-}$  の全てのシアノ基が隣接する  $[\text{Ni}(\text{dipn})]^{2+}$  のアキシャル位に結合して, 4 つの Cr(1) と 4 つの Cr(2) を頂点に, 12 の  $\text{Ni}^{\text{II}}$  を辺の中点に配した  $\text{Cr}_8\text{Ni}_{12}$  キューバン構造を基にした等方的な 3 次元骨格を構築している (図 3).  $[\text{Cr}(3)(\text{CN})_6]^{3-}$  はキューバン構造内に存在し, facial- $\mu_3$  架橋モードで 3 つの  $[\text{Ni}(\text{dipn})]^{2+}$  のエカトリアル位に結合しており, 骨格構造をより堅固なものにしている. 骨格構造の空隙率は 5.0% と見積もられる. この化合物は,  $\text{Cr}^{\text{III}}$  ( $d^3$ ) と  $\text{Ni}^{\text{II}}$  ( $d^8$ ) が磁気軌道の厳密直交により強磁性的に相互作用しており,  $T_c = 42 \text{ K}$  で強磁性秩序を示す. 保磁力はわずか 3 Oe であり, 等方的な構造を反映した軟磁性体である.

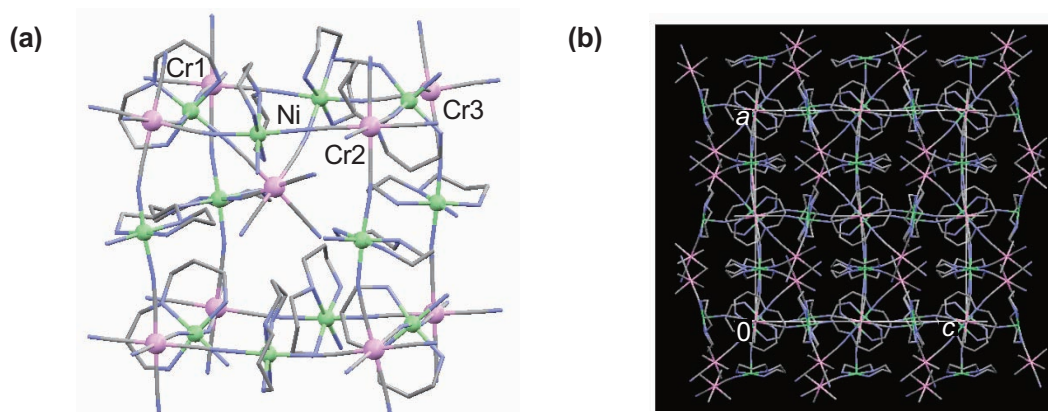


図 3  $[\text{Ni}(\text{dipn})]_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (**2**) の (a) 基本構造と (b) 骨格構造 (結晶水は省略)

$\text{Ni}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$  強磁性体  $[\text{Ni}(\text{dipn})]_2[\text{Ni}(\text{dipn})(\text{H}_2\text{O})][\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$  (**3**) [9]

化合物 **3** では、**2** と同様に  $\text{Ni}^{\text{II}}$  の補助配位に  $\text{dipn}$  を用いているが、異なる構造を形成している。 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  の面内の3つのシアノ基が3つの $[\text{Ni}(\text{1})(\text{dipn})]^{2+}$  に結合して  $bc$  面に広がった2次元シート構造を形成している。さらに  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  の軸位のシアノ基と  $[\text{Ni}(\text{2})(\text{dipn})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  が結合することで、この2次元シートが  $a$  軸に沿って連結されて、約  $0.4 \times 0.4 \text{ nm}^2$  のハニカム型チャンネル型細孔を有する3次元 pillared-layer 型構造が形成されている (図4)。骨格構造の空隙率は28.2%と、化合物 **1, 2** と比べてかなり大きい。結晶水の位置は、空隙内でディスオーダーしている。磁気的には、低スピン  $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{d}^5)$  と  $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{d}^8)$  が磁気軌道の厳密直交により強磁性的に相互作用して、 $T_c = 8.5 \text{ K}$  以下で強磁性が観測される。

