

フェロ磁性-メタ磁性の可逆変換を示す錯体磁性体
[Ni(dmen)₂]₂[Fe(CN)₆](BPDS)_{0.5} ·
4H₂O(dmen=1,1-ジメチルエチレンジアミン、
BPDS=4,4'-ビフェニルジスルホン酸イオン)

臼杵, 直樹
九州大学大学院理学府凝縮系科学専攻

大場, 正昭
九州大学大学院理学研究院化学部門

大川, 尚士
九州大学大学院理学研究院化学部門

<https://doi.org/10.15017/11050>

出版情報：九州大学極低温実験室だより. 2, pp.2-7, 2001-06. 九州大学理学部極低温実験室
バージョン：
権利関係：

フェロ磁性 - メタ磁性の可逆的変換を示す錯体磁性体
[Ni(dmen)₂]₂[Fe(CN)₆](BPDS)_{0.5}·4H₂O (dmen = 1,1 -ジメチルエチレン
ジアミン、BPDS = 4,4' -ビフェニルジスルホン酸イオン)

大学院理学府凝縮系科学専攻

白杵 直樹

大学院理学研究院化学部門

大場 正昭、大川 尚士

A Complex-based Magnet [Ni(dmen)₂]₂[Fe(CN)₆](BPDS)_{0.5}·4H₂O (**1**) (dmen =
1,1-dimethylethylenediamine; BPDS = 4,4'-biphenyldisulfonate ion)
Exhibiting Ferromagnetism- Metamagnetism Interconversion

Naoki USUKI, Masaaki OHBA and Hisashi ŌKAWA

Department of Chemistry, Faculty of Science

要旨

シアン橋架け二元金属化合物 [Ni(dmen)₂]₂[Fe(CN)₆](BPDS)_{0.5}·4H₂O (**1**) (dmen = 1,1-dimethylethylenediamine; BPDS = 4,4'-biphenyldisulfonate ion) は一次元鎖状構造で低温においてメタ磁性を示す。脱水処理で得られる [Ni(dmen)₂]₂[Fe(CN)₆](BPDS)_{0.5} (**1a**) は二次元シート構造を持ち、T_c = 10.7 K 以下で強磁性を示した。**1a** は空气中で吸湿して 2 水和物 [Ni(dmen)₂]₂[Fe(CN)₆](BPDS)_{0.5}·2H₂O (**1b**) を与え、これは **1** と同様にメタ磁性を示した。**1a** と **1b** は吸湿/脱水処理で相互変換され、これに伴って強磁性とメタ磁性を可逆的に変換できる。

Abstract

A cyanide-bridged bimetallic compound [Ni(dmen)₂]₂[Fe(CN)₆](BPDS)_{0.5}·4H₂O (**1**) (dmen = 1,1-dimethylethylenediamine; BPDS = 4,4'-biphenyldisulfonate ion) has a 1-D chain structure extended by Fe-CN-Ni linkages and shows metamagnetic nature at low temperature. Dehydration of **1** affords anhydrous [Ni(dmen)₂]₂[Fe(CN)₆](BPDS)_{0.5} (**1a**) that has a 2-D sheet structure and shows ferromagnetic ordering below T_c = 10.7 K. On hydration of **1a** in open air, the dihydrate [Ni(dmen)₂]₂[Fe(CN)₆](BPDS)_{0.5}·2H₂O (**1b**) is obtained that shows metamagnetic nature like **1**. **1a** and **1b** can be interconverted by hydration and dehydration with reversible change in magnetic nature between ferromagnetism and metamagnetism.

1. はじめに

プルシアンブルー及び類縁体は自発磁化を示す磁性体群をなし、そのなかには CsMn^{II}[Cr^{III}(CN)₆] (T_C = 90 K)¹, CsNi^{II}[Cr^{III}(CN)₆] (T_C = 90 K)², Cs₂Mn^{II}[V^{II}(CN)₆] (T_N = 125 K)³, Cs_{0.75}Cr^{II}_{1.25}[Cr^{III}(CN)₆] (T_N = 190 K)⁴, Cr^{II}₃[Cr^{III}(CN)₆]₂·10H₂O (T_N = 240 K)⁵, V[Cr(CN)₆]_{0.86}·2.8H₂O

