

ジアリールエテン誘導体に対カチオンとして用いた 光応答性有機・無機複合錯体における磁性の研究

(東大院総合) 大久保将史・榎本真哉・小島憲道

【研究目的】

近年、機能性を持つ分子(磁性分子、導電性分子、光応答性分子など)を組み合わせ、様々な外部刺激に対して応答性を持つ物質、すなわち高次機能性物質の研究が盛んに行われている。高次機能性物質は、複数の機能が一つの物質に共存することでそれらの相乗効果による新規現象の発現が期待されると同時に、将来のデバイスとしての応用が期待される。我々は光による有機・無機複合錯体の磁性制御を研究目的とし、ジアリールエテン誘導体に対カチオンとした2次元磁性材料であるペロブスカイト型化合物 $ACuX_4$ (A =ジアリールエテン誘導体、 X =ハロゲン)の開発を行ってきた。

ジアリールエテン誘導体は、固体中でもフォトクロミズムを起こす事ができる極めて優れたフォトクロミック材料である。ジアリールエテン誘導体を磁性制御に応用する研究は Matsuda らにより報告されており、彼らはスピンを持つ2つのニトロニルニトロキッドをジアリールエテンで結合させ、相互作用 J を変化させることに成功している。[1]

2次元磁性材料のペロブスカイト型銅化合物 $ACuX_4$ は、協同ヤーンテラー効果により面内で強磁性相互作用を起こす興味深い物質である。さらに、 $[NH_3-(CH_2)_n-NH_3]CuBr_4$ においては、アルキル鎖長の変化により反強磁性体と強磁性体がスイッチングすることが知られている。このことは、この系にジアリールエテン誘導体を導入した場合、反強磁性体と強磁性体が光でスイッチできる可能性を示唆している。

今回の発表では、ジアリールエテン誘導体カチオンを対カチオンとして用いた2次元磁性材料であるペロブスカイト型銅化合物 $ACuCl_4$ の磁気特性とその光応答性について報告する。

【合成】

使用したジアリールエテン誘導体カチオンは、文献 [2] に従って合成した 2,2'-dimethyl-3,3'-(perfluorocyclopentene-1,2'-diyl)bis-(benzo[b]thiophene-6-ammine) (**1a**) である。**1a** のメタノール・濃塩酸溶液に $[CuCl_4]^{2-}$ を加え、黄緑色粉末 2,2'-dimethyl-3,3'-(perfluorocyclopentene-1,2'-diyl)bis-(benzo[b]thiophene-6-ammonium) $CuCl_4$ (*Phase*) を合成した。また、紫外線を **1a** のメタノール・濃塩酸溶液に十分照射し、光活性な **1b** に 100% した後に $[CuCl_4]^{2-}$ を加え、暗赤色粉末 2,2'-dimethyl-3,3'-(perfluorocyclopentene-1,2'-diyl)bis-(benzo[b]thiophene-6-ammonium) $CuCl_4$ (*Phase*) を得た。

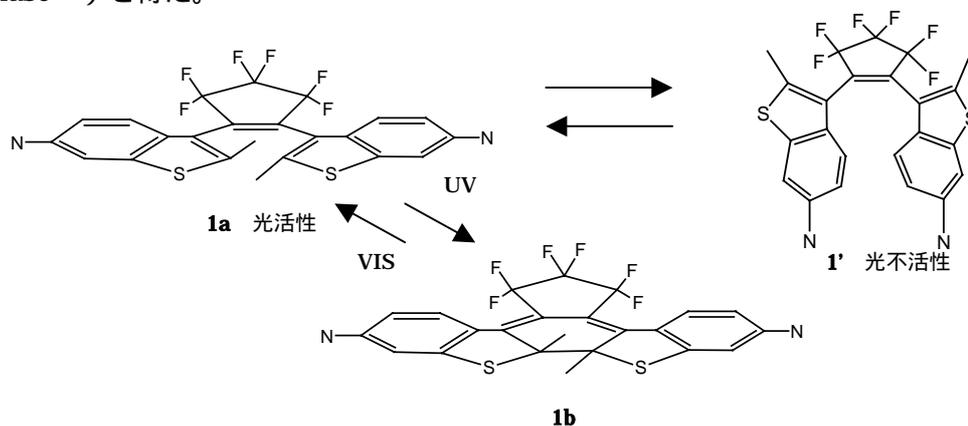


図1 2,2'-dimethyl-3,3'-(perfluorocyclopentene-1,2'-diyl)bis-(benzo[b]thiophene-6-ammine)の異性体と光異性化反応