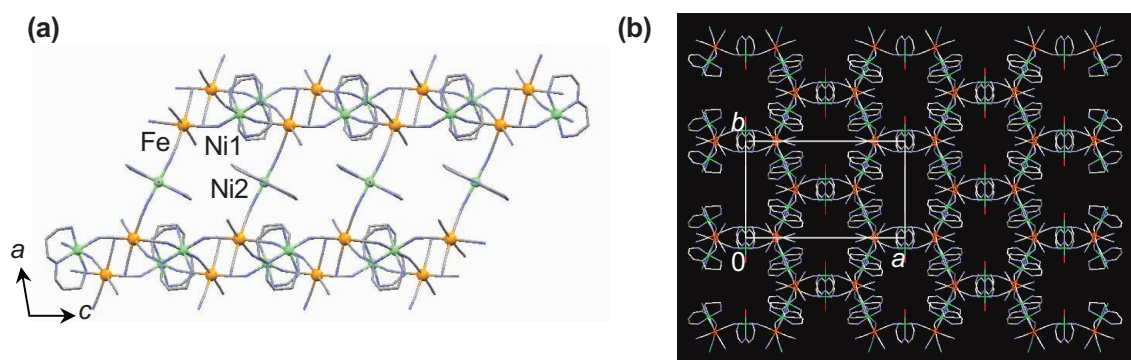


図4  $[\text{Ni}(\text{dipn})]_2[\text{Ni}(\text{dipn})(\text{H}_2\text{O})][\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$  (**3**)の(a)  $b$  軸投影図と(b)  $c$  軸投影図 (結晶水は省略)

$\text{Mn}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}$  フェリ磁性体  $[\text{Mn}(\text{4dmap})_4]_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (**4**; 4dmap = 4-dimethylaminopyridine) [8]

化合物 **4** では、単座のピリジン配位子 4dmap を補助配位に用いており、 $[\text{Mn}(\text{4dmap})_4]^{2+}$  は2つの配位可能サイトを有する。 $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$  は、隣接する2つの $[\text{Mn}(\text{1})(\text{4dmap})_4]^{2+}$  と1つの $[\text{Mn}(\text{2})(\text{4dmap})_4]^{2+}$  に meridional 型で結合して Cr-CN-Mn 架橋を形成している。頂点に Cr、辺の中点に Mn(1) を配置した  $\text{Cr}_6\text{Mn}(1)_6$  シクロヘキサン型構造が、さらに Cr-CN-Mn(2) 結合で伸展して、 $6, 10^2 \text{ net}$  型3次元構造を構築している (図5)。これは多孔性構造であり、結晶の密度は**3**よりも低いが、結晶格子内で2つの独立した構造が相互貫入 (interpenetrate) しているため、空隙率 (13.7%) は**1**と同程度となっている。相互貫入した構造同士は、4dmap を介して  $\pi \cdots \pi$  相互作用している。この化合物は、**1**と同様に  $\text{Cr}^{\text{III}}$  と  $\text{Mn}^{\text{II}}$  間に反強磁性的相互作用が働き、 $T_c = 17 \text{ K}$  でフェリ磁性秩序を示す。また、 $\text{Cr}^{\text{III}}$  と  $\text{Mn}^{\text{II}}$  の等方的電子配置と対称性の高い構造を反映して、保磁力がほぼゼロの軟磁性体である。

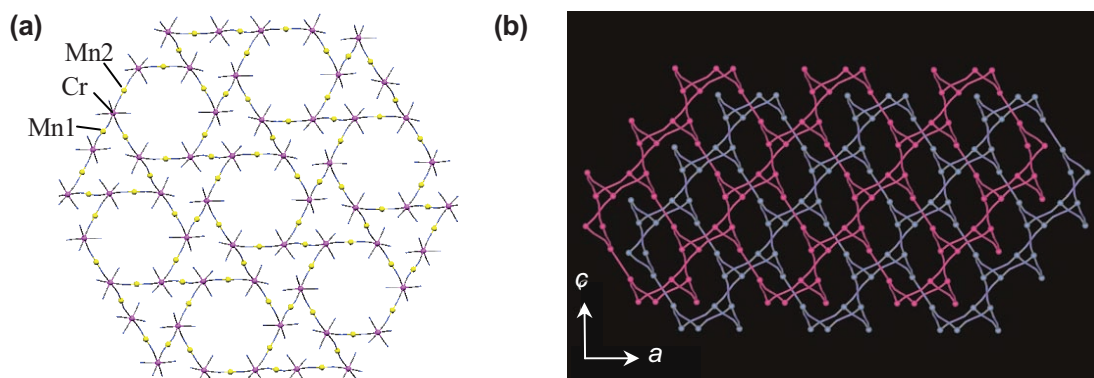


図5  $[\text{Mn}(\text{4dmap})_4]_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (**4**)の(a)基本骨格構造の  $c$  軸投影図と(b)二重相互貫入構造 (結晶水と補助配位子は省略)