($T_c = 315 \text{ K}$)⁶ のように高い磁気相転移温度を示すものが見い出されている。これらは面心立方格子からなると考えられているが、構造が明かにされたものは極めて少なく、ネットワーク構造と磁気特性の関係はほとんど分かっていない。

当研究室では $[\text{M}(\text{diamine})_m]^{2+}$ ($\text{M} = \text{Ni}, m = 2; \text{M} = \text{Mn}, m = 1$) と $[\text{M}(\text{CN})_6]^{n-}$ の組合せからなる一連のシアン橋架け二元金属化合物を合成して、ネットワーク構造と磁性の関係を研究してきた (表 1)。その結果、自発磁化は二次元以上のネットワークにおいて発現することを示すことができた ($[\text{Ni}(\text{L})_2]_3[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]\text{X}_2$ ($\text{L} = \text{en}, \text{tn}$) は三次元ネットワークをもつが、 Fe^{II} が低スピン反磁性であるために常磁性を示す)。

表 1. シアン橋架け二元金属化合物のネットワーク構造と磁気特性

| 化合物 ¹⁾ | ネットワーク | 磁性 | 文献 |
|--|--------|-------------------------------------|--------|
| $\text{PPh}_4[\text{Ni}(\text{pn})_2][\text{M}(\text{CN})_6]\cdot\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^{\text{III}} = \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Co}$) | 1-D | para | 7, 13 |
| $[\text{Ni}(\text{en})_2]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ ($\text{M}^{\text{III}} = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$) | 1-D | para | 8, 13 |
| $[\text{Ni}(\text{N-men})_2]_3[\text{M}(\text{CN})_6]_2$ ($\text{M}^{\text{III}} = \text{Fe}, \text{Co}$) | 2-D | ferro (for $\text{M} = \text{Fe}$) | 13 |
| $[\text{Ni}(\text{L})_2]_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{X}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{L} = \text{pn}, 1,1\text{-dmen}$) | 2-D | ferro or meta | 10, 13 |
| $[\text{Ni}(\text{L})_2]_3[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]\text{X}_2$ ($\text{L} = \text{en}, \text{tn}$) | 3-D | para | 11, 13 |
| $[\text{Mn}(\text{en})]_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | 3-D | ferri | 12, 13 |
| $[\text{Mn}(\text{glya})]_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | 3-D | ferri | 12b |

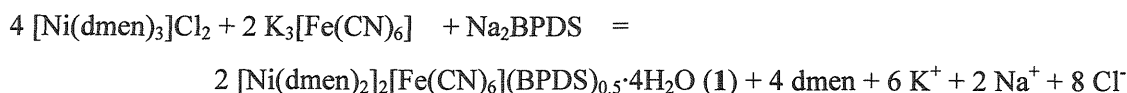
¹⁾ en = ethylenediamine, pn = 1,2-propanediamine, N-men = N-methylethylenediamine,

1,1-dmen = 1,1-dimethylethylenediamine, tn = 1,3-trimethylenediamine, glya = glycineamide

ネットワークの次元構造を化学的にモジュレーションさせて、磁気特性を変換させることは新規磁性系を開発するうえで重要である。当研究室の宮坂らは、水素結合で擬二次元的にネットワークされた $\text{Mn}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ 化合物 (自発磁化を示さない) を加熱脱溶媒させることによって二次元磁性体に導くことに成功している¹⁴。しかし、これを溶媒和させて元の擬二次元構造に戻すことには成功していない。今回シアン橋架け二元化合物 $[\text{Ni}(\text{dmen})_2]_2[\text{Fe}(\text{CN})_6](\text{BPDS})_{0.5}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{BPDS} = 4,4'\text{-biphenyldisulfonate ion}$) が脱水/吸湿によって一次元鎖構造/二次元シート構造を可逆的に変換させ、これによってメタ磁性 \rightleftharpoons フェロ磁性の変換を示すことを見出した。

2. 錯体の合成と構造

$[\text{Ni}(\text{dmen})_2]_2[\text{Fe}(\text{CN})_6](\text{BPDS})_{0.5}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**1**) を以下に示す反応で褐色板状結晶として合成した。トリス (ジアミン) ニッケル (II) 錯体の低い解離平衡 ($[\text{Ni}(\text{dmen})_3]^{2+} \rightleftharpoons [\text{Ni}(\text{dmen})_2]^{2+} + \text{dmen}$) を利用することで、X 線結晶構造解析に適した単結晶として得ることができる。



