

ヘテロスピン鉄量子磁石の構造と光照射前後の磁性

(九大院薬¹、JST さきがけ²) ○森 昂也¹・臼井 一晃¹・古賀 登¹・唐澤 悟^{1,2}

Structures and Magnetic Properties Before and After Irradiation of Heterospin-Fe(II) Quantum Magnets

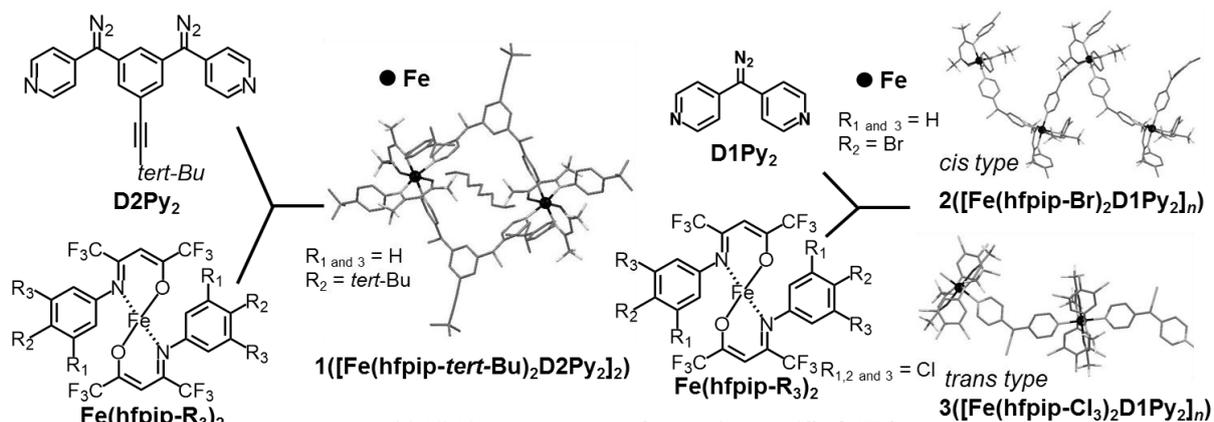
(Kyushu Univ.¹, PRESTO JST²) ○Koya Mori,¹ Usui Kazuteru,¹ Noboru Koga,¹ Satoru Karasawa^{1,2}

【序論】

当研究室では、ジアゾ基の光分解から発生する三重項カルベンが金属と磁氣的相互作用することで生じる 2p-3d ヘテロスピン系を用いて分子磁性体を構築してきた。金属によってカルベンとの間の磁氣的相互作用は異なり、Cu(II)を使うことで強磁性的な、Mn(II)を使うことで反強磁性的な相互作用することを報告している。磁気異方性の小さな Mn(II)と Cu(II)錯体のかわりに、磁気異方性の大きな Co(II)錯体を使うことで量子磁石の挙動が確認された。高い活性化エネルギー障壁(U_{eff}/k_B)を持つヘテロスピン Co(II)錯体として環状二核錯体と一次元鎖錯体を報告し、光照射後それぞれ $U_{\text{eff}}/k_B = 96$ K[1], 93 K[2]を示した。今回、Co(II)にかわり Fe(II)を用いた環状二核錯体と一次元鎖錯体の合成に成功し光照射前後のヘテロスピン量子磁石の性質を見出した。

【実験】

ジアゾ基を 2 つ持つピリジン誘導体 **D2Py₂** とジアゾ基を 1 つ持つピリジン誘導体 **D1Py₂** をそれぞれ合成した。また二座配位子 **hfpip-R₃**、**hfac** を用いて **Fe(hfpip-R₃)₂**、**Fe(hfac)₂** を合成した。Fe 錯体とジアゾ化合物を 1:1 の割合で混合し 4 °C で静置することで 4 種類の結晶を得た。X 線結晶構造解析により構造を、SQUID による測定で光照射前後の磁性を明らかにした。



【結果と考察】

Fe 錯体と **D2Py₂** を混合することで環状二核錯体の、**D1Py₂** と混合することで一次元鎖錯体の形成を明らかにした。一次元鎖錯体ではピリジル基の Fe への配位位置の異なる *cis* 型と *trans* 型が見い出された。**2** ($[\text{Fe}(\text{hfpip}-\text{Br})_2\text{D1Py}_2]_n$) は *cis* 型に配位したジグザグ型の構造を、**3** ($[\text{Fe}(\text{hfpip}-\text{Cl}_3)_2\text{D1Py}_2]_n$) は *trans* 型に配位した直線型の構造を形成した(**Fig.1**)。また **1**, **2**, **3** は *z* 軸の結合長が短い *compress* 型の、**4** は *z* 軸の結合長が伸長した *elongate* 型の八面体構造を形成していた。

