

実施課題番号

2006B0217

実施課題名

磁性材料シアノ架橋 Sm-Cr 錯体の粉末有機結晶の構造解析

実験責任者所属機関及び氏名

慶應義塾大学 秋津 貴城 (0005835)

使用ビームライン

BL-19B2

実験結果

【緒言】

磁性材料としての産業応用を目指し、結晶構造が未知の反強磁性体 $\text{Sm}(\text{DMF})_4(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cr}(\text{CN})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ やフェリ磁性体 $\text{Gd}(\text{DMF})_4(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cr}(\text{CN})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (図1) [1] の室温における粉末結晶構造解析を行うことを目的とした。同形と推測される金属イオンを置換した誘導体、 $\text{Nd}(\text{DMF})_4(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cr}(\text{CN})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ は構造既知であり [1]、 $\text{Nd}(\text{DMF})_4(\text{H}_2\text{O})_3\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ は、シアノ架橋 3d-4f 分子磁性体で初めて、光磁性制御が観測された [2]。

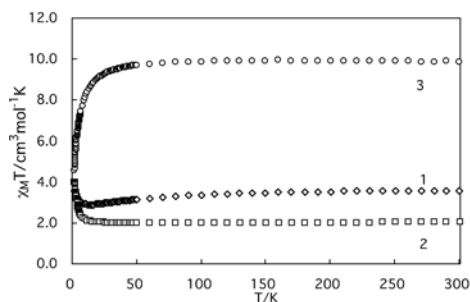


図1 3d-4f分子磁性体の磁性[1]

類縁錯体の結晶構造 [3] も、ほぼ同形であると予想されるが、ランタニド収縮による系統的なイオン半径が顕著に見られることと、シアノ架橋近傍のわずかな配位構造変化ですら、磁性に甚大な影響を及ぼすことから、何らかの事情により、良好な単結晶が得られなかったり、単結晶 X 線結晶構造解析で位相が決定できなかった化合物であっても、*ab-initio* 粉末結晶構造解析によって、立体構造を決定することは重要である。また、配位水の数やシアノ架橋様式を制御することで、一次元鎖 [4] や二次元 [5] など、構造次元性の異なる分子磁性体も知られており、クリスタル・エンジニアリングの見地からも、興味を持たれる。

【実験方法】

試料はリンデマンガラスキャピラリー (ϕ 0.3mm) に充填した。合成バッチの異なる2試料の $\text{Sm}(\text{DMF})_4(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cr}(\text{CN})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1, 2)、同形構造と予想され、単結晶による構造解析済み [6] (図2 : Monoclinic, $P2_1/n$, $a=19.881(5)$, $b=8.885(8)$, $c=17.634(7)$ Å, $\beta=96.04(3)^\circ$, $V=3097(3)$ Å³, $Z=4$) である $\text{Sm}(\text{DMF})_4(\text{H}_2\text{O})_3\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (3)、そして $\text{Gd}(\text{DMF})_4(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cr}(\text{CN})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (4) の合計4種類を用いた。まず初めに、室温、波長 0.7 Å、照射時間 5 分間の条件で、スピナーで回転させながら、大型デバイセラーカメラを用いて測定した。さらに、窒素吹付低温装置を用いて、105 K に冷却して、波長 1.3 Å、照射時間 15 分間の条件で、同様に測定を行った。