【結果】

Phase について、図2に示す磁化率の測定と高温側のフィッティング（ハイゼンベルグ型2次元強磁性体モデルの高温展開式）により、*Phase* は面内で $J=10.1\text{K}$ の強磁性相互作用があることがわかった。この値は、一般的な $[\text{CuCl}_4]$ 錯体より弱い（デカンジアンモニウム塩で 15.6K ）。これはジアリールエテン分子の立体障害により $[\text{CuCl}_4]$ 面内に歪みが生じたため協同ヤーンテラー効果による軌道の直交性が弱まり、強磁性相互作用が弱くなっているからと考えられる。また、図3に示すように $T_N=2.5\text{K}$ で反強磁性転移をする。紫外線を照射したサンプルの紫外・可視光スペクトル測定では、スペクトルの変化は確認できず、*Phase* での光異性化は起こらないことがわかった。

Phase については、*Phase* と同様の磁化率測定とフィッティングから、面内で $J=7.2\text{K}$ の強磁性相互作用があり、*Phase* より相互作用が弱まっていることが分かった。*Phase* においては、図3に示すように2Kまでの測定では *Phase* で観測された反強磁性転移は観測されなかった。これは、相互作用が弱まったことにより転移点が下がったためと考えられる。

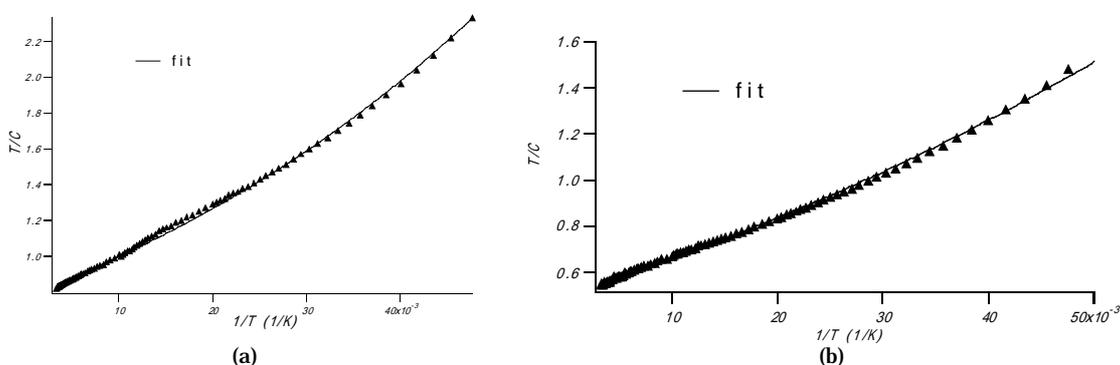


図2 高温側の χ/C vs $1/T$ プロットとハイゼンベルグ型2次元強磁性体モデルの高温展開式によるフィット曲線

(a)*Phase* (b)*Phase*

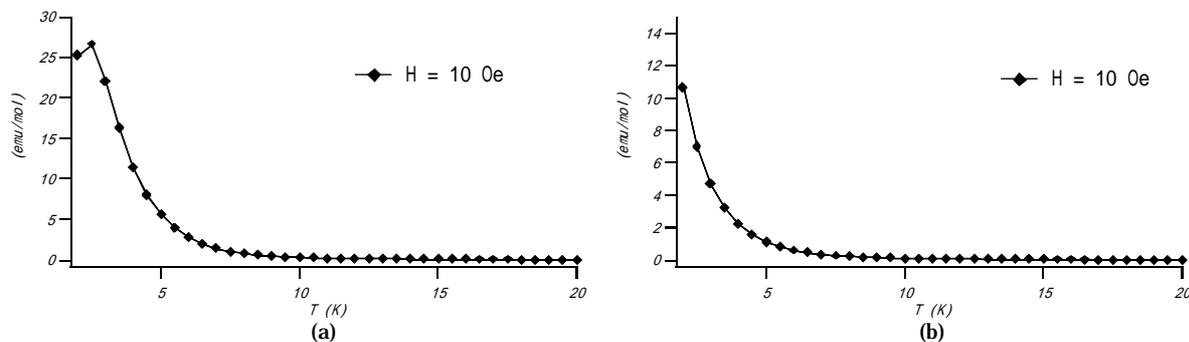


図3 モル磁化率の温度依存性 (a)*Phase* (b)*Phase*

Phase の光異性化については、当日報告する。また、圧力印加による磁性の測定についても報告する予定である。

【文献】

- [1] K. Matsuda, M. Irie, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 7195-7201 (2000)
- [2] M. Yamada, M. Takeshita, M. Irie, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **345**, 107-112 (2000)