#### 4. 構造の圧力応答

図6に化合物1, 2のXRPDの圧力依存を示す. また, XRPDのRietveld解析により算出した格子定数の圧力依存を図7に示す.

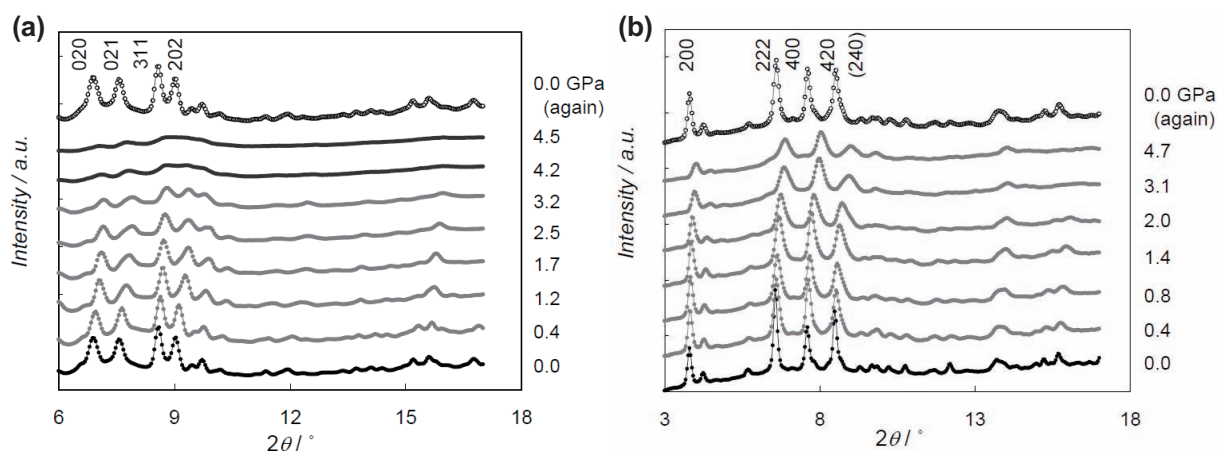


図6 化合物1(a)と2(b)のXRPDの圧力依存

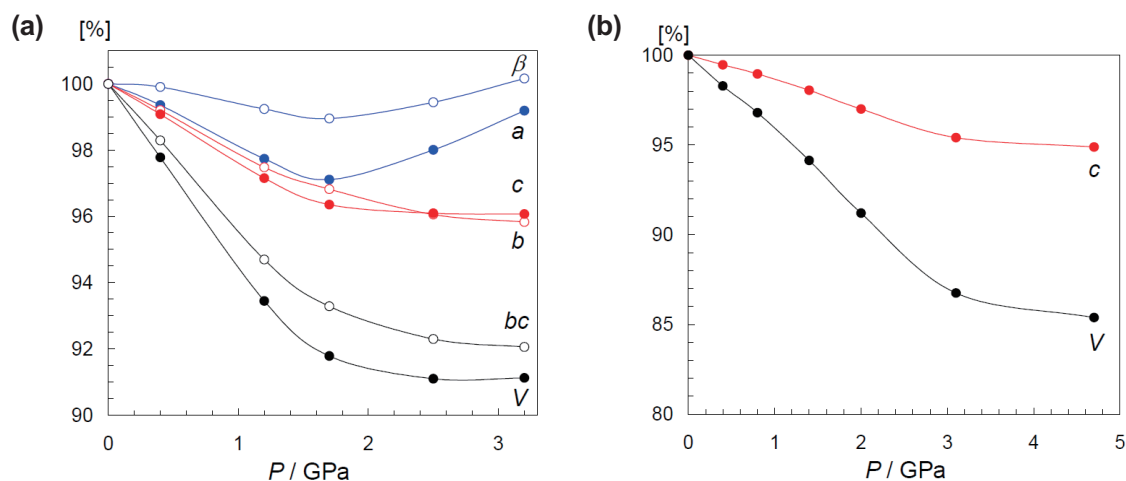


図7 化合物1(a)と2(b)の結晶学的パラメータの圧力依存

化合物1では, 圧力印加と共にピークがブロードになり, かつ高角にシフトしている.  $P \leq 1.7$  GPaの範囲では, 格子は等方的に収縮し, 格子体積  $V$  は圧力に対して直線的に減少する. さらに高压になると,  $b, c$  軸長と体積はほとんど変わらずに  $a$  軸が傾いて伸びる異方的な構造変化を示している. 格子体積は, 3.2 GPa までに約 9%減少している. 4.2 GPa 以上の領域では, スペクトルのブロード化が進み, ほぼ非晶質のパターンを示している. 4.5 GPa まで加圧した後に圧力を開放すると初めの結晶格子に戻ったため, 非晶質化しても Cr-CN-Mn 架橋構造は保持されていることが示唆される. 19.8 GPa まで加圧した場合は弾性限界を超えてしまい, 圧力を開放しても元の結晶性は回復しない.

一方, 化合物2は1と異なる圧力応答を示す. 格子体積  $V$  は,  $0 \leq P \leq 3.1$  GPaの範囲では圧力に対して直線的に減少し, 4.7 GPa までに約 15%減少する. 4.7 GPa までの加圧でピークはブロード化するが, 非晶質化はしない. この場合も圧力を開放すると初期構造に戻る.

化合物3と4の加圧下での詳細な構造データはないが, 化合物3では, 僅かな加圧で容易に不可逆的な非晶質化が起こり, 化合物4では1.2 GPa から常圧に戻しても非晶質化は起こっておらず, 初期

構造と同様の XRPD パターンを示す.

## 5. 磁気挙動の圧力依存

化合物 **1** と **2** の磁気挙動,  $T_c$  および  $M_s$  の圧力依存を図 8–10 に示す.

化合物 **1** をクランプセルを用いて 1.03 GPa まで加圧すると,  $T_c$  は 69 K から 89 K まで上昇する (図 8a).  $T_c$  と印加圧力の間には直線的な相関が確認され,  $dT_c/dP = +19.4 \text{ K GPa}^{-1}$  が得られる. 