その非対称単位構造を図 1 に示す。 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ は mer 位の 3 つのシアノ窒素で隣接する

$[\text{Ni}(\text{dmen})_2]^{2+}$ に結合している。Ni1 は水分子を配位させた $\{\text{Ni}(\text{dmen})_2(\text{N})(\text{H}_2\text{O})\}$ であるのに対して、Ni2 と Ni3 は $\{\text{Ni}(\text{dmen})_2(\text{N})_2\}$ である (N はシアノ窒素)。したがって、バルクでは Ni2 - NC - Fe - CN - Ni3 - NC - Fe - CN - Ni2 の繰り返しによる一次元ジグザグ鎖が形成されている(図2)。Ni1 に結合した水分子は隣の鎖の $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ の非配位シアノ窒素の1つ (N2) と水素結合することによって、擬二次元的ネットワークの形成に与っている。鎖間の最近接 Ni1 ... Fe 距離は 6.922(3) Å である。BPDS²⁻ は擬二次元シート間に位置して、シート間の距離は 9.880 Å となっている。

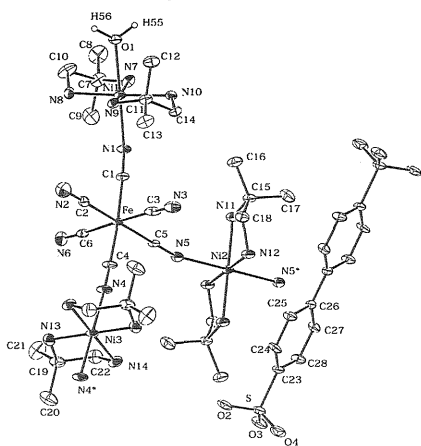


図 1. 化合物 1 の非対称単位の構造

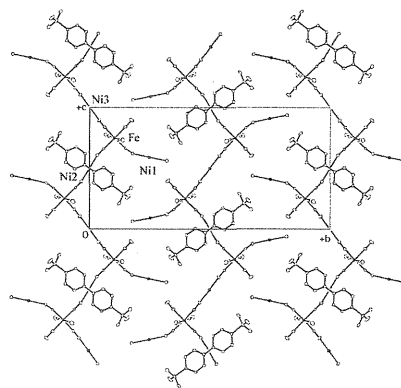


図 2. 1 のネットワーク構造

3. 脱水・吸湿による構造変換と磁氣的性質

熱重量分析の結果を図 3 に示す。化合物 1 は 150 °C で 4 分子の水を放出して無水物 $[\text{Ni}(\text{dmen})_2]_2[\text{Fe}(\text{CN})_6](\text{BPDS})_{0.5}$ (**1a**) を与える。これを空气中に放置すると吸湿して $[\text{Ni}(\text{dmen})_2]_2[\text{Fe}(\text{CN})_6](\text{BPDS})_{0.5}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**1b**) になる。2 水和物 **1b** は 150 °C に加熱することによって **1a** に変換される。よって **1a** と **1b** は可逆的に変換されることが分かった(スキーム 1)。

