

3P011

## W( )を用いたキラル磁性体の合成、磁気（光学）特性

(広大院理) 増原直治, 吉田祐輔, 東川大志, 井上克也

### 【序】

近年、特異な光学のおよび磁氣的性質を同時に有する機能性集積型錯体が注目されている。この光学的 - 磁氣的性質を併せ持つものとしてキラル磁性体があり、磁化と常光の進む向きによって吸光度に差が現れる新しい磁気光学効果である不斉磁気光学効果 (MChD) が期待される。通常の光学活性 (NCD) やファラデー効果 (MCD) が偏光に対する効果であるのに対し、この両者が共存する系で観測される MChD は常光に対する効果の点で非常に興味深い<sup>1)</sup>。また、分子性であるため光透過性を有する点でデバイスとしての有用性が高い。

これまでに磁気光学効果が研究されている金属酸化物は、光学活性な構造を得ることが大変困難であり、光透過性を持つものは少ない。これに対し、錯体化学的手法を用いることで、スピン源である金属の配位結合を利用し、有機配位子によって選択的に結合させ、磁気および光学的性質を併せ持つ光学活性な構造をつくり出すことが比較的容易である。当グループはこれまでにスピンをもつ遷移金属と光学活性な有機ラジカルおよび有機配位子を用いたさまざまな集積型キラル磁性体を合成し、その特異的な構造だけでなく磁気（光学）特性についても報告してきた<sup>2)</sup>。これまでの研究から、より高い次元（二次元および三次元）性を持つ集積型構造、そこから引き起こされるより大きな磁化が新たな磁気光学効果の発現には不可欠な要素のひとつであると考えられる。

そこで本研究では、遷移金属の中で磁気異方性が比較的大きく、より高い次元を持つ集積構造を比較的容易に得られると考えられるタングステン( )からなるオクタシアノタングステン酸および 2 価の第一周期遷移金属イオン、そして光学活性な有機配位子からなるプルシアンブルー型のキラル磁性体について、合成、磁気（光学）物性について報告する。

### 【実験】

キラル磁性体の合成には、配位子としてシアノ酸錯体  $\text{Cs}_3[\text{W}(\text{CN})_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、2 価の第一周期遷移金属として塩化銅  $\text{CuCl}_2$  および硫酸銅  $\text{CuSO}_4$ 、そして光学活性な有機配位子として水酸化カリウムにより塩基性としたアミノ酸誘導体をそれぞれモル比 1 : 1.5 : 2 となるよう水溶液中で混合した。

2-3 週間静置後に得られたサンプルの同定には IR 測定、X 線測定を主に用い、SQUID 磁束計により磁氣的な性質を調べた。

## 【結果・考察】

配位子として(L)-システインを用いたものからは緑色の沈殿 **1** を、(L)-ヒスチジンからは灰色の沈殿 **2** を得た。**1** および **2** の IR スペクトルを測定したところ **1** では  $2109\text{ cm}^{-1}$  と  $2120\text{ cm}^{-1}$  に 2 種類の、**2** では  $2128\text{ cm}^{-1}$  にピークをもつブロードな CN 伸縮振動に対応する吸収が見られ、末端シアノ基および架橋シアノ基の存在を示唆する結果が得られた。また、ともに  $3000\text{ cm}^{-1}$  付近と  $1600\text{ cm}^{-1}$  から低波数側に複数の吸収が見られたことからそれぞれの配位子の存在を確認した。

磁気測定から **1** は、 $T_c = 64\text{ K}$  の強磁性体であることがわかった。

現在、**1** および **2** の構造および詳細な磁氣的性質を調査中である。また、他の第一周期 2 価遷移金属およびアミノ酸誘導体配位子を用いたキラル磁性体についても報告する予定である。

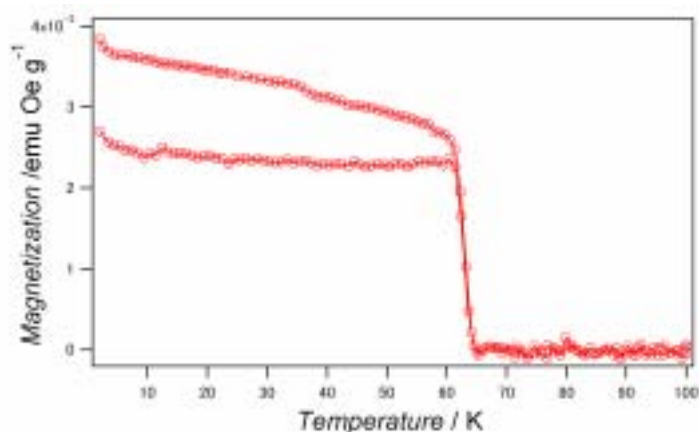


図 1 における ZFC-FC 磁化曲線

1. G. L. J. A. Rikken, E. Raupach, *Nature* **1997**, 390, 493.
2. a) K. Inoue, H. Imai, P. S. Ghalsasi, K. Kikuchi, M. Okawa, J. V. Yakhmi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 40, 4242. b) K. Inoue, K. Kikuchi, M. Ohba and H. Okawa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, 42, 4810. c) H. Imai, K. Inoue, K. Kikuchi, Y. Yoshida, M. Ito, T. Sunahara and S. Onaka, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 5618.