磁気挙動に対する実質的圧力効果は, 次式 (1) における  $T_c$  の変化の割合 (傾き  $a$ ) により見積もることができる (図 11) [15].  $T_c(P) = (1 + aP) \times T_c(P_0) \dots (1)$  この場合は,  $T_c(P_0) = 69 \text{ K}$ ,  $T_c(1.03) = 89 \text{ K}$  より,  $a = 0.28 \text{ GPa}^{-1}$  が得られる. 各化合物の  $dT_c/dP$  および  $a$  の値を表 1 に示す. この  $T_c$  の上昇は, Cr–CN–Mn 架橋の収縮に伴う  $d\pi(\text{Cr}^{\text{III}})$  軌道と  $\pi^*(\text{CN}^-)$  軌道, 及び  $d\pi(\text{Mn}^{\text{II}})$  軌道と  $\pi^*(\text{CN}^-)$  軌道間の重なり積分の増加により,  $\text{Cr}^{\text{III}}$  と  $\text{Mn}^{\text{II}}$  間の反強磁性的相互作用が強まった結果である.

DAC を用いてさらに加圧すると,  $P = 4.7 \text{ GPa}$  で  $T_c$  は 126 K に達する (図 8b).  $P \leq 3.0 \text{ GPa}$  の範囲では,  $T_c$  は圧力と  $dT_c/dP = +15.0 \text{ K GPa}^{-1}$  ( $a = 0.22 \text{ GPa}^{-1}$ ) の相関を示すが, それ以上の加圧では,  $T_c$  の上昇はほぼ飽和している.  $0 \leq P \leq 4.7 \text{ GPa}$  の範囲で, 磁化の最大値はほとんど変化していない. XRPD では, 4.7 GPa では非晶質化が進行しているが, 磁気的には磁区の分断による磁化の減少を示さず, フェリ磁性相を保持している. 4.7 GPa から圧力を開放すると, XRPD の結果と同様に可逆的にほぼ初期の磁気挙動に戻る. さらに加圧すると,  $T_c$  と磁化の最大値  $M_s$  は減少し, 19.8 GPa ではフェリ磁性が消滅し常磁性相のみが現れる. このような変化は, 磁気ドメインサイズの低下により生じることが知られている[19]. 19.8 GPa まで加圧すると, 圧力を開放しても常磁性相のみが観測され, 初期の磁気挙動は再現されない. この不可逆的な磁気挙動の変化は, Cr–CN–Mn 結合の切断を含む非晶質化の進行によるものと考えられ, XRPD の結果と良く一致する.

