

3P018

モリブデンイオンを含むキラル分子磁性体の構造と物性

(広大院理^{*}、電中研^{**}) 東川大志^{*}、吉田祐輔^{*}、山田公一^{**}、増原直治^{*}、井上克也^{*}

【序】磁石は天然に存在し、古くから知られている。現在は研究され、改良が進んでいる。しかし、主に金属酸化物や合金などといった無機固体である。そのため、光に対し不透明で、かつ構造が複雑なものも多く、構造決定や光学測定など、測定が困難な場合が多い。Fe-Y-ガーネットなど、近年では透明な磁性体も幾つか見出され、工業的にも実用化されているものがある。分子磁性体は一般の磁石と比べ、設計が可能である点、透明であるので光学測定が容易である点が大きな特徴である。構造設計が可能であることから、使用する金属イオンや配位子を変えることで次元性(一次元、二次元、三次元)を変化させることができ、金属イオン間の距離も変化させることができる。金属間の距離や次元性が変化すれば、交換相互作用の大きさが変化し、転移温度に大きく影響する。以上の点から、磁気構造を構築する上で分子磁性体は非常に有利であると言える。構造をキラルにすれば、スピン構造もキラルになる可能性がある¹。また、構造がキラルな磁性体の場合、不斉磁気光学効果²などが発現すると期待される。そのため、磁性に加えて磁気光学効果が興味をもたれる。また、キラリティから生まれる物性をより顕著にするため、遷移金属の中で軌道角運動量が比較的大きく異方性が大きくなると期待されるモリブデン(5価)を用いることにした。結晶構造をキラルな構造にするには自然分晶と、キラルな配位子を用いて不斉誘導する方法がある。前者は消極的な方法であり、キラルな構造を得られるのはごくまれである。それに対し、後者は確実に結晶構造がキラルになるので、より積極的な方法である後者の方法を合成方法として用いることにした。分子磁性体の構築方法としては幾つかの方法があるが、今回はプルシアンブルー骨格にキラルな配位子(あまり嵩高くないもの)で不斉誘導する方法を用いた(Scheme 1)。得られたキラルな磁性体は、磁気測定や光学測定を行うことにした。

Scheme 1



【実験】 Mo^{V} 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、カチオン交換して得られた $\text{Cs}_3[\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($S=1/2$)を用いた³。これに遷移金属イオンである Cu^{2+} ($S=1/2$) や Ni^{2+}

($S=2/2$) などを用いて、プルシアンブルー型骨格のユニットとした。不斉誘導には 1,2-ジアミノプロパンやアミノ酸等を用い、拡散法や溶液を直接混合によってこれらの物質を混合し、結晶の合成を試みた。得られた磁性体は IR 等を用いて配位子が入っているかを確認した。SQUID 磁束計を用いて磁化率や転移温度の測定を行った。また、CD や MCD を測定した。

【結果と考察】 Cu^{2+} と 1,2-ジアミノプロパンを用いたもので小さな結晶が得られた。IR を測定したところ、配位子にしか存在しない N-H 伸縮や C-H 伸縮のピークが見られたことから、キラルな分子磁性体が構築できたと考えられる。磁気測定を行ったところ、約 63K で転移をし、弱強磁性的な振る舞いを見せた (Figure 1)。その他の実験、詳細な結果を報告する予定である。

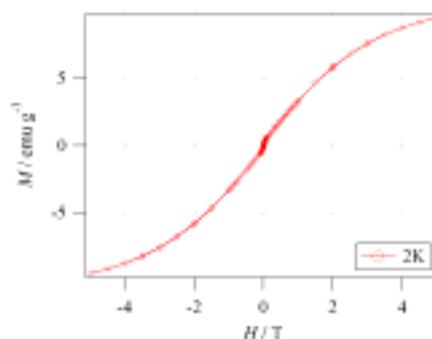


Figure 1 ヒステリシスループ(2K)

- 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
H. Kumagai, H. Imai, P. S. Ghalsasi, K. Kikuchi, M. Ohba, H. Okawa, J. V. Yakhmi, K. Inoue, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 40 (2001) 4242
K. Inoue, K. Kikuchi, M. Ohba, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 42 (2003) 4810
- 2 G. Wabniere, A. Mejer, *Chem. Phys. Lett.*, 110 (1984) 546
G. L. J. A. Rikken, E. Raupach, *Nature*, 390 (1997) 393
- 3 J. A. Barth, Leipzig, *Z. anorg. allg. Chem.*, 415 (1975) 81