

## 低次元キラル磁性体における磁気異方性の影響

(京大院工<sup>1</sup>, 九工大工<sup>2</sup>, 東北大院理<sup>3</sup>, 筑波大院数物<sup>4</sup>, 京大iCeMS<sup>5</sup>)○宮川卓也<sup>1</sup>, 大場正昭<sup>1</sup>, 兼子和佳子<sup>1</sup>, 美藤正樹<sup>2</sup>, 志賀拓也<sup>3</sup>, 大塩寛紀<sup>4</sup>, 北川進<sup>1,5</sup>

## 【序論】

我々は金属錯体を基盤にした錯体磁性体において、その骨格構造の制御および修飾による機能化の研究を進めている。<sup>[1-3]</sup> 金属イオンおよび有機配位子により構築される錯体磁性体の構造は、多様性・柔軟性に富み、その構成要素と骨格の修飾により、磁性の制御も可能である。骨格構造の修飾の1つとして、キラルな骨格の構築が挙げられる。キラルな磁気構造を有するキラル磁性体は、マルチフェロイクスを発現する可能性が示唆され、近年注目を集めている。そのようなキラルな磁気構造の形成には、磁気中心間の超交換相互作用に加えて、Dzyaloshinskii-Moriya (DM) 相互作用が重要であるため、系の磁気異方性が大きく影響する。我々は錯体磁性体の骨格に光学活性な有機配位子を組み込むことでキラルな構造を構築し、磁気構造へのキラリティの転写を目指している。

本研究では、構造異方性が大きい一次元構造を有する磁性体の構築、および構成金属イオンの磁気異方性のバルクの磁性に及ぼす影響の評価を行った。光学活性な配位子としては、嵩高い (1*R*,2*R*) or (1*S*,2*S*)-1,2-diphenylethylenediamine ( $L_A^R$  or  $L_A^S$ ) を用い、構成金属イオンには磁気異方性が異なる低スピンFe<sup>III</sup>、低スピンCo<sup>III</sup> およびCr<sup>III</sup>を用いて、キラル骨格を有する一次元シアノ架橋錯体  $PPh_4[Ni^{II}(L_A)_2][M^{III}(CN)_6] \cdot 6H_2O$  ( $L_A = L_A^R$  or  $L_A^S$ ; **1R**, **1S** ( $M = Fe$ ), **2R**, **2S** ( $M = Co$ ), **3R**, **3S** ( $M = Cr$ )) を合成した。これらの化合物の磁気挙動を比較して、磁気異方性の影響を考察した。また、二次元シアノ架橋磁性体  $[Mn^{II}(HL_B)(H_2O)][Mn^{III}(CN)_6] \cdot 2H_2O$  ( $L_B = (R)$ - or  $(S)$ - or racemic 1,2-diaminopropane; **4R**, **4S**, **4rac**)<sup>[3]</sup>の磁気挙動についても、合わせて比較検討した。

## 【実験】

**1)** NiCl $\cdot$ 6H<sub>2</sub>O のMeOH-H<sub>2</sub>O 溶液に3当量の $L_A$ を加えて反応させ、反応溶液を濃縮することで前駆錯体  $[Ni(L_A)_3]Cl_2$ を紫色粉末として得た。この前駆錯体と、PPh<sub>4</sub>Cl、K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]を1:1:1の割合でMeCN-H<sub>2</sub>O中で混合し、室温・遮光下で数日静置することで、**1R**、**1S**の黒褐色結晶を得た。

**2)** **1**と同様の手法で、K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]の代わりにK<sub>3</sub>[Co(CN)<sub>6</sub>]を用いて、**2R**、**2S**を薄いピンク色の結晶として得た。

**3)**  $[Ni(L_A)_3]Cl_2$ 、PPh<sub>4</sub>ClをMeCNに溶かして直管に注ぎ、続いてMeCN-H<sub>2</sub>O (1:1) と K<sub>3</sub>[Cr(CN)<sub>6</sub>]の水溶液を順番に静かに注ぎ、低温・遮光下にて約1ヶ月静置してゆっくり拡散させることで、薄いピンク色の結晶の**3R**、**3S**を得た。

## 【結果と考察】

X線単結晶構造解析により、化合物 **1**–**3** はすべて空間群  $P1$  で結晶化しており、 $[\text{Ni}(\text{L}_A)_2]^{2+}$  の軸位を  $\mu_2\text{-}[\text{M}(\text{CN})_6]^{3-}$  が架橋した一次元鎖構造を構築していることがわかった (Figure 1)。非対称単位中には結晶学的に独立した2種類の一次元鎖が存在しており、一つは  $a$  軸方向に、もう一つは  $b$  軸方向に伸びていた。一次元鎖は  $a$  および  $b$  軸に平行に並んで層を形成し、層間に  $\text{PPh}^+$  を挟んで  $c$  軸方向に積み重なっていた。また、**4** は  $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$  の面内の4つのCN基が隣接する  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{HL}_B)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  の面内に結合して、 $\text{Mn}^{\text{III}}\text{-CN-Mn}^{\text{II}}$  結合による2次元シート構造を構築していた。

