

4P016 ランタノイドを含むシアノ架橋キラル磁性体の合成と 磁気及び光学的性質

(広島大院理) ○山田 公一, 井上 克也

磁性体が示す光学的性質は、現在、光磁気ディスク等に利用され、その研究も盛んに行われている。とくに近年、Rikken らにより、光学活性体が示す特異な磁気光学効果である磁気不斉二色性 (MChD) が初めて実験的に確認されたことから、光学活性な磁性体の示す磁気光学効果が注目されている¹⁾。構造の対称性の破れに起因する通常の光学活性や、磁場中での時間の対称性の破れに起因するファラデー効果が偏光に対する効果なのに対し、この両者が共存する系で観測される MChD は、通常の光の吸光度が磁場の向きによって変化するという興味深い現象である。Rikken らの系ではサンプルが常磁性体であったため、検出された MchD の効果は小さかったが、サンプル自身が磁化を持つ場合、大きな MChD を示すことが期待できる。そのためには、キラルな磁性体を構築する手法を確立することが重要である。

現在、磁気光学効果が広く研究されている金属酸化物等の無機物は、化学的な修飾が難しく、特に光学活性な構造を得るのは非常に困難である。これに対し、近年、新規な物質群として注目されている集積型金属錯体は、金属と有機物を合目的に配列させることで、磁性、光学的性質等の様々な性質を比較的容易に制御できただけでなく、光学活性な構造を得ることも可能であり、キラルな磁性体を得るためには最適の物質群であると考えられる。

これまでに金属錯体を対象にした多くの分子磁性体の研究が行われた結果、プルシアンブルーに代表されるシアノ架橋金属錯体は、比較的高い転移温度を持つ磁性体の構築に有効であることが知られている。一方で、集積型金属錯体では、構造の一部にキラルな部位を導入することで集積構造全体がキラルになることから、共存配位子に光学活性な配位子を用いることでキラルな構造を得ることが可能である。

このような合成戦略のもと、当研究室ではこれまでに、光学活性な配位子として 1,2-diaminopropane、金属に第一遷移系列の金属イオンを用いて、キラルなシアノ架橋金属錯体を合成してきた^{2,3)}。これまで当研究室では第一遷移系列の金属イオンを

用いてきたが、ここに、大きな磁気異方性と磁気モーメントを持つ希土類金属イオンを導入することで、これまでにない新規な磁気特性をもつキラル磁性体の構築が可能であると考えられる。さらに、希土類金属イオンは発光特性を持つことから、これらの磁性体を示す磁気光学効果についても興味を持たれる。

そこで本研究は、集積型金属錯体を基本骨格とし、希土類金属イオンを含む新規シアノ架橋キラル磁性体の構築と、その磁気光学効果の観測を目標に実験を行った。

配位子にシアノ化物イオンを含む錯体としてヘキサシアノクロム酸カリウム、希土類金属イオンとして硝酸サマリウム、光学活性な配位子として水酸化カリウムによりアルカリ性としたL-セリンの三者を水溶液中で等モルずつ混合したところ、褐色の沈殿1を得た。1のIRスペクトルを測定した結果、 2133 cm^{-1} と 2046 cm^{-1} に二つのCN伸縮振動が見られ、シアノ架橋構造の存在を示唆する結果が得られた。さらに、 1600 cm^{-1} から低波数側に複数の吸収が見られたことから、L-セリンの存在を確認した。現在、この化合物の構造及び磁氣的性質を調査中である。

1. G. L. J. A. Rikken, E. Raupach, *Nature* **1997**, *390*, 493.
2. K. Inoue, K. Kikuchi, M. Ohba and H. Okawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4810.
3. K. Inoue, H. Imai, P. S. Ghalsasi, K. Kikuchi, M. Ohba, H. Okawa, J. V. Yakhmi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4242.