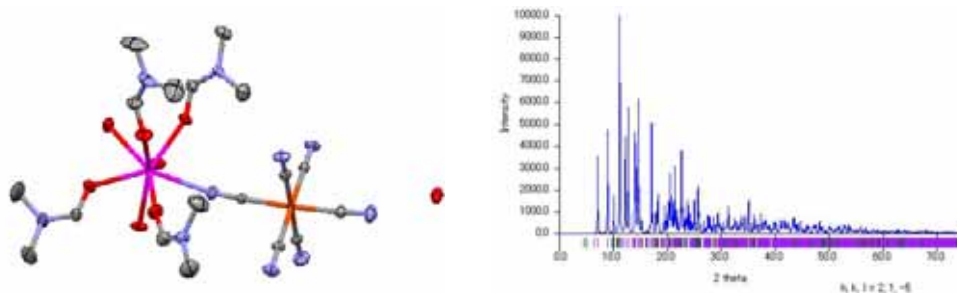


図2 Sm(DMF)₄(H₂O)₃Fe(CN)₆·H₂O (3) の構造(左)と、
波長 1.54 Å (CuKα) として変換した XRD パターン(右) [6]

【測定結果・考察】

まず、室温、波長 0.7 Å、照射時間 5 分間の条件で測定を行った。このとき、鋭いピークが多数現れることを確認した(図3)。解析ソフト DASH により、単斜晶系および三斜晶系として、候補となる格子定数の決定を試みたが、定めることができなかった。

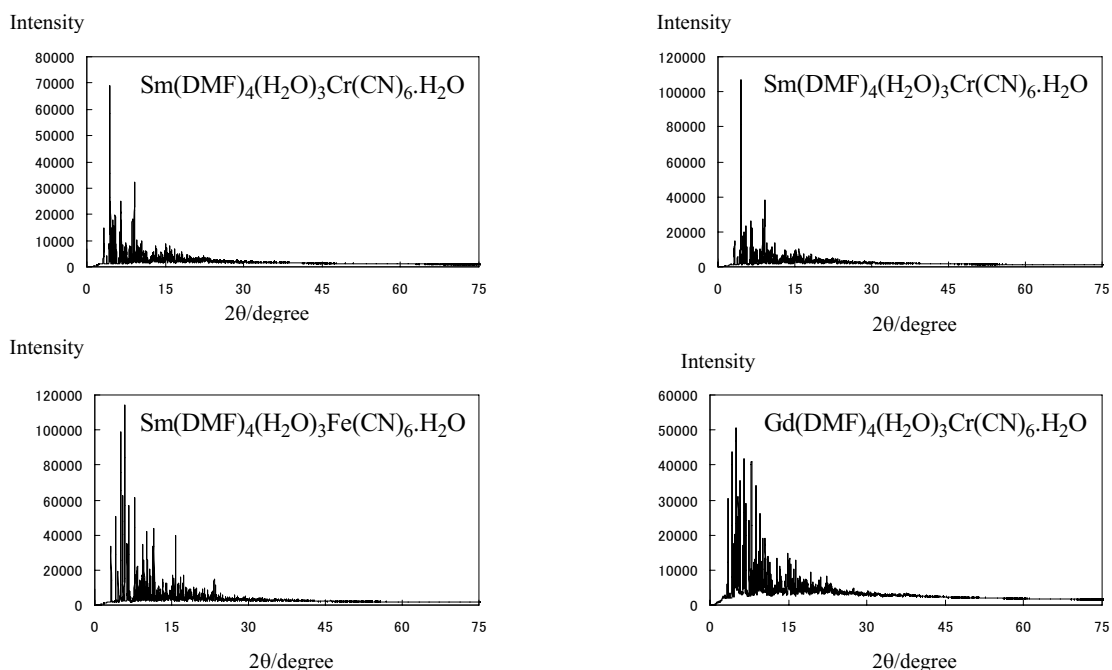


図3 室温、波長 0.7 Å の XRD プロファイル(左上 1、右上 2、左下 3、右下 4)

つづいて、105 K に冷却して、波長 1.3 Å、照射時間 15 分間の条件で、測定を行った(図4)。同様に鋭いピークが多数現れ、波長変化による回折角の変化(ピーク分離間隔の変化)や、照射時間延長による強度データの質の向上が見られた。これらを用いて、解析ソフト DASH により格子定数の決定を試みたが、やはり、定まらなかった。同形構造と予想される単結晶(3)の結果を入力することにより、回折ピークの予想を合わせて表示したところ、消滅則から予想されるピークより、はるかに多数の回折ピークが観測されている事が、明らかになった。このような傾向は、4 つの試料全てについて、同様に認められた。

