

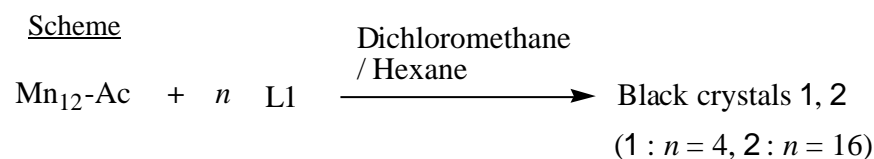
4P021 窒素系架橋配位子で部分置換した

新規 Mn₁₂ 核錯体の合成と単一分子磁性

(近畿大理工) 鍋井淳宏・黒田孝義・前川雅彦・宗像 恵

【序】 近年, Mn 多核錯体は Mn₁₂ 核錯体に代表される単一分子磁性や磁気トンネリング現象の観測などで注目されている。Mn₁₂ 核錯体は従来の磁性体とは異なり、磁化の最小単位が1つの分子であることから単一分子磁石(SMM)と呼ばれている。その代表例として [Mn₁₂O₁₂(OAc)₁₆(H₂O)₄] (以下 Mn₁₂-Ac) がある。また Mn₁₂-Ac は分子の周辺が有機系配位子で囲まれているため、配位子を置換することにより性質を変えることが可能である。これまでに Mn₁₂-Ac のアセテート基を他のカルボキシレート基や有機リン酸基などの酸素系架橋基で置換した Mn₁₂ 誘導体において、その磁性に及ぼす影響など多くの研究がなされているが、窒素系架橋基で置換された Mn₁₂ 核錯体についての報告例はない。本研究では Mn₁₂ 核錯体の酸素系架橋基を窒素系架橋基(L1~L4, Fig. 2)で置換した新規 Mn₁₂ 核錯体の合成及びその磁性について報告する。

【実験方法】 2-aminopyridine (L1)と Mn₁₂-Ac の反応について詳述する。L2~L4 についても同様の操作を行った。



L1 を Dichloromethane 100 ml に溶解させ、Mn₁₂-Ac を加えて4時間攪拌した。攪拌した溶液を dry up し、黒色沈殿を得た。この沈殿を再び Dichloromethane 100 ml に溶解し、この操作を3回繰り返した。最終的に得られた黒色沈殿を最少量の Dichloromethane に溶解させて、その上に層を形成する様に静かに Hexane を加えた。1週間室温で静置後、黒色の微結晶 1 及び 2 が得られた。

【結果】 1 及び 2 は IR スペクトル及び ¹H NMR スペクトルより、L1 が一部置換していることが確認された。2 の元素分析の結果から、配位子が 3.6 分子置換している組成で良い一致を示した。また Fig. 3 の MASS スペクトル測定において、親ピーク A([Mn₁₂O₁₂(OAc)₁₂(L1)₄],

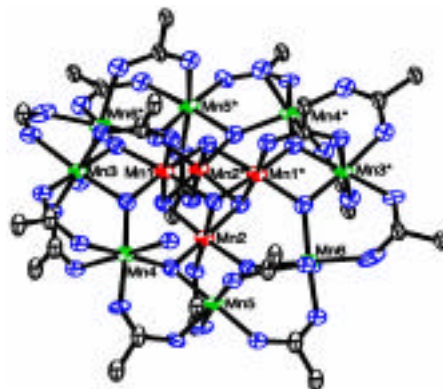
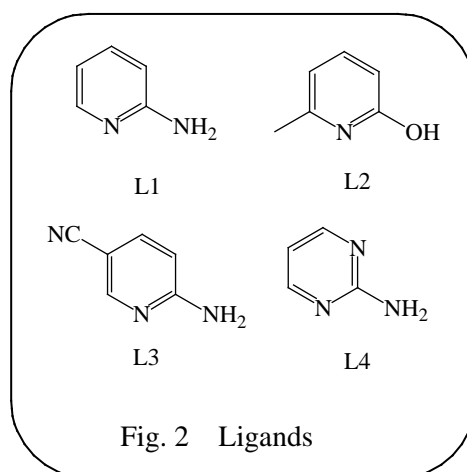


Fig. 1 Structure of Mn₁₂-Ac.