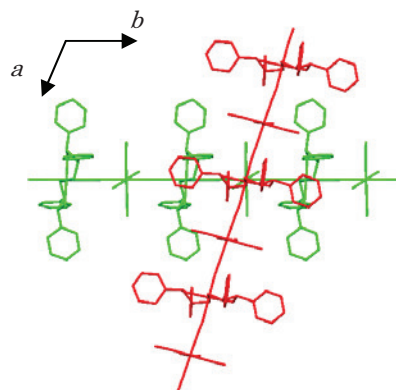


Figure 1. 化合物 **1R** の一次元鎖 ( $\text{PPh}^+$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ は削除)

磁気測定の結果、**1** と **3** では  $\text{Ni}^{\text{II}}\text{-M}^{\text{III}}$  間に強磁性相互作用が働き、反磁性の  $\text{Co}^{\text{III}}$  を用いた **2** ではほとんど相互作用がないことが確認された (Figure 2)。しかし、 $S_T = 3/2$  である **1** が 3 K以下で強磁体に転移したのに対し、 $S_T = 5/2$  の **3** では磁気転移が観測されなかった。これは **1** では磁気異方性の大きな低スピン  $\text{Fe}^{\text{III}}$  により、一次元鎖間により強いDM相互作用が働くことが一因と考えられる。**4** はCN基を介して  $\text{Mn}^{\text{II}}$  と  $\text{Mn}^{\text{III}}$  の間に反強磁性相互作用が働き、

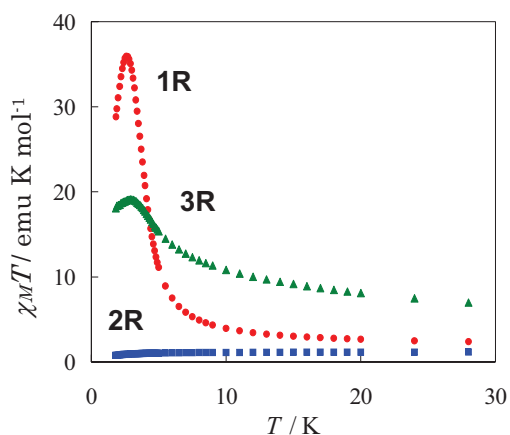


Figure 2. 化合物 **1R**–**3R** の  $\chi_M T$  の温度依存性

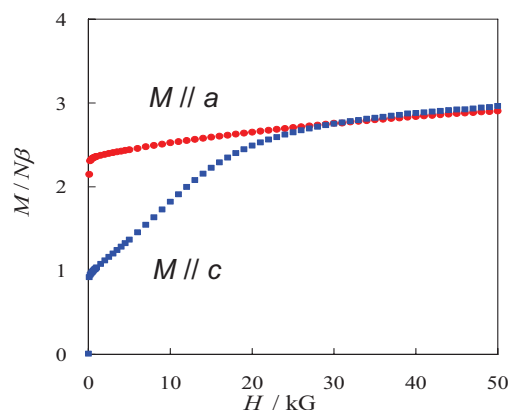


Figure 3. 化合物 **1R** の単結晶の磁化曲線 (2 K)

21.2 K (**4R**, **4S**)、20.8 K (**4rac**) 以下でフェリ磁性を示した。

交流磁気応答において、**1** では 3 K、2.5 K に磁気異常が見られたが、**3** では何も観測されなかった。**1** についてさらに非線形交流磁化率測定を行ったところ、その高調波成分でも同温度にて磁気異常を示した。これらより各温度において異なった磁気構造の形成が示唆された。また、 $\mu\text{SR}$  の解析からは、3 K から 2.5 K において、2次元 Ising スピン系から3次元型磁気秩序への変化が示された。**4** の交流磁気応答と  $\mu\text{SR}$  においても、転移温度付近に磁気異常が観測され、キラル体 **4S**, **4R** とラセミ体 **4rac** では、その挙動は異なっていた。

**1** の単結晶の磁化測定を行ったところ、 $H // a$  の場合は低磁場域で磁化が約  $2.3 N\beta$  まで急激に増加したが、 $H // c$  では約  $1N\beta$  まで増加した後、緩やかに飽和した (Figure 3)。よって、磁化容易軸は一次元鎖方向にあるが、鎖に垂直な方向にも磁化成分の存在が示唆された。今後は、中性子回折実験により、詳細な磁気構造の決定を試みる。

【参考文献】 [1] N. Yanai, W. Kaneko, K. Yoneda, M. Ohba, S. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 3396 (2007). [2] W. Kaneko, S. Kitagawa, M. Ohba, *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 13706 (2007). [3] W. Kaneko, S. Kitagawa, M. Ohba, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 248 (2007).