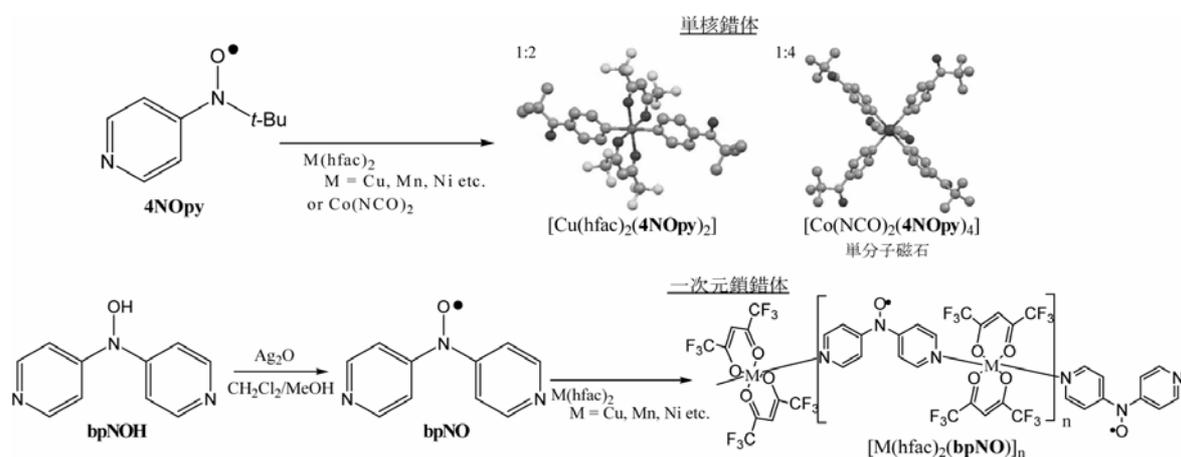


架橋型アミノキシルと遷移金属からなる ヘテロスピニ一次元鎖錯体の磁気挙動

(九大院薬) 金川 慎治, 唐澤 悟, 古賀 登

【序】我々の研究室では、有機スピニと遷移金属とのヘテロスピニ系での分子磁性体の研究を行っている。これまでに、*t*-Butylアミノキシルを導入したピリジン化合物; **4NOpy**を用い、2種のスピニ間にピリジン環を通した強い磁気相互作用が働くことを利用した単核錯体分子の磁性について報告してきた。我々の用いているヘテロスピニ系では中心金属や有機スピニ配位子の組み合わせによって様々な磁性や構造の錯体分子を合成することが可能である。特に最近では、磁気異方性の大きなCo(II)と**4NOpy**の1:4単核錯体が、剛体溶液中で単分子磁石として振る舞うことを見だし、報告している。^{ref.}

今回、ピリジン環を通した相互作用を利用し、ヘテロスピニ系によるスピニネットワークの拡張を目的として、2つのピリジル基を持つ有機スピニ配位子 bis(4-pyridyl)aminoxyl; **bpNO**を設計した。**bpNO**を配位子として用いることで、2つのピリジン環に金属が架橋された構造を形成すると共に、アミノキシル-金属間に働く磁気相互作用によって効果的なスピニネットワーク構築が可能であると期待される。



【実験】2つのピリジル基を持つアミノキシルラジカルbis(4-pyridyl)aminoxyl; **bpNO**は対応するヒドロキシルアミンbis(4-pyridyl)-*N*-hydroxylamine; **bpNOH**を酸化銀によって酸化することで得た。**bpNO**についてESR、元素分析によって構造の同定を行った。さらに**bpNO**とM(hfac)₂; M = Cu, Mn, Coの溶液を1:1で混合することで金属錯体を合成した。得られたこれらの錯体について、X線結晶構造解析による構造決定、およびSQUIDによる磁気測定を行った。

