

4P015 Mo ν を用いたキラルマグネットの作成

(広島大¹・総研大²) ○東川大志¹，山田公一¹，奥田一樹²，沼田陽平²，井上克也¹

【序】磁石は磁鉄鉱として天然に存在し、古くから知られている。現在は改良され、性能は向上している。しかし、成分は金属、合金、金属酸化物といった無機物で作られており、一般に硬く不透明の粉体(又は焼結したもの)か金属が主である。20世紀に入り、数は少ないもののイットリウム-鉄ガーネットなどの透明な磁性体もいくつか見出され、光通信のアイソレータとして実用化されている。また、30年ほど前から、一般に透明な有機物や錯体などからなる分子磁性体の構築が行われだした。有機物のみから作られた純有機分子磁性体や、構造や安定性に問題があるものの室温以上の転移温度を持つ強磁性体の錯体が既に合成されている。近年では分子性の特長を生かした磁性体の構築・物性研究が盛んに行われている。分子磁性体は金属結合やイオン結合などで結びついた無機磁性体に対して、共有結合、水素結合、配位結合、ファンデルワールス力で結びついた主に強磁性体又はフェリ磁性体を指す。分子磁性体は構造設計が可能である、単結晶が得られる、透明であるという特徴を持っている。これらは一般の金属、合金、金属酸化物から得られる磁石には見られない特徴である。光物性を持つ磁性体、および伝導性または超伝導性を併せ持つ分子磁性体の構築および物性研究は現在の最先端の研究となっている。また、磁石が光学透明性とキラル構造で特徴付けられる場合、結晶がキラルスピン構造を持つ可能性がある¹。スピンの存在する位置がキラルな位置であれば、そのスピンの作るダイポールの場もキラルな場になる。さらにスピンを結び付けている結合もキラルであるため、全体で見れば交換相互作用にも不斉効果が現れる。このような磁石は不斉磁気異方性と磁気光学二色性²を持つ大きな可能性があり、これは新たな磁気構造が発見される可能性を示唆している。分子磁性体の分子性としての最大の特徴は分子設計が可能という点であるので、磁気構造や磁性の設計を行うことが可能であり、新規磁気構造を構築する上で非常に有利であると言える。また、スピン構造の次元性(一次元、二次元、三次元)を持たせられることに加えて、キラルとアキラルな構造により様々な磁気異方性を持つ磁性体への展開の可能性がある。また、こういった特徴を持たせるためには、異方

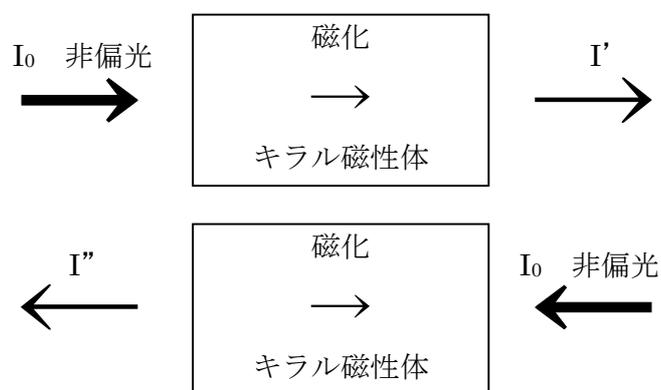
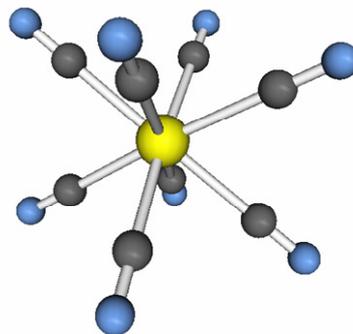


図1 磁気不斉二色性の概念図。キラル磁性体の磁化の向きと光(常光)の進む向きによって吸光度が異なる。

性の大きな金属イオンを用いる方が好ましい。そのため、大きな異方性を持っている Mo^{V} イオンを用いて新たなキラル磁性体の構築検討を行った。この Mo^{V} イオンを用いた分子磁性体の報告例は少なく、キラルな分子磁性体の報告はされていない³。新規キラル磁性体を作成するという点においても興味を引くものである。キラリティーの導入には不斉有機部分の導入による不斉誘起をする方法と、自然分晶によるものがある。自然分晶を期待する方法では数多くの結晶を作成した中で、たまに不斉結晶が得られるもので、消極的な方法であるといえる。それに対して不斉有機部分の導入または不斉対イオンによる不斉誘起による方法は意図的かつ確実に不斉結晶を得られる。不斉結晶を効率よく得るために後者の方法を用いる事にした。以上の内容を踏まえ、今回プルシアンブルー型の分子性磁石を合成する基本材料として Mo^{V} イオンを用い、共存させる金属イオンや不斉構造を持つ配位子(アミノ酸類、プロパンジアミン、その他キラル成分をもち分子があまり嵩高くない物)を変化させてキラル磁性体を作成し、その特性を調べることにした。

【実験】 Mo^{V} イオンとして $\text{K}_4[\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を濃硝酸で酸化して得られる $\text{K}_3[\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、またはそれを CsCl_2 でカチオン交換を行った $\text{Cs}_3[\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を用いた⁴。これに Cu^{2+} 又は Ni^{2+} の塩酸塩水溶液を用い、プルシアンブルー型の磁性体の作成を試みた。このままではキラルな磁石にならないので、キラル成分としてアミノ酸類、プロパンジアミン、その他キラルな配位子を加え、拡散法を用いて合成を試みた。まずは強磁性になるかどうかを確かめるため、キラルなもの、ラセミのままのものを配位子として加えて混合し、粉末結晶を作成した。析出した粉末結晶は吸引ろ過後真空乾燥を行い、その後 SQUID を用いて磁化率と転移温度を測定した。また、CD と X線結晶構造解析も行ったので、詳細について報告する。



$[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{3-}$

1. H. Kumagai and K. Inoue, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **38** (1999) 1601
H. Kumagai, A. S. Markosyan, K. Inoue, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **343** (2000) 97.
K. Inoue, H. Imai, P. S. Ghalsasi, K. Kikuchi, M. Ohba, H. Okawa, and J. V. Yakhmi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **40** (2001) 4242
K. Inoue, K. Kikuchi, M. Ohba, H. Okawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **42** (2003) 4810.
2. G. Wagniere, A. Mejer, *Chem. Phys. Lett.*, **110** (1984) 546; G.L. J. A. Rikken, E. Raupach, *Nature*, **390** (1997) 493.
3. T. Korzeniak, et. al., *Polyhedron*, **22** (2003) 2183.
4. J. A. Barth, Leipzig, *Z. anorg. allg. Chem.*, **415**, (1975) 81.