

1P050

フォトクロミック分子で連結した単分子磁石の磁氣的・光学的性質
 (東北大院理*, 立教大理**) ○志賀拓也*, 宮坂等*, 山下正廣*,
 森本正和**, 入江正浩**

【序】

量子磁性を示す単分子磁石の性質を多機能性・応用性と結びつける研究が注目されており、例として光や電場などの外場応答性を付与することなどが挙げられる。当研究室では、これまでに2つのカルボキシル基を有するジアリールエテンジカルボン酸配位子 H_2daedc (図 1, 1,2-bis(5-carboxyl-2-methyl-3-thienyl)perfluorocyclopentene) で $[Mn_4]$ 単分子磁石を連結した化合物において可逆な光磁性変換を報告している¹⁾。本研究では、単分子磁石ユニットである salen 型 Mn_2 核錯体および Schiff-base 型 $CuTb$ 錯体と H_2daedc を反応させて連結した、単分子磁石の構築を行い、構造・磁性および光スイッチング機能に関する検討を行った。

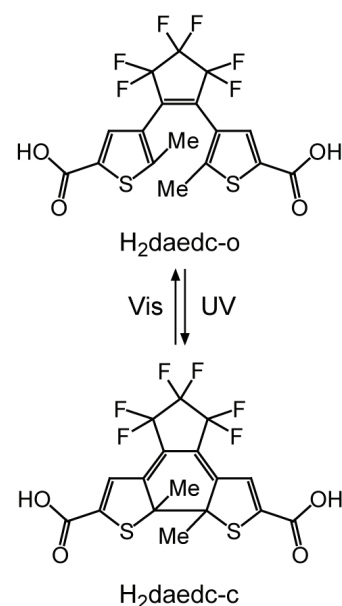


図 1 配位子 H_2daedc

【結果と考察】

単分子磁石ユニット $[Mn(naphtmen)(H_2O)]ClO_4$ (図 2, $naphtmen^{2-} = N,N'-(1,1,2,2-tetramethylethylene)bis-(naphthylideneimine)$) と開環体配位子 $H_2daedc-o$ を 2 等量の Et_3N 存在下、アセトニトリル中で 1 : 1 の比で反応させ、 n -BuOH に拡散することで褐色菱形板状結晶 $[Mn_2(naphtmen)_2(daedc-o)] \cdot nBuOH$ (1) を得た。また、既報の合成法を参考に合成した $CuTb$ 二核錯体 $[CuTb(L1)(NO_3)_3]$ (図 2)²⁾ の DMF 溶液に 1 等量の H_2daedc と 2 等量の Et_3N を溶解した DMF 溶液を混合して得られた緑色溶液に t -BuOH を拡散することで、 $[CuTb(L1)(NO_3)(daedc)]_2$ (2) を得た。

1 の構造解析の結果から、フェノキソ架橋によって 2 量化した $[Mn_2(naphtmen)_2]$ ユニットの軸位に $daedc-o$ 配位子のカルボキシル基が単座で配位し、 c 軸方向に伸びた一次元構造をもつことが分かった (図 3)。