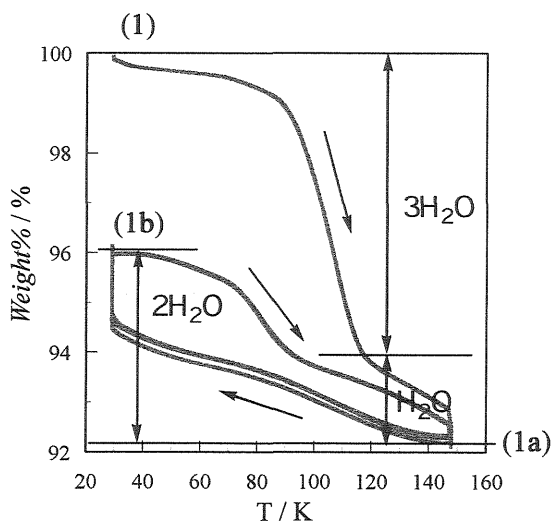


図 3. 化合物 1 の熱重量分析結果

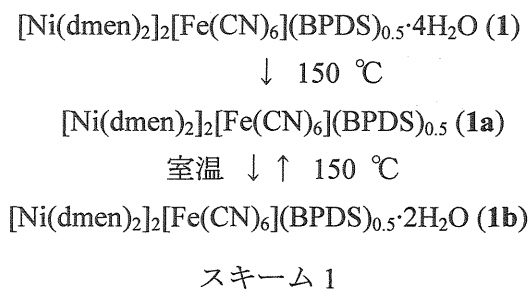


表 2 CN 基の IR バンド (cm⁻¹)

| 状態 | 試料 | IR バンド (cm ⁻¹) |
|-----|----|----------------------------|
| 脱水前 | 1 | 2170, 2122 |
| 脱水後 | 1a | 2139, 2112 |
| 吸湿後 | 1b | 2139, 2123, 2113 |

化合物 **1**、**1a** 及び **1b** のシアノ基伸縮振動を表 2 にまとめた。化合物 **1** の 2122 cm^{-1} バンドは非配位シアノ基の $\nu(\text{CN})$ に、 2170 cm^{-1} バンドは配位シアノ基の $\nu(\text{CN})$ に帰属される。**1a** では高波数側の IR バンド強度が著しく増大することから、**1** \rightarrow **1a** の脱水過程が新たなシアノ橋架けを伴って進行することを示している。一方、**1b** の IR は 2139 cm^{-1} バンドの強度が相対的に減少することに加えて、非配位 $\nu(\text{CN})$ に帰属される新たなバンドを 2123 cm^{-1} に示すことから、**1b** \rightarrow **1a** の吸湿過程がシアノ橋架けの切断を伴うことを示唆している。

化合物 **1** の磁化率 (外部磁場 500 G で測定) は温度の低下とともに増加する (図 4)。 Ni^{II} (d_8^2) と Fe^{III} (d_5^1) の磁気軌道が直交する (strict orthogonality) ために、隣接イオン間に強磁性的に相互作用して一次元フェロ磁性鎖を与えることで理解できる。しかし、磁化率は 3.3 K で極大値 ($6.17\text{ cm}^3\text{ mol}^{-1}$) に達したのち急速に減少して消失する。鎖間 (分子間) の最近接 $\text{Ni1} \cdots \text{Fe}$ 間に反強磁性的相互作用が働いて、三次元反強磁性体を与えるためである。**1** の磁化の磁場依存性を測定した結果 (図 5)、変曲点を持つメタ磁性体であることが示された。

化合物 **1a** の磁化率は 10 K 付近から急速な増大を示し 2 K で $26.8\text{ cm}^3\text{ mol}^{-1}$ に達する。ヒステリシス曲線を持つ (図 6) ので、**1a** が磁気相転移を起こしてフェロ磁性体になることが確認された。残留磁化は $1.1 \times 10^4\text{ cm}^3\text{ G mol}^{-1}$ 、保持力は 200 G とした。さらに、弱磁場測定より磁気相転移温度は 10.7 K と決定した。図 5 では 200 G 付近に変曲点があるので、**1a** もメタ磁性体であるが、脱水前には存在した鎖間の反強磁性的相互作用が消失して 500 G ではフェロ磁性を示した。 200 G 以下の磁気挙動は 2 次元シート間に反強磁性的相互作用が存在するためと考えられる。

化合物 **1b** の磁化率は温度の低下とともに増大して、 4 K で最大値 $2.94\text{ cm}^3\text{ G mol}^{-1}$ に達した後減少する。磁化の磁場依存性の測定結果から、 4 kG 付近に変曲点を持つメタ磁性体であることを確かめている。

1 と **1a** の磁性の可逆的変換は、脱水/吸湿により図 7 に示す可逆的な構造変換が起こることによって説明できる。**1** を脱水すると Ni1 に配位した水が脱離し、この空きサイトに隣接鎖の $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ のシアノ基 (N2) が配位する。これにより、**1** の 1 次元構造は **1a** では 2 次元シート構造に変換される。**1a** の吸

