

3A07 フォトクロミックジアリールエテンをインターカレートした層状強磁性体における光磁性の研究

(東大院総合) 大久保将史、榎本真哉、小島憲道

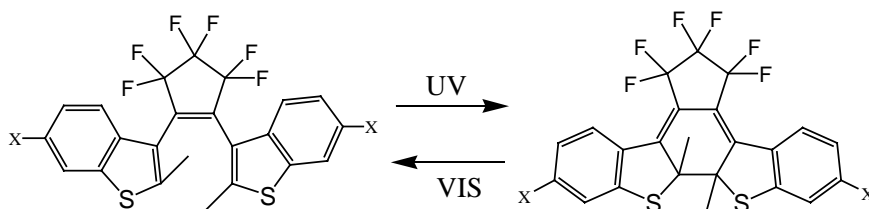
【序】

近年、分子磁性体に関する研究が、デバイスへの応用の観点から注目されている。特に、層状磁性材料に有機分子をインターカレートした有機・無機複合錯体は、磁性の制御を有機物の多様性により可能にする。

例えば、cobalt layered double hydroxides (Co-LDHs)は一般式 $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{A}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ (A:有機アニオン) で表される層状磁性体であり、イオン交換反応により容易に有機アニオンをインターカレートすることができる。その磁性は、有機分子の交換により強磁性から反強磁性まで制御することができる。このことは、層間の有機分子に光異性化反応を起こす分子を導入することにより、磁性の光制御の可能性を示唆している。

そこで今回の、光による磁性の制御を目的とし、Co-LDHs にアニオンとしてジアリールエテン誘導体を導入した系を合成し、その物性を測定した。

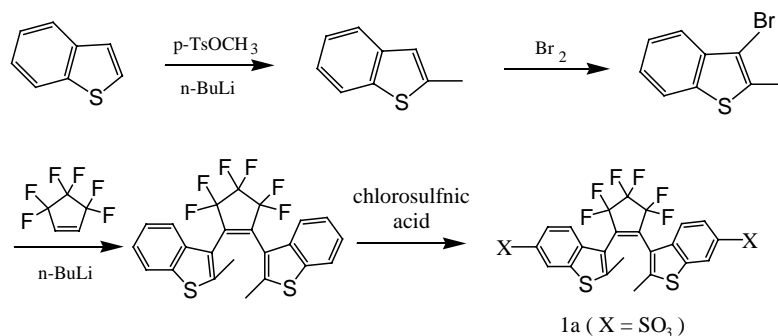
ジアリールエテンは、固体中でもフォトクロミズムを起こすことができる極めて優れたフォトクロミック材料である。ジアリールエテンを磁性制御に応用する研究は松田らにより報告されており[1]、彼らはスピンを持つ2つのニトロニルニトロキシドをジアリールエテンで結合させ、相互作用 J を変化させることに成功している。今回の研究で使用した誘導体アニオンは、2,2'-dimethyl-3,3'-(perfluorocyclopentene-1,2-diyl)bis(benzo[b]thiophene-6-sulfonate) (**1a**, Scheme 1)である。



Scheme 1 **1a** のフォトクロミック反応 (**1a**: $\text{X}=\text{SO}_3^-$)

【合成】

1a は、文献に従って scheme 2 の手順で合成した。 $\text{Co}_2(\text{OH})_3(\text{CH}_3\text{COO})\cdot \text{H}_2\text{O}$ は、酢酸コバルト水溶液を 90 に加熱し、 $\text{Co}:\text{OH}=1:1$ になるように NaOH 水溶液を徐々に滴下することで、青色粉末を得た。 $\text{Co}_4(\text{OH})_6(\mathbf{1a})\cdot n\text{H}_2\text{O}$ は、アニオン交換反応によって、緑色粉末を得た。



Scheme 2 **1a** の合成ルート

【構造】

$\text{Co}_4(\text{OH})_6(\mathbf{1a}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の粉末 X 線パターンを測定したところ、Figure 1 の結果が得られた。 $\text{Co}_2(\text{OH})_3(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ のパターンの (001) ピークが消え、新たなピークが出現していることから、アニオン交換反応($\text{CH}_3\text{COO} \rightarrow \mathbf{1a}$)が起きていることが分かる。面間距離 $c=15.4\text{\AA}$ であり、 $\mathbf{1a}$ が Co の層間をブリッジしていると考えられる。