化合物 **2** では, クランプセルによる 1.2 GPa までの加圧で,  $T_c$  は 42 K から 48 K まで僅かに変化している (図 9). 1.2 GPa 以上の加圧では  $T_c$  および磁化の最大値  $M_s$  は減少に転じ, 4.8 GPa で強磁性が消失する. XRPD では結晶性を保持しているものの, 磁気的には **1** の 15 GPa 以上における非晶質相と

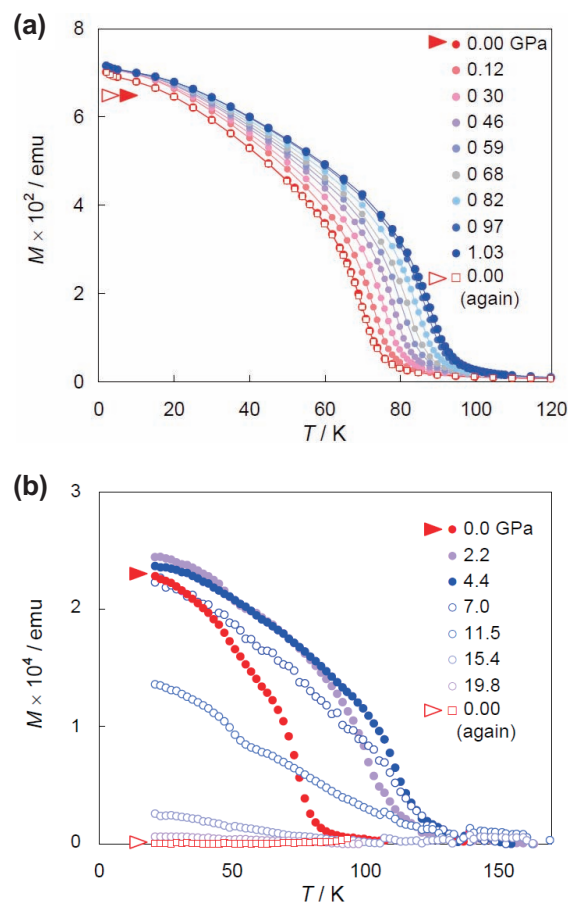


図 8 化合物 **1** の磁気挙動の圧力依存 : (a) クランプセル使用 ( $\sim 1.03 \text{ GPa}$ ), (b) DAC 使用 ( $\sim 19.8 \text{ GPa}$ )

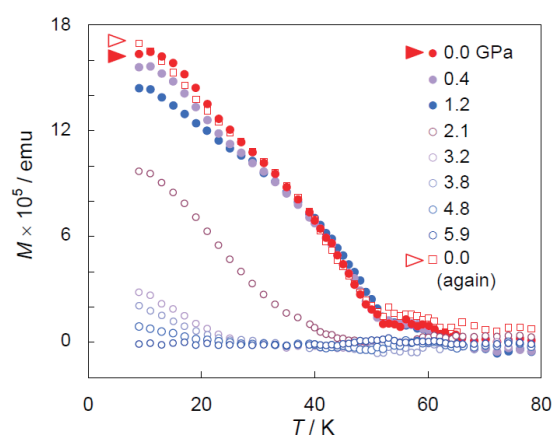


図 9 化合物 **2** の磁気挙動の圧力依存 : DAC 使用 ( $\sim 5.9 \text{ GPa}$ )

