

(近畿大理工¹・近畿大理工総研²) ○鍋井淳宏¹・黒田孝義¹・
前川雅彦²・宗像 恵¹

【序】単一分子磁石や単一次元鎖磁石に代表される磁性をもったナノメートルオーダーの分子性材料は、将来の大容量高密度記憶媒体の構築素子として期待されている。単一次元鎖磁石とは Mn(III)などの磁気異方性を有する磁性錯体を一次元的に結合させたもので、磁性錯体間の強磁性的、あるいはフェリ磁性的な相互作用により単一分子磁石と同様に極低温で擬磁石的挙動を示すことが知られている。我々は平面性 Schiff-base 配位子(H₂L1, Fig. 1)を用いた Mn(III)錯体二量体[Mn^{III}(L1)(O₂CPh)(H₂O)]₂・2MeCN・2MeOHを合成し、その構造及び単一分子磁石挙動を明らかにしてきた。本研究では対アニオン及び配位子を変え、種々の Mn(III)錯体二量体の構造及びその磁気特性についてあきらかにしたので報告する。

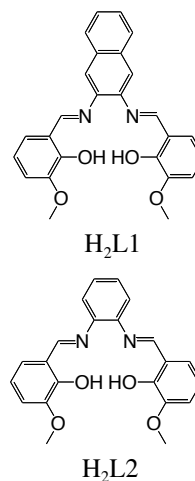


Fig. 1 Ligands

【実験方法】トリエチルアミンを等量加え脱プロトン化した配位子

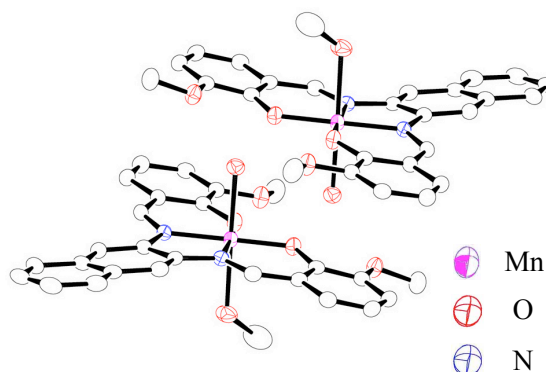
ジクロロメタン溶液をガラス管に入れ、上から Mn(NO₃)₂ の MeOH 溶液を静かに加え、室温で一週間静置することで黒褐色レンガ状結晶 **1** を得た。

一方 MnSO₄・5H₂O と NaBPh₄ を MeOH に溶かし攪拌した後、析出した白色沈殿 (Na₂SO₄) をろ別し、得られたろ液と、あらかじめトリエチルアミンを等量加え脱プロトン化した配位子 L1²⁻ のジクロロメタン溶液とを混合し、一晚攪拌した。この反応溶液をガラスに封入して、室温で一週間静置することで黒褐色レンガ状結晶 **2** を得た。また Mn(ClO₄)₂・xH₂O と配位子 H₂L2 を用いて同様の操作を行い合成した結果、黒褐色レンガ状結晶 **3** を得た。

【結果】単結晶 X 線構造解析の結果、**1**, **2** は [Mn(L1)(MeOH)(H₂O)]X・S (**1**; X=NO₃, **2**; X=BPh₄, S=ether and MeOH) であった。**1**, **2** 共に配位子アニオンが Mn(III)イオンに平面的に配位し、軸方向から H₂O とメタノールが配位した構造を有し、それぞれ対アニオンとして NO₃⁻、BPh₄⁻ を含んでいた。

これらの錯体は π-π 相互作用と水素結合によって二量体構造を形成していた

(Fig. 2)。**1** の packing 構造は二量体が配位子のナフタレン環同士の π-π 相互作用(3.33 Å)によって、一次元的に連なった構造をとっているのに対して、**2** は対アニオンによって二量体が独立して存在していた (Fig. 3)。

Fig. 2 Crystal structure of **1**.

