1C1a

2 次元キラル磁性体の構造・物性および構造相転移に関する研究

都立大院理・モスクワ大・九工大院工・広大院理

○吉田　祐輔，Ashot Markosyan，岸根　順一郎，菊地　耕一，井上　克也

二次元キラルフェリ磁性体 [{$Cr(CN)_6$}{Mn(*R*)-pnH^+(H_2O)}](H_2O) [1], ((*R*) - pn = (*R*) - 1,2 - diaminopropane) において，単結晶の状態を保ったままで転移する構造相転移と脱水を観測した．今回はこの構造相転移と脱水に伴う構造と磁性の変化を報告する．

合成により得られる低温相を 310 K まで昇温すると高温相へ構造相転移した．高温相は290 K に冷却すると低温相へ可逆的に戻るが, 200 K 以下に急冷することにより高温相を保持することができる. Fig. 1 に各相の結晶構造を示す．低温相と高温相とも, ab 面内に Mn - Cr の二次元シートが存在する．二つの相における結晶構造の特徴的な相違点は，配位子 (*R*)-pn が異なる窒素原子で Mn イオンに配位していることである．このため，高温相ではシート間の立体障害が大きくなり，それに伴い距離も伸びていた。 この構造相転移により磁気困難軸は *b* 軸 (低温相) から *c* 軸 (高温相) に変化した．また，シアノ基で架橋された Mn ⋯ Cr 間距離が少し減少することにより，フェリ磁性転移温度も 38 K (低温相) から 39 K (高温相) に上昇した．

窒素気流下, 315 K 以上では脱水が起こり，低温相は脱水相に転移した．脱水と水和が可逆的に起きることは X 線測定ならびに TG 測定より調べた．脱水相では，溶媒水分子と Mn に配位していた水分子が脱離し，空いた Mn 配位サイトへのシアノ基の架橋で, 2 次元ネットワークから 3 次元ネットワークに構造変化していた．この脱水により，磁化容易軸は *a* 軸 (低温相) から *c* 軸 (脱水相) に変化し，フェリ磁性転移温度は 73 K に大きく上昇した．

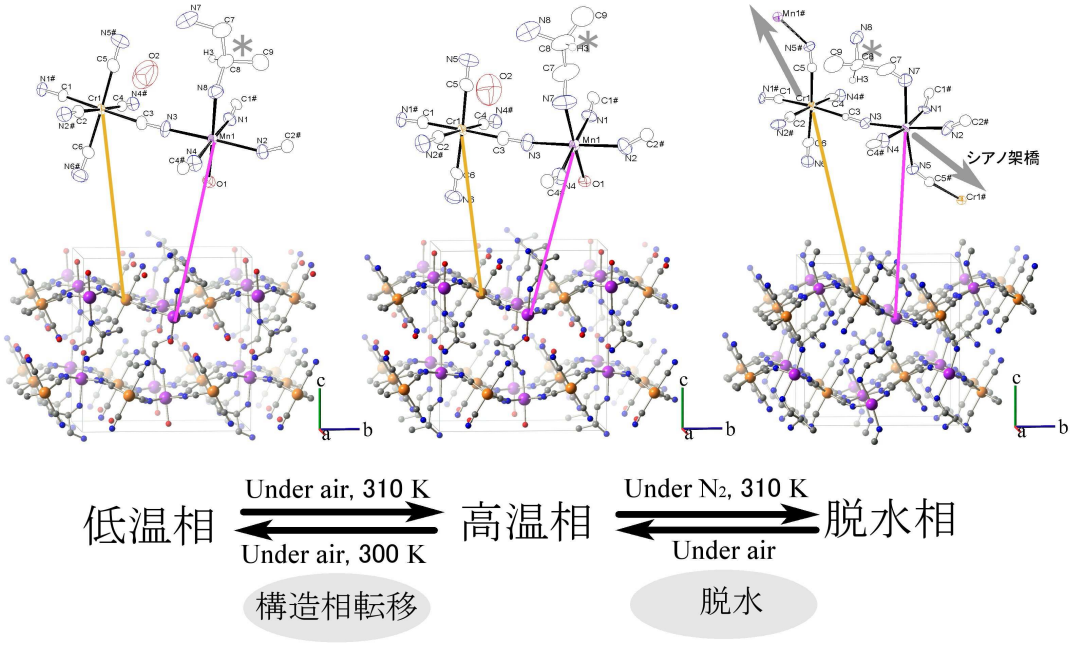

Fig. 1 低温相，高温相，脱水相の ORTEP 図 (上) と *a* 軸投影の結晶構造図 (下).

[1] K. Inoue, K. Kikuchi et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **42**, 4810 (2003)