

## W-Cu シアノ架橋型錯体を骨格とした

## キラル磁性体の合成と物性

(広島大院理<sup>1</sup>, 広島大 IAMR<sup>2</sup>) 能美耕太郎<sup>1</sup>, 秋田素子<sup>1</sup>, 西原禎文<sup>1,2</sup>, 井上克也<sup>1,2</sup>

## Synthesis and Physical Properties of Chiral Magnets Based on W-Cu Cyano-Bridged Complex

(Department of Chemistry, Hiroshima University<sup>1</sup>, Institute for Advanced Materials Research, Hiroshima University<sup>2</sup>) Kotaro Nomi<sup>1</sup>, Motoko Akita<sup>1</sup>, Sadafumi Nishihara<sup>1,2</sup>, Katsuya Inoue<sup>1,2</sup>

### 【序】

シアノ架橋型錯体などの分子磁性体は無機磁性体とは違い、透明であるという特徴を持つ。このことから、磁気効果と光学効果が同時に発現した場合、それらの観測が容易であるという利点がある。また、分子磁性体は共有結合や配位結合などの多彩で柔軟な結合様式を持つため構造設計性が高い。例えば、分子磁性体にキラルな分子を導入することによって、キラル磁性体の構築が可能になる。このキラル磁性体は磁性体にみられる磁気効果、キラルな分子にみられる光学効果の両方を併せ持ち、それらが相間を持つことにより磁気不斉二色性(MChD)などの特殊な磁気光学効果の発現が示唆されている。

本研究では高い磁気転移温度が期待されるシアノ架橋型錯体を骨格とし、これにキラルな分子を導入することで、磁気光学効果の観測が可能なキラル磁性体の構築を目指した。

### 【実験】

シアノ架橋型錯体を構成する金属として W(V)と Cu(II)、キラルな分子として *trans*-cyclohexane-(1*S*,2*S*)-diamine (以下、(1*S*,2*S*)-chxn、図 1)を選択した。合成は直管を用いた拡散法で行った。また比較のために (1*S*,2*S*)-chxn と (1*R*,2*R*)-chxn を 1:1 で混合した *rac* 体(*rac*-chxn)を用いた合成も行った。(1*S*,2*S*)-chxn、*rac*-chxn のどちらを用いた場合においても緑色結晶が得られた。以下、(1*S*,2*S*)-chxn から得られたものを化合物 **1-S**、*rac*-chxn から得られたものを化合物 **1-rac** とする。

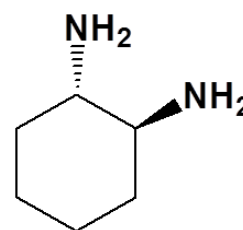


図 1. (1*S*,2*S*)-chxn

## 【結果と考察】

化合物 **1-S**、**1-rac** に関して IR 測定を行った。N-H 伸縮( $3300\text{ cm}^{-1}$ )や C-H 伸縮( $2950\text{ cm}^{-1}$ )、C-N 伸縮( $1200\text{ cm}^{-1}$ )が確認できたことから、化合物 **1-S**、**1-rac** それぞれに chxn が含まれていると考えられる(図 2)。また化合物 **1-S**、**1-rac** は粉末 X 線測定より得られたパターンに大きな違いが見られなかったこと

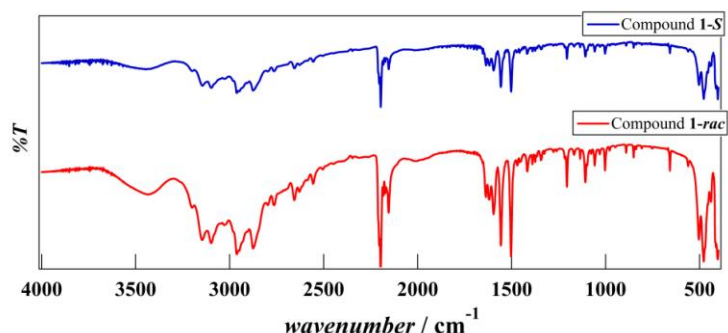


図 2. 化合物 **1-S**、**1-rac** の IR 測定結果

ことから、これらは類似の構造を有していると示唆された。化合物 **1-S** に関しては単結晶が得られたので単結晶 X 線構造解析を行った。現在解析中であるが、骨格は W と Cu がシアノ架橋することで構成されており、二重の層構造を形成していると推定された。

化合物 **1-S**、**1-rac** に関して SQUID 磁束計による磁化測定を行った。磁化の温度依存測定を行ったところ、化合物 **1-S**、**1-rac** とともに約 32 K において強磁性転移が起きていることが明らかになった(図 3)。次いで、磁気構造を詳細に調べるために FC-ZFC(field cool-zero field cool)測定を行った。化合物 **1-rac** のものでは一般的な強磁性体の挙動を示したのに対し、化合物 **1-S** に関しては 33 K 付近に化合物 **1-rac** には見られないショルダーが観測された(図 4)。この挙動の違いに関しては現在解析中である。IR 測定から化合物 **1-S**、**1-rac** には chxn が含まれていると示唆され、粉末 X 線測定からこれら 2 つは同類の構造を有していると推測されたことから、この磁気挙動の違いはキラリティーによるものと考えられる。当日は化合物 **1-S**、**1-rac** の構造や磁気挙動、CD 測定等に関して発表する予定である。

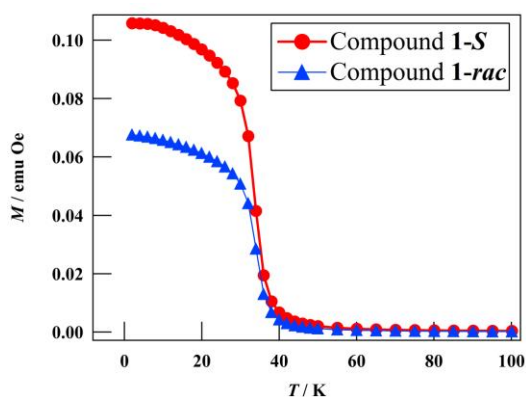


図 3. 化合物 **1-S**、**1-rac** の磁化の温度依存測定 ( $H=1000\text{ Oe}$ )

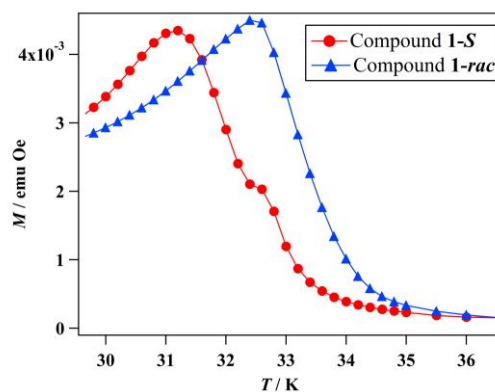


図 4. 化合物 **1-S**、**1-rac** の ZFC 曲線

## 【参考文献】

1 Tomaz Korzeniak, et al. *Polyhedron* 2003, **22**, 2183

2 Hiroyuki Higashikawa, et al. *Chemistry Letters* 2007, **36**, 1022