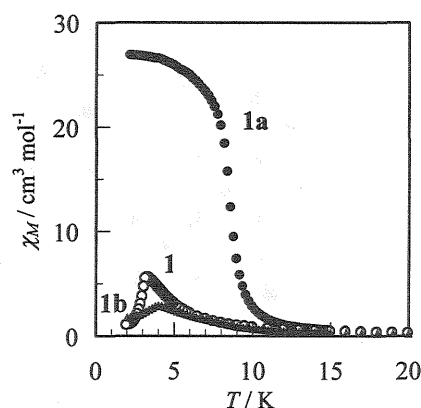


図 4. 磁化の温度依存性

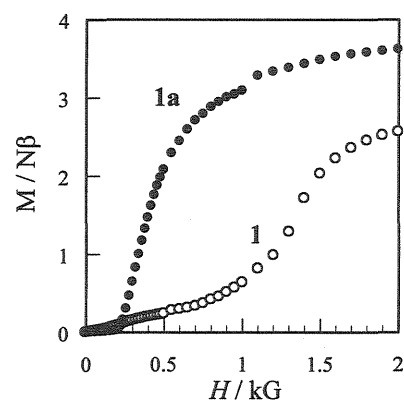


図 5. 磁化の磁場依存性

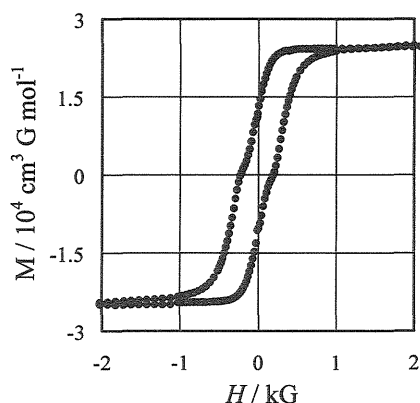


図 6. **1a** のヒステリシス曲線

湿は、Ni1 への水分子の配位を伴って進行し、1b ではもとの1次元構造に戻る。

次に、スピンの配向を考える(図7)。1の1次元鎖内では強磁性的相互作用が働き、スピンは同じ方向に配向する。しかし、鎖間に働く分子間反強磁性的相互作用のため、全体としてはメタ磁性になる。1aの2次元シート構造では、分子内強磁性的相互作用のためにフェロ磁性になる。(シート間には反強磁性的相互作用が働くので、弱い外部磁場のもとではメタ磁性を示す。(図5))