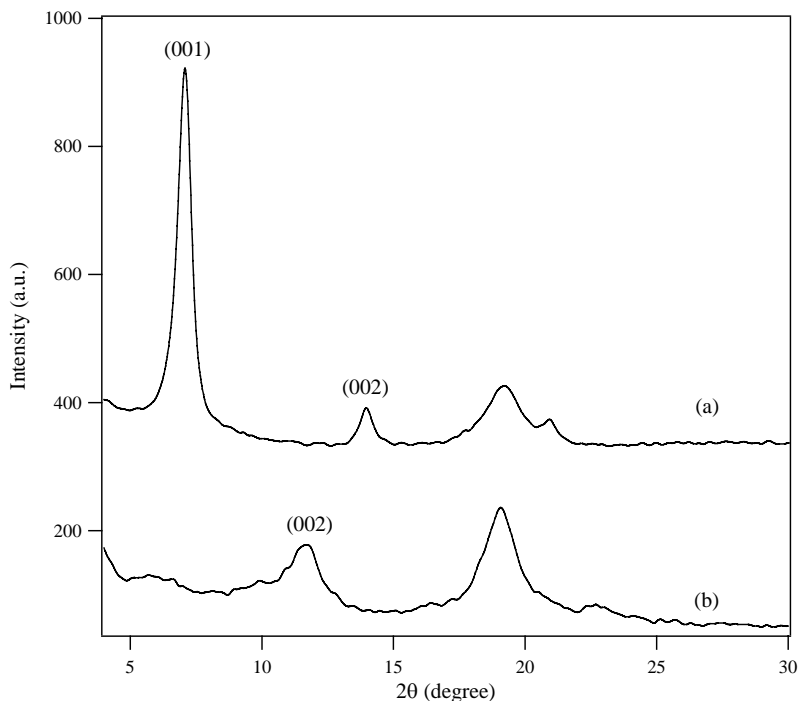


Figure1 粉末 X 線回折パターン(a) $\text{Co}_2(\text{OH})_3(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$, (b) $\text{Co}_4(\text{OH})_6(\mathbf{1a}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$

【物性】

$\text{Co}_4(\text{OH})_6(\mathbf{1a}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ における UV-VIS スペクトルの光照射による変化を測定したところ、Figure 2 の結果が得られた。313 nm の光を照射することで 400, 550 nm 付近の吸収が増大し、550 nm の光を照射することで 400, 550 nm 付近の吸収が減少する。このことから、可逆的なフォトクロミック反応が固相中で起きていることが分かった。その磁性と光誘起効果については、当日報告する。

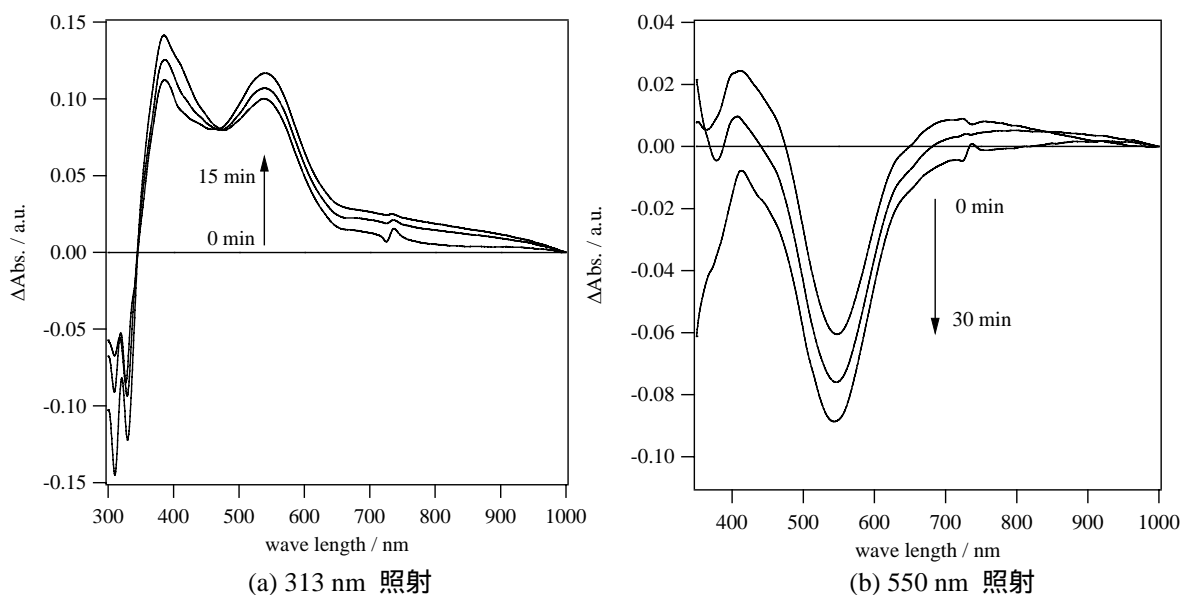


Figure2 $\text{Co}_4(\text{OH})_6(\mathbf{1a}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (KBr ペレット)の UV-VIS スペクトルの変化