3 は単結晶 X 線構造解析の結果、 $[\text{Mn}(\text{L}2)(\text{MeOH})(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)$ の組成を有し、錯体 **1**, **2** と同様に π - π 相互作用と水素結合によって二量体構造を形成していた (Fig. 4)。**3** の packing 構造をみると、2 量体間に π - π 相互作用が存在せず、それぞれが独立していることが明らかとなった (Fig. 5)。また 2 量体内の近接する $\text{Mn}\cdots\text{Mn}$ 間距離は 10.2 Å であり、二量体間に磁氣的相互作用は非常に小さいと考えられる。

得られた 3 種の錯体の磁気特性を検討するために磁化率測定を行った。Fig. 6 に直流磁化測定の結果を示した。二量体間に π - π 相互作用を有する錯体 **1** の $\chi_{\text{M}}T$ 値は極低温で急激な減少が観測され、反強磁性的な相互作用を示すことが明らかとなった。これに対して **2** では 280 K から 80 K まで $\chi_{\text{M}}T$ 値はほぼ一定の値を示し、その後温度降下に従い上昇し、9 K で極大値 $3.6 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ を与えた。**3** においても 18 K において極大値 $4.3 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ を示した。これら両錯体においては二量体内の強磁性的な相互作用が存在していることを示している。**2**, **3** の磁化反転の動的挙動及び詳細な磁性の解析については当日報告する。

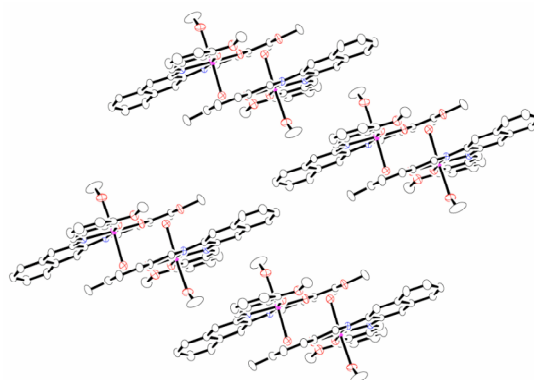
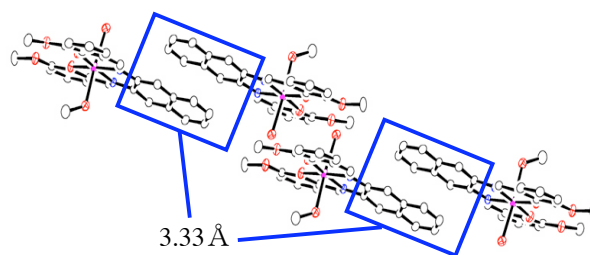


Fig. 3 Packing structures of **1** (top) and **2**(bottom).

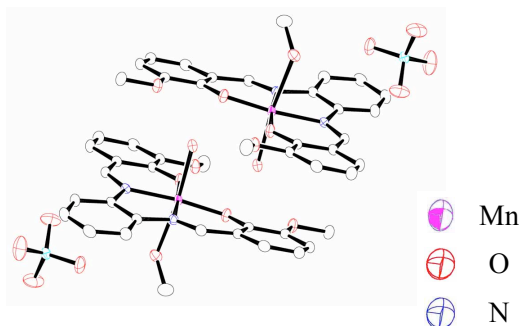


Fig. 4 Crystal structure of **3**.

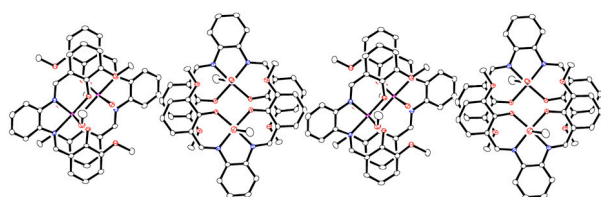


Fig. 5 Packing structure of **3**.

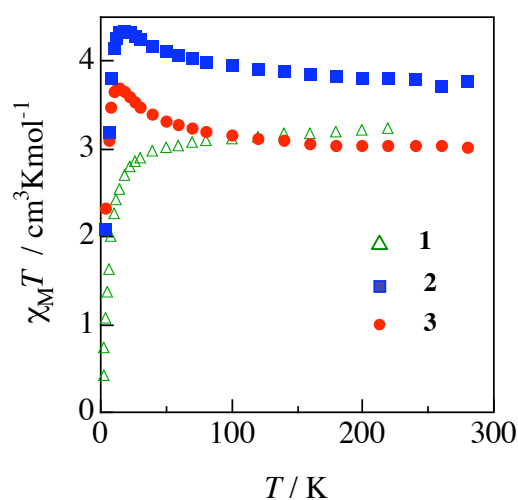


Fig. 6 Temperature dependences of dc magnetic susceptibility for polycrystalline samples of **1**, **2** and **3**.