同様に常磁性相に変化している。これは、骨格構造の収縮に伴って Cr-CN-Ni 結合が屈曲し、その結果  $d\sigma(\text{Ni}^{\text{II}})$  軌道と  $\pi^*(\text{CN})$  軌道間の重なり積分の増加により  $\text{Cr}^{\text{III}}$  と  $\text{Ni}^{\text{II}}$  の磁気軌道の厳密直交が崩れて反強磁性的寄与が増加したためと考えられる。5.9 GPa から圧力を開放すると、XRPD と同様に初期の磁気挙動を回復する。この化合物では、圧力により強磁性と常磁性間を可逆的に変換可能である。

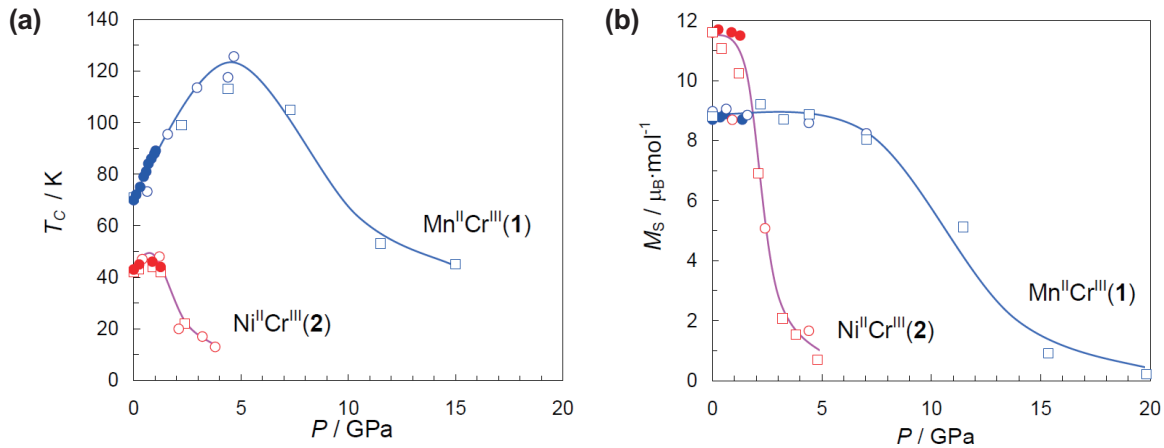


図 10 化合物 1 と 2 の  $T_c$  (a) と  $M_s$  (b) の圧力依存

化合物 3 では、クランプセルで 0.95 GPa まで加圧すると、加圧に伴って  $T_c$  および  $M_s$  は減少し、0.48 GPa で常磁性相に変化する。0.95 GPa から圧力を開放しても、初期の磁気挙動は完全には再現されない。これは、2 と同様に Fe-CN-Ni 結合の収縮と屈曲により  $\text{Fe}^{\text{III}}$  と  $\text{Ni}^{\text{II}}$  の磁気挙動の厳密直交が崩れることに加えて、空隙率が大きくて弱い多孔性骨格構造も一因に挙げられる。低スピン  $\text{Fe}^{\text{III}}$  の不對電子は  $d\pi$  軌道に 1 つしかないため、2 よりも容易に強磁性が消失している。

化合物 4 の  $T_c$  は、1.00 GPa までの加圧で 17 K から 25.4 K まで直線的に増加している ( $dT_c/dP = +8.4 \text{ K GPa}^{-1}$ ,  $a = 0.49 \text{ GPa}^{-1}$ )。4 はフェリ磁性体であることから、化合物 1 と同様に、加圧により反強磁性的相互作用が強まることで、 $T_c$  が上昇している。また、この化合物は二重相互貫入型構造を形成しており、骨格間に構造変化が可能な空間が存在しているために、他の化合物よりも大きな圧力効果を示している。