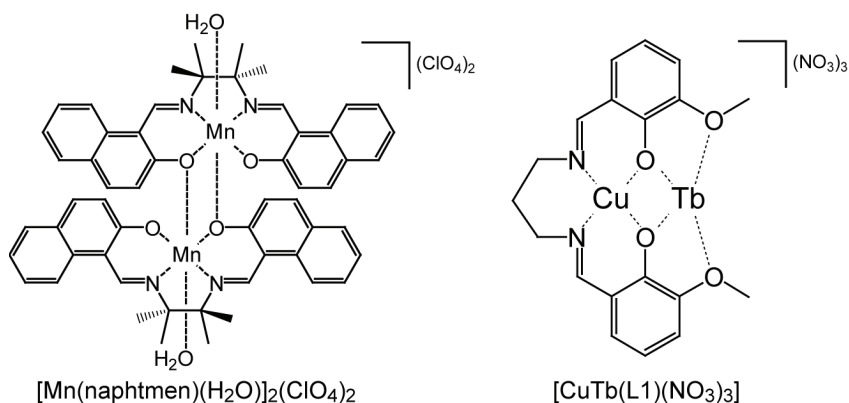


図 2 salen 型 Mn_2 核錯体および Schiff-base 型 $CuTb$ 錯体

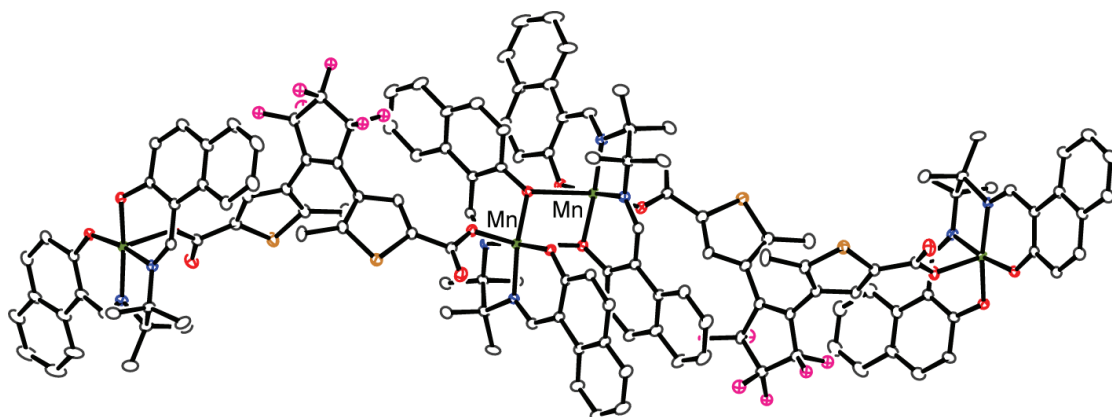


図3 $[\text{Mn}_2(\text{naphtmen})_2(\text{daedc-o})]$ (1) の一次元構造

磁化率測定の結果、Mn(III)イオン間に強磁性的相互作用が観測され、交流磁化率の虚部に応答が見られたことから **1** は単分子磁石として振舞うことが分かった。紫外光 (313 nm) の照射によって、600 nm 付近に新たな吸収帯が現れ (図 4)、daedc 配位子が閉環体へ異性化していることが示唆された。

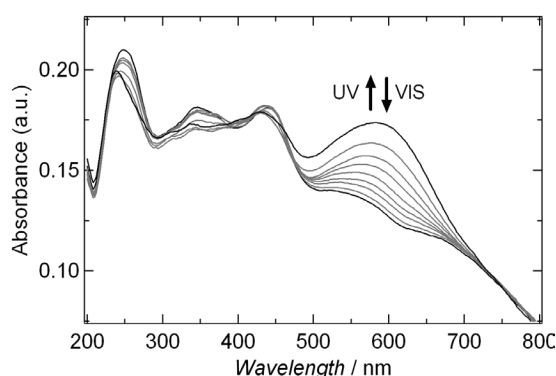


図4 **1** の固体反射スペクトル

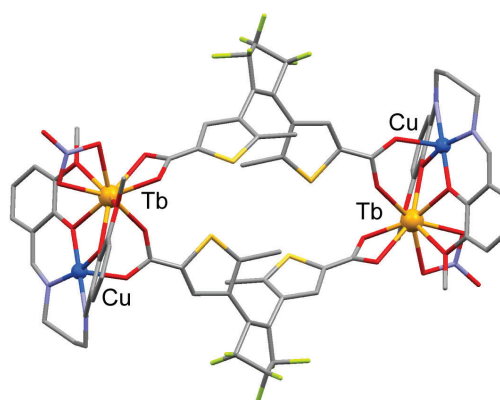


図5 $[\text{CuTb}(\text{L1})(\text{NO}_3)(\text{daedc})]_2$ (2) の構造

2 の構造解析の結果、二分子の CuTb 二核ユニット $[\text{CuTb}(\text{L1})(\text{NO}_3)]$ が daedc 二分子で架橋された 4 核リング状錯体を形成していることがわかった (図 5)。磁化率測定の結果から、**2** は Cu-Tb 間に強磁性的相互作用が働き、単分子磁石挙動を示すことが確認された。BaSO₄ で希釈した粉末サンプルに紫外光 (313 nm) を照射することで、錯体の色調は薄緑色から青紫色に変化し、2 時間以上の光照射で茶色に変化した。薄緑色と青紫色の状態間は紫外光と可視光で可逆に変換可能であることが固体反射スペクトルから確認できた。

【参考文献】

- 1) M. Morimoto, H. Miyasaka, M. Yamashita, M. Irie, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 9823-9835.
- 2) J.-P. Costes, F. Dahan, A. Dupuis, J.-P. Laurent, *Inorg. Chem.*, **1997**, *36*, 3429-3433.