$m/z = 1931$ から $L1^-$ ($m/z = 93$)および OAc^- ($m/z = 59$)がはずれたフラグメントピークが観測されており、このことから $L1$ が 4 分子置換した $[Mn_{12}O_{12}(OAc)_{12}(L1)_4(H_2O)_4]$ が生成していることが確認できた。配位子 $L1$ の酸性度が酢酸の酸性度に比べて小さいため、16 当量の配

位子を加えて反応させても、全置換反応が起こらず、主に 4 分子置換が起こったと考えられる。直流磁化率測定の結果を Fig. 4 に示す。1、2 はそれぞれ Mn_{12} -Ac と類似した挙動を示し、280 K から 120 K まで M_T 値はほぼ一定の値を示し、その後温度減少に従い上昇し、8 K で最大値 48、 $45 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ をとり、

2 K の 36 、 $40 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ まで減少した。このシグナルの M_T 値の最大は錯体が大きなスピン基底状態を有していることを示しており、低温での急激な減少はゼロ磁場分裂(磁化のブロッキング)による影響である。Fig. 5 は 1 および 2 の交流磁化率測定における複素成分を温度に対してプロットしたもので、両試料の周波数依存性は SMM に見られる特徴的な挙動であり、これらの物質が SMM の性質を有していると考えられる。また Mn_{12} -Ac との比較を行うと、各周波数によるピーク温度は低温側にシフトしていることが確認された。

2 の交流磁化率測定の結果、4 置換した錯体のみが生成していることが考えられる。また 1 の LT 側の肩が 2 のピーク位置とほぼ一致していることから、1 では $L1$ が 2 置換および 4 置換した錯体が混在していることを示唆している。L2、L3 及び L4

についても同様の結果が得られており、構造及び磁性の詳細については当日報告する。

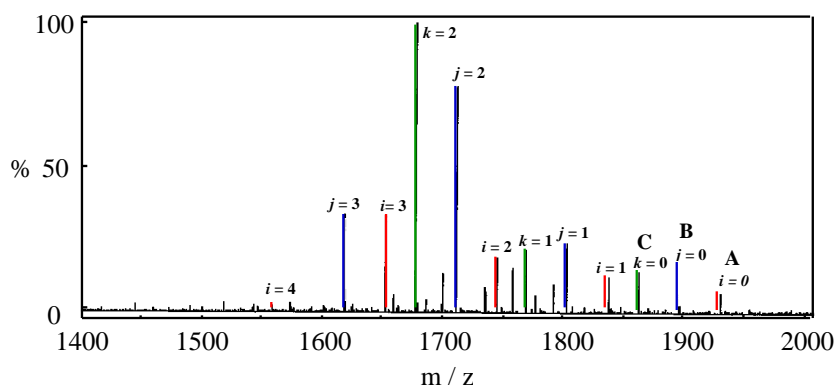


Fig. 3 ESI- MASS spectrum of **2** showing parent peaks **A** : $[Mn_{12}O_{12}(OAc)_{12}(L1)_{4-i}]$ ($i = 0$, red), **B** : $[Mn_{12}O_{12}(OAc)_{13}(L1)_{3-j}]$ ($j = 0$, blue) and **C** : $[Mn_{12}O_{12}(OAc)_{14}(L1)_{2-k}]$ ($k = 0$, green) and fragment peaks ($i = 1 \sim 4, j = 1 \sim 3, k = 1, 2$).

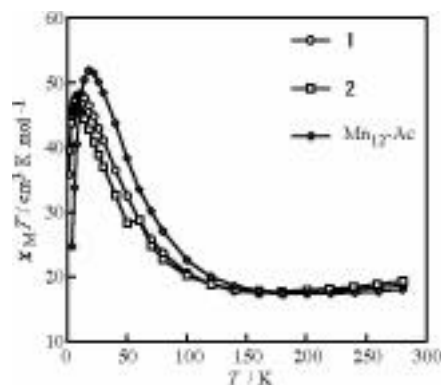


Fig. 4 M_T - T plot of **1**, **2** and Mn_{12} -Ac.

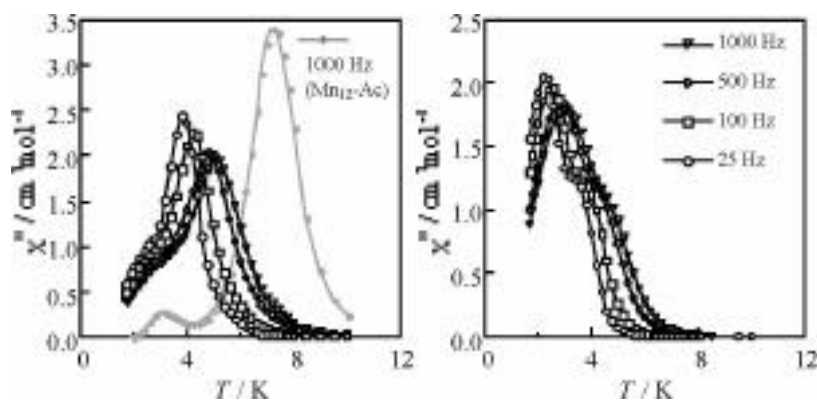


Fig. 5 Temperature dependence of ac out-of-phase signal of **1**(left) and **2**(right).