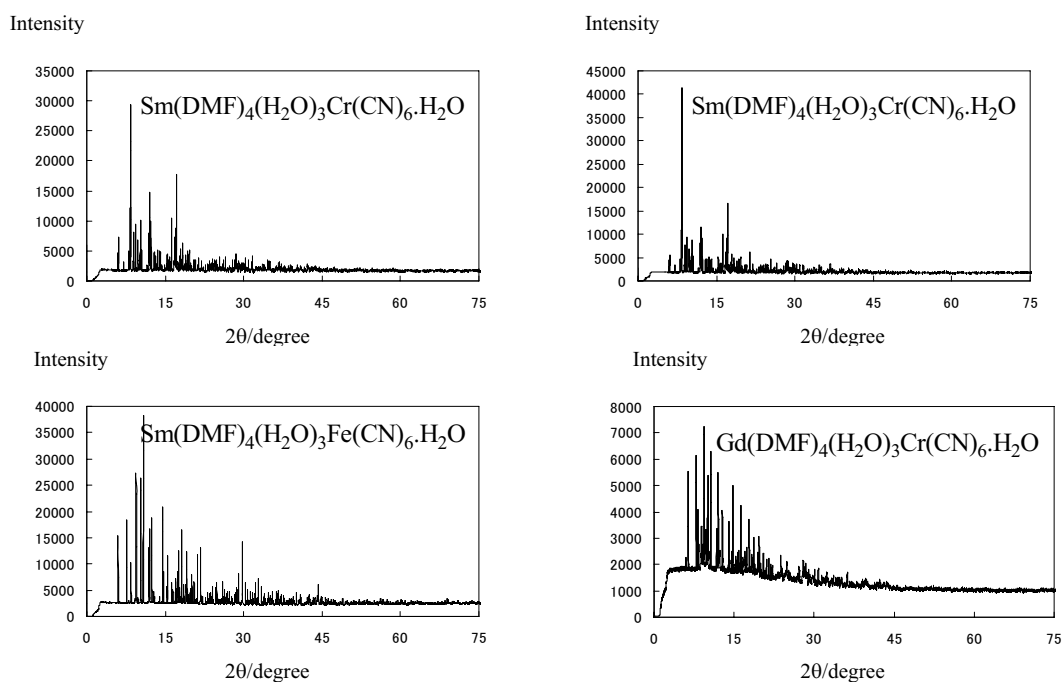


図4 105K, 波長 1.3 Å の XRD プロファイル(左上 1、右上 2、左下 3、右下 4)

図5に、低角領域の **3** の単結晶データから変換した XRD と、実験による XRD パターンの比較を示す。波長 0.7 Å, 1.3 Å とともに、シミュレーションと実験の一致が、良くないことがわかる。