1-4 の錯体について照射前後の磁性の測定を行った。2 の測定結果を Fig.2 に示す。

M vs. $Time$ plot では照射時間に応じて磁化の値が増加していることが確認された。 χT vs. T plot では照射前後で磁化率が大きく増加し、Fe と三重項カルベンが強磁性的に相互作用していること、長い磁気相関を形成していることが示唆された。1, 3 は 2 同様に照射することで磁化の値が増加し、強磁性的な相互作用をしていることが明らかとなった。一方、4 では照射することで磁化の値が減少していることから、反強磁性的な相互作用をしていることが示唆された。磁気的相互作用の違いは、八面体構造の違いにより Fe の磁性軌道の重なり方に変化が生じたためだと考えられる。1 と 2 では交流磁化率の測定により遅い磁気緩和現象が確認され、Fe-カルベン錯体による量子磁石の構築に成功した。

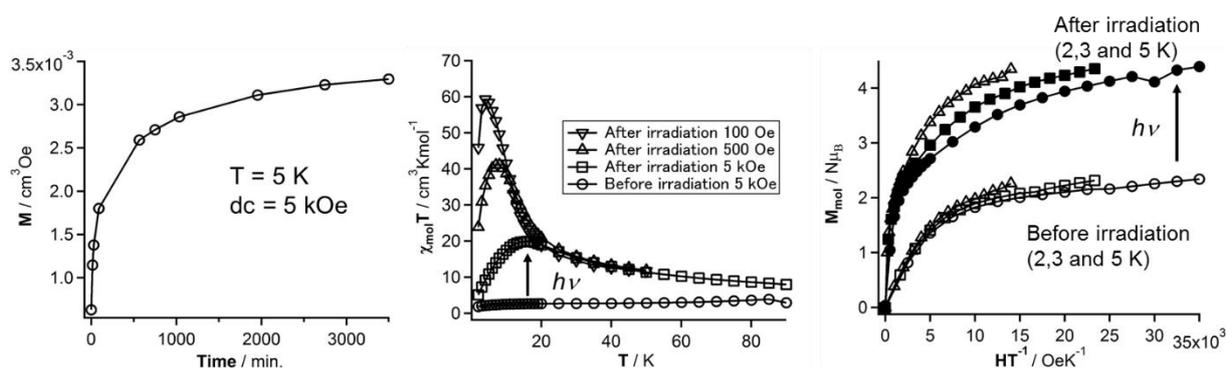


Fig. 2 一次元鎖錯体2の M vs. $Time$ (left) $\chi_{mol}T$ vs. T (middle) M_{mol} vs. HT^{-1} (right) plots

90 K による 3 の照射を行い、X 線結晶構造解析で三重項カルベンが発生することによる構造の変化を明らかにした。7 時間照射することでジアゾ基の disorder が見られ、光分解の進行が確認された。20 時間の照射により、ほとんどのジアゾ基が光分解され窒素分子が発生していることが示された (Fig.3)。照射前後でジアゾ基の根元の炭素と両端のピリジル基を結ぶ角度を調べた結果 (Fig.3) の θ 照射前で 132.1° であったが、照射 20 時間後 139.8° となり、三重項カルベンの構造であることが示唆された。ジアゾのみの光分解で生じた三重項カルベンの報告はあるものの [3], 金属錯体で初めて観測された三重項カルベンである。1-4 の照射前後の詳しい磁気挙動と構造の変化について報告する。

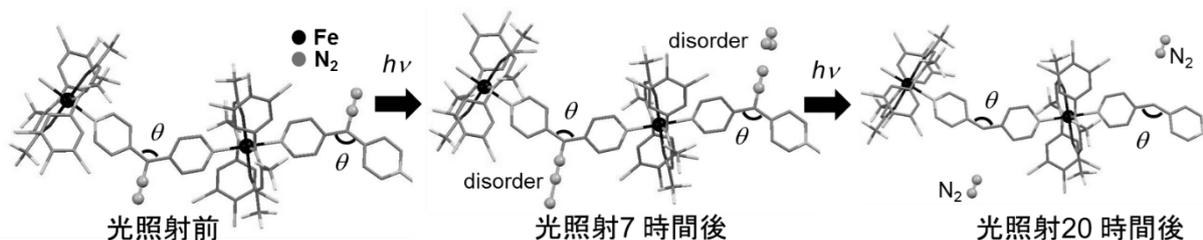


Fig.3 一次元鎖錯体3の照射による構造変化

[1] Yoshihara, D.; Karasawa, S.; Koga, N., *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 10460-10461.

[2] Karasawa, S.; Koga, N., *Inorg. Chem.*, **2011**, *50*, 2055-2057.

[3] Kawano, M.; Hirai, K.; Tomioka, H.; Ohashi, Y., *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 2383-2391.