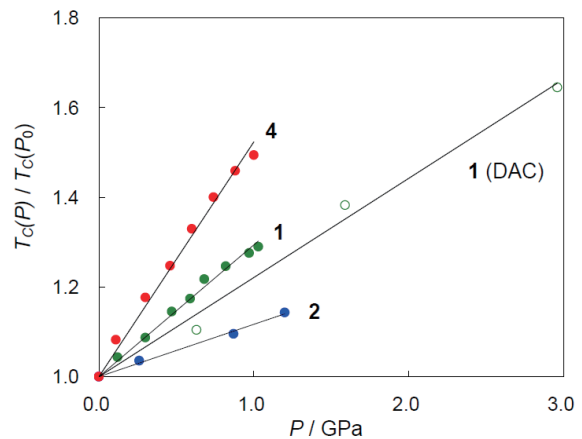


図 11 化合物 1, 2, 4 の  $T_c(P)/T_c(P_0)$  の圧力依存

## 6. 構造および磁気相と圧力効果の相関

構造の強さは、表 1 に与えた骨格構造を形成している架橋の数、および  $\text{CN-M}^{\text{II}}$  の結合の強さにより概ね評価できる。化合物 1 と 2 の構造を比べると、1 の方が  $n_{\text{M(II)}}$  は大きい、1 つの頂点と 4 つの辺が欠損した不完全キューバン構造を基本骨格としているため、等方的な骨格の 2 に比べると圧力の負荷が異方的にかかり、構造が歪むことで非晶質化が進行すると思われる。また、 $\text{Ni}^{\text{II}}$  と比べると  $\text{Mn}^{\text{II}}$  はイオン半径が大きく、かつ  $\text{Mn}^{\text{II}}$  は錯形成しても配位子場安定化エネルギーを稼げないために、 $\text{CN-Mn}^{\text{II}}$  結合は  $\text{CN-Ni}^{\text{II}}$  と比べて弱くて柔軟である。化合物 3 については、空隙率が大きく、かつシート内の架橋構造 ( $n_{\text{M(II)}} = 3$ ) に比べてシート間の架橋 ( $n_{\text{M(II)}} = 2$ ) が弱いために、脆い構造になって

いる。化合物 **4** の場合は、基本骨格は **3** と同様に空隙率が高く弱い構造 ( $n_{M(II)} = 2$ ) であるが、相互貫入して空隙を埋めることで非晶質化を防ぎ、可逆的な圧力応答を可能にしていると言える。磁気特性に対する圧力効果を比べると、構造の収縮は磁気軌道の重なりを増大するため、反強磁性的相互作用によるフェリ磁性体 **1**, **4** では  $T_c$  が上昇する正の効果が、強磁性体 **2**, **3** では強磁性が徐々に消失する負の効果を与え、磁気相に依存した顕著な圧力効果が観測された。また、算出したパラメータ  $a$  は、実質的な圧縮率を表しており、その観点からは **4** が最も大きな圧力効果を示した。この値は、過去に数例報告されている錯体磁性体の圧力効果 ( $P \leq 1.2$  GPa) から算出した値と比べても大きく、空隙率の大きな低次元構造の磁性体をも上回る [20-23]。