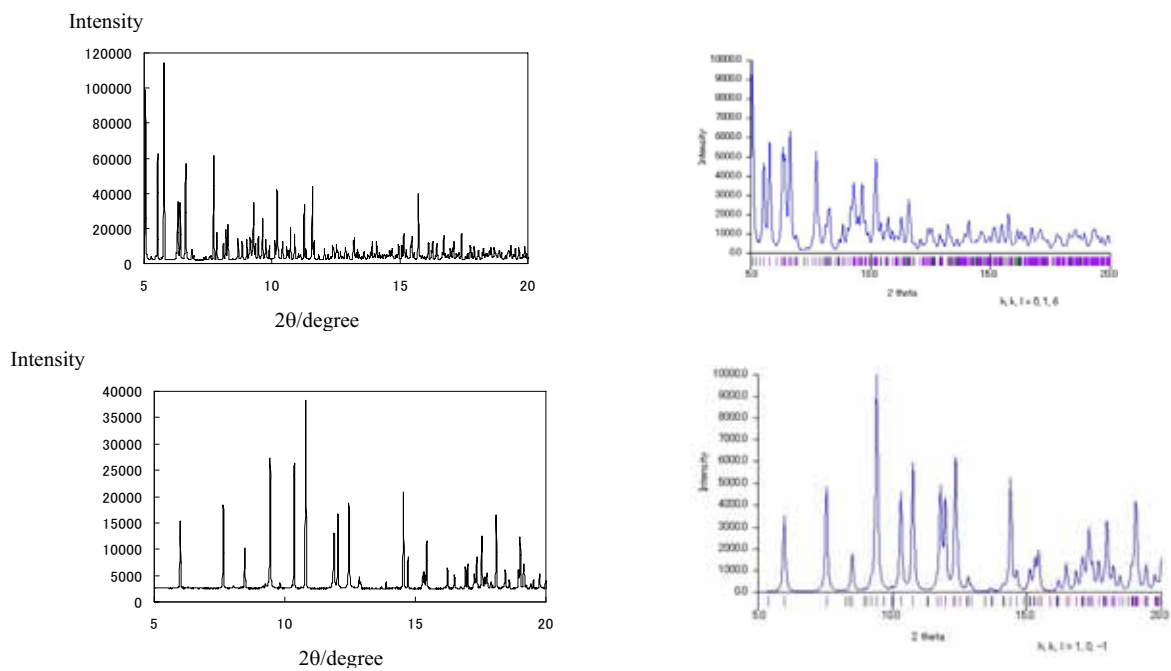


図5 **3** の実測(右)とシミュレーション XRD(左)(上段 室温, 0.7 Å: 下段 105K, 1.3 Å)

単結晶構造解析を試みた際、その時の合成・結晶成長条件下では、結晶性が悪く、直接法による位相決定が困難であった。その結晶性不良は、溶媒（水およびDMF）界面から、自己集成的に合成する方法により、とりこまれる結晶水が不安定（速やかに失われる）であることに起因していた。今回の実験では、その単結晶試料をすりつぶして粉末試料を調製したが、単結晶以上に結晶水が失われやすい危険性がある。したがって、このような特性の試料扱うためには、今後の実験では、溶媒を含む湿式法で試料調製を行うなどの改善が、必要であることが分かった。

【結論】

磁性材料 $\text{Sm}(\text{DMF})_4(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cr}(\text{CN})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**1, 2**)、 $\text{Sm}(\text{DMF})_4(\text{H}_2\text{O})_3\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**3**)、 $\text{Gd}(\text{DMF})_4(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cr}(\text{CN})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**4**)のab-initio粉末結晶構造解析を試みた。極めて鋭い回折ピークが得られ、高輝度の放射光利用、波長変化、冷却測定の有用性が明らかになった。また、測定条件によらず、結晶水の有無に起因すると思われる複数の結晶の混在と思われる、多数のピークが測定された。試料調整法の改善が、今後の重要な課題である。

【参考文献】

- [1] T. Akitsu, Y. Einaga, *Inorg. Chim. Acta.*, **359** (2006) 1421.
- [2] G. Li, T. Akisu, O. Sato, Y. Einaga, *J. Am. Chem. Soc.*, **125** (2003) 12396.
- [3] T. Akitsu, Y. Einaga, *Polyhedron*, **25** (2006) 2655.
- [4] T. Akitsu, Y. Einaga, *Asian Chem. Lett.* in press.
- [5] W.-T. Chen, M.-S. Wang, L.-Z. Cai, G. Xu, T. Akitsu, M. Akita-Tanaka, G.-C. Guo, and J.-S. Huang, *Cryst. Growth. Des.*, **6** (2006) 1738.
- [6] G. Li, T. Akisu, O. Sato, Y. Einaga, *J. Coord. Chem.* **57** (2004) 855.