【結果と考察】目的化合物である bpNO はヒドロキシルアミン bpNOH の酸化によって 74.8 % の収率で赤色結晶として得られた。図 1 にその結晶構造解析結果を示す。結晶構造中で、2 つのピリジン環とアミノキシル平面との二面角はそれぞれ 19.13, 41.09 ° であった。

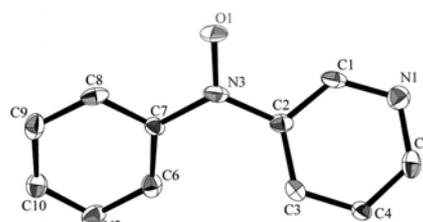


図 1 bpNO の ORTEP 図

これらの角度より、アミノキシルのスピンは 2 つのピリジン環に非局在化していることが予想される。実際、脱気条件下、0.1 mM トルエン溶液での ESR を測定したところ、アミノキシル窒素に加え、2 つのピリジン環窒素およびピリジン環の水素原子による超微細構造を持つ複雑なスペクトルがえられた。(図 2) これらの結果から、bpNO がピリジン環の窒素原子で金属に配位した場合、これまでの 4NOpy と同様に、アミノキシルと金属スピンの間での磁気相互作用が得られることが期待される。

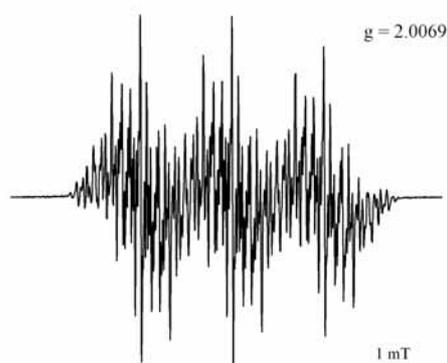


図 2 bpNO の室温 ESR スペクトル (0.1 mM トルエン溶液)

が期待される。bpNO と Mn(hfac)₂ の錯体はそれぞれの CH₂Cl₂/Et₂O 溶液を 1:1 で混合し、静置することで板状微結晶として得られた。元素分析の結果より、得られた結晶は bpNO と Mn(hfac)₂ の 1:1 の組成をもつことが明らかとなった。この錯体について SQUID によって磁気挙動の測定を行った。室温から低温にするに従って $\chi_{\text{mol}}T$ 値は徐々に減少し、50 K 付近で極小値を取ったのち、さらに低温では急激に増加するという、フェリ磁性に特徴的な $\chi_{\text{mol}}T$ vs. T プロットが得られた。2.0 K における $\chi_{\text{mol}}T$ 値は 231.7 (dc 50 Oe) と非常に大きな値となっていることから、多数のアミノキシル - Mn ユニットがスピンネットワークを形成していることがわかる。この磁化率の温度依存性をフィッティングすることでアミノキシル - Mn 間には -18 K 程度の反強磁性滴な相互作用が働いていると見積もることができた。発表では結晶構造解析結果も含め、他の金属錯体の磁気挙動についても合わせて報告する。

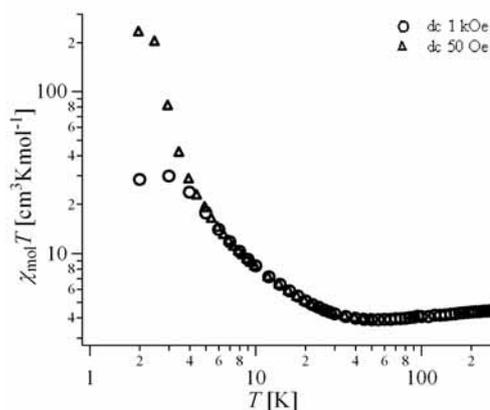


図 3 [Mn(hfac)₂(bpNO)]_n の $\chi_{\text{mol}}T$ vs. T プロット

ref. Kanegawa S. et al., *Chem. Commun.*, **2004**, 1750.,
Kanegawa S. et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2006**, 1372.