

光による有機金属クラスターの液相合成とその構造と磁性の研究 (1)

(九大院理・分子研) ○日野和之、井口佳哉、細越裕子、井上克也、南部伸孝、青柳睦、関谷博、西信之

【序】 MillerとEpsteinによって発見された有機金属強磁性体「常温マグネット」は無数個の原子・分子からなるバルクの磁性材料である。このような磁性化合物をクラスター分子として取り出し、分子としての磁性機能を追求することは非常に興味もたれる。本研究は、金属シクロペンタジエニル化合物を原料にして、光化学的にクラスターを合成し、様々な分析方法によりその構造と磁性の関係を明らかにすることを目的とする。

【実験】 CH_2Cl_2 溶媒中で、金属シクロペンタジエニルカルボニル錯体 $\text{M}(\text{C}_5\text{H}_5)_x \cdot (\text{CO})_y$ とメタロセン $\text{M}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ を光化学的に反応させ、新しい有機金属クラスターを合成した。反応溶液を直接真空中に導入し、溶質を回転体表面に固定しレーザー蒸発させる新しい質量分析装置を用いて質量スペクトルを観測した。同時に、クラスターの磁化率を測定し、磁気物性のクラスターサイズ依存性を調べた。

【結果と考察】 図1に、 $\text{V}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_4$ と $\text{V}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ の光化学反応により生成したクラスターの質量スペクトルを示す。 $m/Z=761$ のクラスターを $\text{V}_6(\text{C}_5\text{H}_5)_7$ に帰属した。クラスターの赤外スペクトルにCO伸縮振動バンドが観測されないことから、光化学反応はCOが完全に脱離して錯重合することが解った。 $\text{V}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_4$ と $\text{V}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ の混合比を変えるとクラスターのサイズ分布が大きく異なった。磁化率の測定から、クラスター固体が反強磁性であることが分かった。クラスターが直線型構造であると仮定したときに予想される連続的なサイズ分布が見られないことから、図2に示すようなバナドセンを核とする環状型構造が考えられる。中心のバナジウム原子とそれを取り囲むシクロペンタジエニル環の水素原子が水素結合相互作用する。このクラスターがずれてスタッキングすることで反強磁性を示すと考えられる。現在、反応条件を制御することにより特定のサイズのクラスターの合成を進めている。

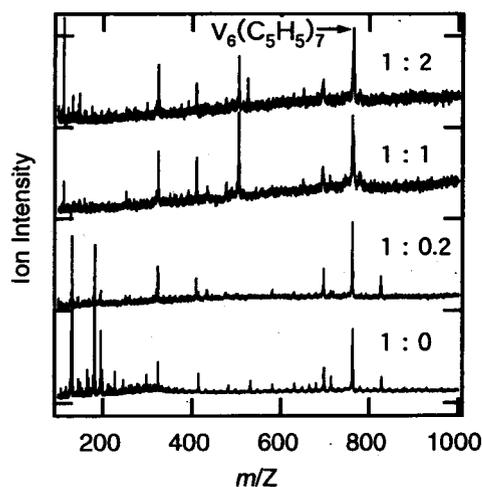


図1. 有機金属クラスターの質量スペクトル $[\text{V}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_4 : \text{V}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$

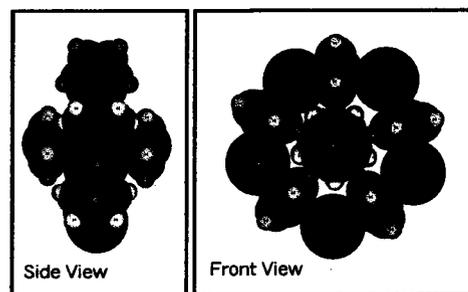


図2. $\text{V}_6(\text{C}_5\text{H}_5)_7$ クラスターの構造のモデル