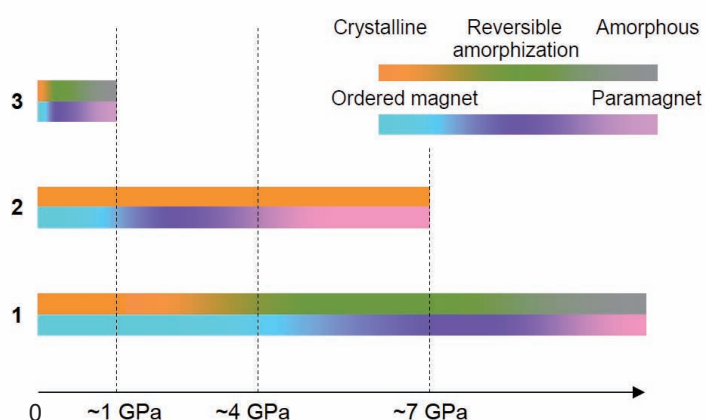


図 12 化合物 **1**, **2**, **3** の磁気相と構造の圧力応答の概略

## 7. おわりに

異なる 4 つのタイプのシアノ架橋 3 次元骨格構造を有する磁性体を比較することで、磁気構造（フェリ磁性と強磁性）および骨格構造の GPa の領域における圧力応答への影響を検討した。構造の圧力応答に関しては直観的な部分があるが、架橋構造の数を基にした構造の強さと形状を考慮することで、磁性の圧力応答の結果とも一致する合理的な解釈が得られた。この磁性と構造の変化は一次相転移ではないため、磁気秩序相と常磁性相、および結晶相と非晶質相は広い範囲で共存している。よって、それらの境界は厳密には決定できないが、化合物 **1-3** の磁性と構造の圧力に対する相図は図 12 のように概略することができる。今回の結果は、シアノ架橋の錯体磁性体が、大きな圧力応答性と GPa 領域でも骨格構造を保持しうる構造弾性を有することを明らかにした。骨格構造間に適度な空間を有する相互貫入型構造が大きな圧力効果を示した結果は、外場応答型磁性体の分子設計に重要な知見を与える。今後はいかに  $T_c$  を上げるかが課題である。我々は、室温における外場による磁気変換実現に向けての 1 つの解として、磁気秩序に代えてスピクロスオーバー現象に着目し、常磁性と反磁性間でスピン双安定性を示す配位高分子の開発を進めている[24]。

## 参考文献

- [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] D. MasPOCH, S. R. Molina, J. Veciana, *Chem. Soc. Rev.*, **36**, 770 (2007).
- [5] S. I. Ohkoshi, K. I. Arai, Y. Sato, K. Hashimoto, *Nature Mater.*, **3**, 857 (2004).
- [6] O. Sato, T. Iyoda, A. Fujishima, K. Hashimoto, *Science*, **272**, 704 (1996).
- [7] M. Ohba, W. Kaneko, S. Kitagawa, T. Maeda, M. Mito, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 4475 (2008).
- [8] W. Kaneko, M. Mito, S. Kitagawa, M. Ohba, *Chem. –Eur. J.*, **14**, 3481 (2008).
- [9] N. Yanai, W. Kaneko, K. Yoneda, M. Ohba, S. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 3496 (2007).
- [10] W. Kaneko, M. Ohba, S. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 13706 (2007).
- [11] W. Kaneko, M. Ohba, H. Ōkawa, S. Kitagawa, *Inorg. Chem.*, **45**, 7191 (2006).
- [12] M. Ohba, H. Ōkawa, *Coord. Chem. Rev.*, **198**, 313 (2000).
- [13] M. Ohba, N. Usuki, N. Fukita, H. Ōkawa, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **38**, 1795 (1999).
- [14] M. Ohba, H. Ōkawa, N. Fukita, Y. Hashimoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 1011 (1997).
- [15] K. Takeda, M. Mito, In Carbon-Based Magnetism; Makarova, T., Palacio, F., Eds., Elsevier: Amsterdam, 131 (2006).
- [16] T. Maeda, M. Mito, H. Deguchi, S. Takagi, W. Kaneko, M. Ohba, H. Ōkawa, *Polyhedron*, **24**, 2497 (2005).
- [17] M. Mito, M. Hitaka, T. Kawae, K. Takeda, T. Kitai, N. Toyoshima, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **40**, 6641 (2001).
- [18] G. J. Piermarini, S. Block, J. D. Barnett, R. A. Forman, *J. Appl. Phys.*, **46**, 2774 (1975).
- [19] M. Yamada, M. Arai, M. Kurihara, M. Sakamoto, M. Miyake, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 9482 (2004).
- [20] K. Awaga, T. Sekine, M. Okawa, W. Fujita, S. M. Holmes, G. S. Girolami, *Chem. Phys. Lett.*, **293**, 352 (1998).
- [21] M. B. Salah, S. Vilminot, G. André, M. Richard-Plouet, T. Mhiri, S. Takagi, M. Kurmoo, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 7972 (2006).
- [22] V. Laukhin, B. Martí'nes, J. Fontcuberta, D. B. Amabilino, M. Minguet, J. Veciana, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 18441 (2004).
- [23] Z. J. Hung, F. Chen, Y. T. Ren, Y. Y. Xue, C. W. Chu, J. S. Miller, *J. Appl. Phys.*, **73**, 6563 (1993).
- [24] M. Ohba, K. Yoneda, G. Agustí, M. C. Muñoz, A. B. Gaspar, J. A. Real, M. Yamasaki, H. Ando, Y. Nakao, S. Sakaki, S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48**, 4767 (2009).

#### 著者略歴



大場正昭 京都大学大学院工学研究科合成・生物化学専攻 准教授  
 経歴：1996年九州大学大学院理学研究科化学専攻博士後期課程修了，  
 同年九州大学理学部助手，2000-2003年 JST PRESTO 秩序と物性領域研  
 究員兼任，2003年より現職  
 専門：錯体化学，磁気化学