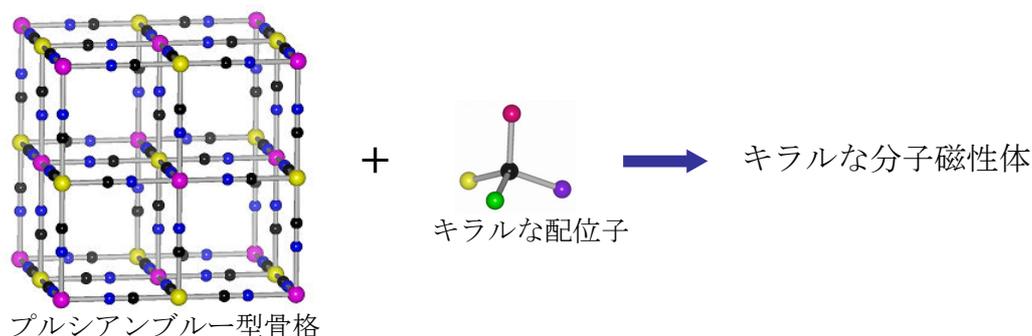


分子磁性体における磁性のキラル効果

(広大院理*、総研大**) ○東川大志*、増原直治*、吉田祐輔*、奥田一樹**、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、金属酸化物や合金などといった無機固体が主である。そのため、光に対し不透明で、かつ構造が複雑なものが多く、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に変化すれば、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、キラル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タングステン(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方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、磁気測定を行った。また、ラセミ体の配位子を用い、結晶構造がキラルでない物も同様に測定し、比較検討を行った。

Scheme 1



【実験】 WV として $K_4[W(CN)_8] \cdot 2H_2O$ を濃硝酸で酸化し、カチオン交換して得られた $Cs_3[W(CN)_8] \cdot 2H_2O$ ($S = 1/2$)を用いた³。これに遷移金属イオンである Cu^{2+} ($S = 1/2$)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(*R* or *S*)-1,2-ジアミノプロパンを用い、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。また、ラセミ体の

作成も同様の手法で、ラセミの1,2-ジアミノプロパンを用い結晶の合成を試みた⁴。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、単結晶X線構造解析も行った。SQUID磁束計を用いて磁化率や転移温度の測定を行った。得られた結果から、構造がキラルになることによる差異の検討を行った。

【結果と考察】キラルな結晶、アキラルな結晶共に菱形の板状結晶が得られた。結晶構造は、共に単斜晶系でキラルなものが $P2_1$ 、アキラルなものが $P2_1/c$ であった。共に2次元シート構造で、シート内は強磁性的、シート間は反強磁性的な相互作用をしていると考えられる。また、キラルな結晶のみにウイークフェロの挙動が見られた(**Figure 1, 2**)。これは結晶構造がキラルであることによって発現した磁気挙動が観測されたと考えられる。詳細について及びその他の実験結果について報告する予定である。

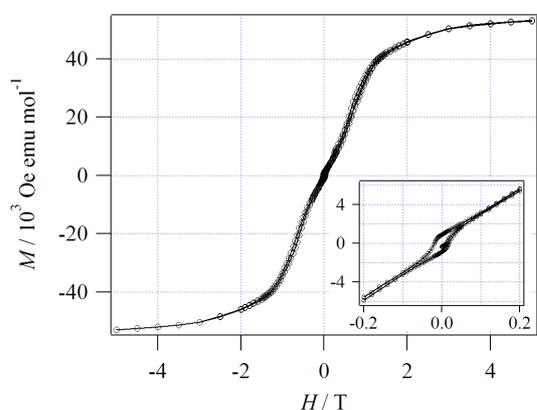


Figure 1 S体のヒステリシス(5 K)

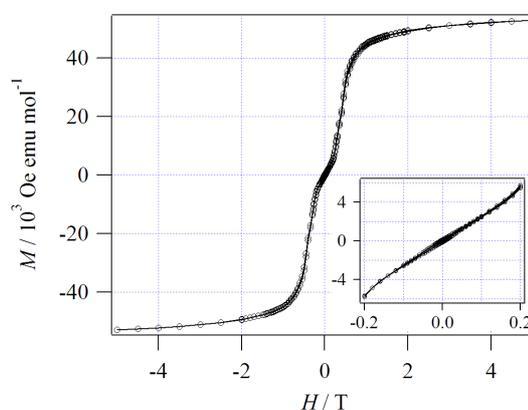


Figure 2 ラセミ体のヒステリシス(5 K)

- 1 H. Kumagai and K. Inoue, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1601
H. Kumagai, A. S. Markosyan, K. Inoue, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2000**, *343*, 97
H. Kumagai, H. Imai, P. S. Ghalsasi, K. Kikuchi, M. Ohba, H. Okawa, J. V. Yakhmi, K. Inoue, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4242
K. Inoue, K. Kikuchi, M. Ohba, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4810
- 2 G. Wabniere, A. Mejer, *Chem. Phys. Lett.* **1984**, *110*, 546
G. L. J. A. Rikken, E. Raupach, *Nature* **1997**, *390*, 393
- 3 J. A. Barth, Leipzig, *Z. anorg. allg. Chem.* **1975**, *415*, 81
- 4 D. Li, L. Zheng, X. Wang, J. Huang, S. Gao, W. Tang, *Chem. Matter.* **2003**, *15*, 2094