このように、脱水/吸湿を行うことでフェロ磁性/メタ磁性の可逆的秩序相変換を示す化合物を合成したのはこれが最初である。

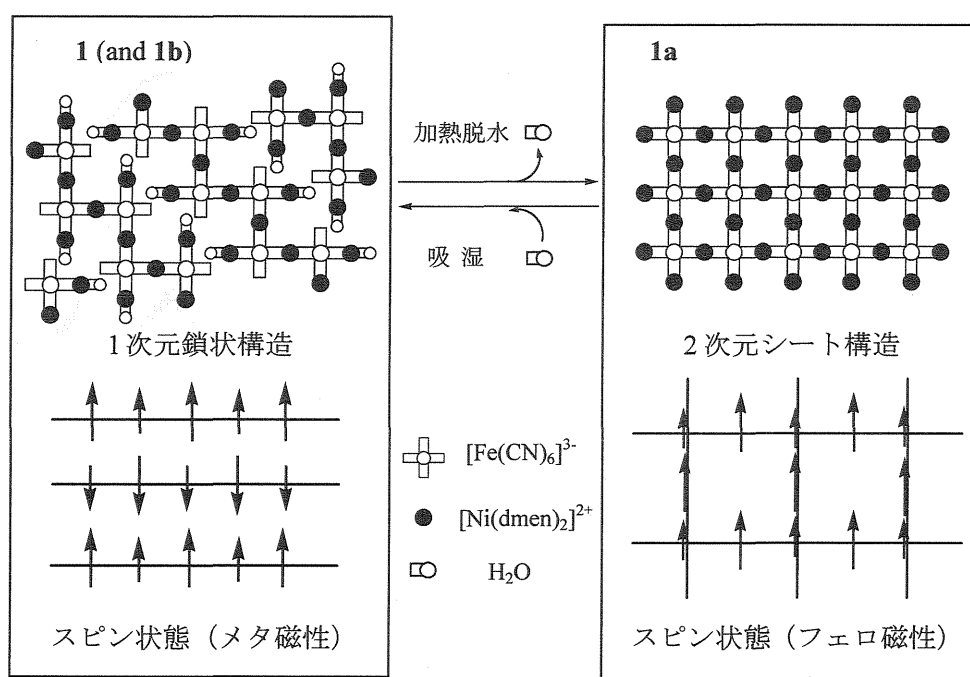


図7 脱水/吸湿による可逆的な構造および磁氣的秩序相変

4. SQUID 磁化率測定装置について

磁化率の測定は理学研究院極低温実験室に仮設置している Quantum Design 社製 SQUID 磁化率測定装置 MPMS-XL で行った(図8)。この装置は、特定領域研究「集積型金属錯体」(平成10-13年度)を実施するために購入したものである(代表:大川尚士)。領域研究終了後は正式に九大に移管されて学内使用に供される。測定可能条件は直流磁場 -5T~5T、温度範囲 1.7K~350K である。また、AC 磁化率測定装置、結晶測定用のローテーターも取り付けている。測定法は DC 法、RSO 法いずれも可能である。

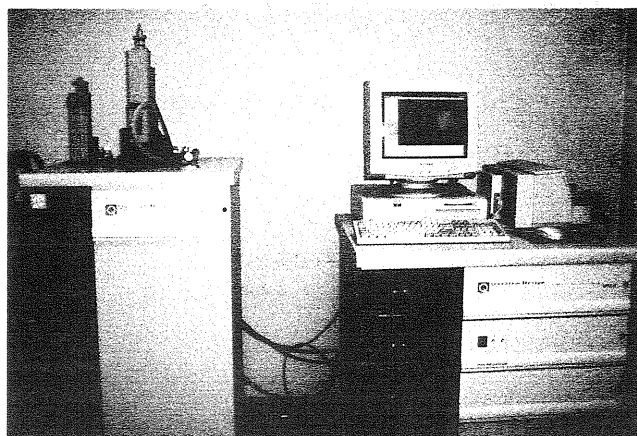


図 8 SQUID 磁化率測定装置
(右側：制御部、左側：測定部)

5. 参考文献

- 1) Griebler, W. D.; Babel, D. *Z. Naturforsch.* **1982**, *37b*, 832.
- 2) Gadet, V.; Mallah, T.; Castro, I.; Verdauguer, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9213.
- 3) Entley, W. R.; Griolani, G. S. *Science*. **1995**, *268*, 397.
- 4) Mallah, S.; Thiebaut, S.; Verdauguer, M.; Veillet, P. *Science*. **1993**, *262*, 1554.
- 5) Ferlay, S.; Mallah, T.; Ouahes, R.; Veillet, P.; Verdauguer, M.; *Nature*. **1995**, *378*, 701.
- 6) Entley, W. R.; Girolani, G. S. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 5165.
- 7) Ohba, M.; Usuki, N.; Fukita, N.; Ōkawa, H. *Inorg. Chem.* **1998**, 3349.
- 8) Ohba, M.; Maruono, N.; Ōkawa, H.; Enoki, T.; Latour, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11566.
- 9) Ohba, M.; Fukita, N.; Ōkawa, H. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1997**, 1733.
- 10) (a) Ohba, M.; Ōkawa, H.; Fukita, N.; Hashimoto, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1011.
(b) Ohba, M.; Ōkawa, H.; *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1996**, *286*, 101.
(c) Ohba, M.; Ōkawa, H.; Ito, T.; Ohto, A. *J. Chem. Soc. Chem. Soc.* **1995**, *15*, 1545.
- 11) Fukita, N.; Ohba, M.; Ōkawa, H.; Matsuda, K.; Iwamura, H.; *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 842.
- 12) (a) Ohba, M.; Usuki, N.; Fukita, N.; Ōkawa, H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 1795.
(b) Usuki, N.; Yamada, M.; Ohba, M.; Ōkawa, H. *J. Solid State Chem.*, In press.
- 13) Ohba, M.; Ōkawa, H. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *198*, 313.
- 14) Miyasaka, H.; Ōkawa, H.; Miyazaki, A.; Enoki, T. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1998**, 3991