

イミダゾリニル-イミダゾール配位子により架橋された Cubane型Mn₈核混合原子価錯体の合成と磁気特性

東理大理

○村上太基, 志賀亮介, 亀渕 萌, 田所 誠

Synthesis and Magnetism of Octanuclear Mixed-Valence Mn Complex of Cubane Type with Imidazolynyl-Imidazole Bridging Ligand

○Hiroki Murakami, Ryosuke Shiga, Hajime Kamebuchi, Makoto Tadokoro
Department of Chemistry, Faculty of Science, Tokyo University of Science, Japan

【Abstract】 Self-organized multinuclear complexes with redox active metal ions exhibit a variety of physical properties such as a strong magnetic interaction and multistep-multielectron transfer. Especially, some polynuclear complexes behave as single molecule magnet (SMM). Recently, we have investigated crystal structure and magnetic behavior of a new octanuclear manganese complex $[\text{Mn}_8(\text{im-H}_2\text{bizn})_{12}](\text{ClO}_4)_9$ (**1**; $\text{Him-H}_2\text{bizn} = 4,5\text{-bis}(4,5\text{-dihydro-}1H\text{-imidazol-}2\text{-yl})\text{imidazole}$). The singly deprotonated $\text{im-H}_2\text{bizn}^-$ is a bis-bidentate bridging ligand for metal ions. In the X-ray crystal structure, the complex **1** has a cubane-type octanuclear structure, where eight Mn ions are nicely bridged by twelve $\text{im-H}_2\text{bizn}^-$. In addition, **1** has a mixed-valence state ($\text{Mn}^{\text{II}}/\text{Mn}^{\text{III}} = 3/5$) due to nine ClO_4^- anion per formula unit in the crystal. Besides, out-of-phase component of AC magnetic susceptibility for **1** under zero DC field suggested that **1** is considered to behave as SMM below 1.8 K.

【序】 酸化還元活性な磁性遷移金属イオンを有する大環状多核金属錯体は、分子内で金属イオン間の電子移動や磁気相互作用が分子内に存在することで、多段階多電子移動や単分子磁石挙動などといった、単核錯体では見られなかった物性が発現する。我々は、これまで Fig. 1 のような imidazole の 4 位と 5 位を imidazolynyl 基で置換した

配位子である 4,5-bis(4,5-dihydro-1H-imidazol-2-yl)

imidazole (Him-H₂bizn) を用いて、大環状 Ni^{II} 4 核錯体 $[\text{Ni}_4(\text{im-H}_2\text{bizn})_4(\text{MeOH})_4(\text{py})_4](\text{ClO}_4)_4$ (py = pyridine) および Cu^{II} 4 核錯体 $[\text{Cu}_4(\text{im-H}_2\text{bizn})_4(\text{DMSO})_3(\text{THF})](\text{ClO}_4)_4 \cdot 8\text{DMSO}$ の合成に成功した(Fig. 2)。^[1] Him-H₂bizn は imidazole 部位からプロトンをとることで、2 つの 2 座キレートが連結した架橋配位子として働き、容易に多核金属錯体をつくることことができる。このような大環状 4 核錯体の中心に存在する空孔では、カウンターアニオンである ClO_4^- や溶媒分子を水素結合によ

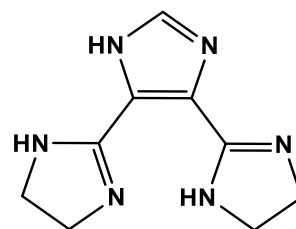


Fig. 1. Molecular Structure of Him-H₂bizn.

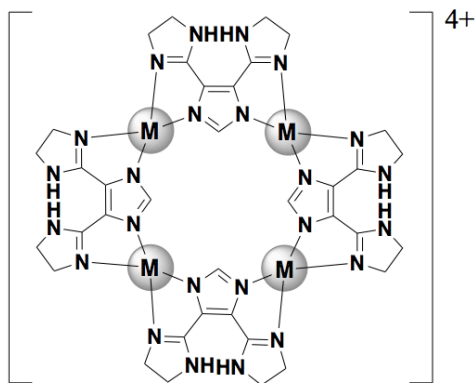


Fig. 2. $[\text{M}_8(\text{im-H}_2\text{bizn})_{12}]^{4+}$ (M = Ni, Cu)

って強固に保持することができる。また、Ni^{II} 間および Cu^{II} 間には中程度の反強磁性的相互作用を確認した。今回、我々は新たに遷移金属イオンに Mn イオンを用いて、[Mn₈(im-H₂bizn)₁₂](ClO₄)₉ (**1**) を合成することに成功したので、その報告を行う。

【方法 (実験・理論)】 Him-H₂bizn は 4,5-dicyanoimidazole を ethylenediamine 中で sulfur と共にマイクロ波を照射し、H₂O を加えることで、収率 94.1% の白色固体として得られた。Mn 8 核錯体 **1** の合成は、まず Ar 下で Mn(ClO₄)₂·6H₂O と Him-H₂bizn を 3 : 4 のモル比で MeOH に加え、5 時間還流させた後、得られた溶液を重力ろ過した。この溶液を静置することで **1** の赤色単結晶を得た。

【結果・考察】 錯体 **1** の単結晶 X 線構造解析を行ったところ、溶媒の MeOH が激しく

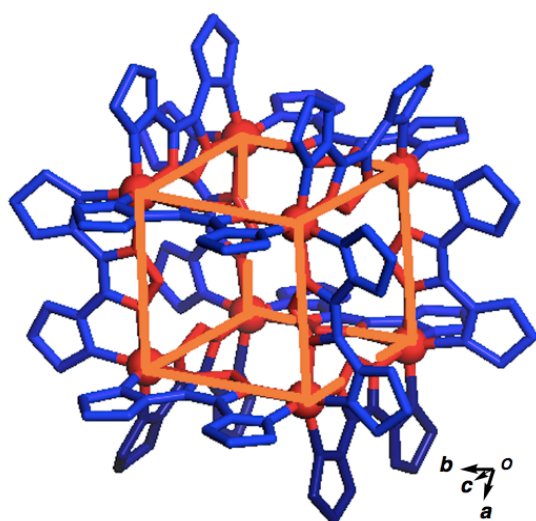


Fig. 3. X-ray crystal structure of **1**.

くディスオーダーしていたため、SQUEEZE 処理を行って電子密度を平均化した。錯体 **1** は cubane 型の 8 核 Mn 錯体であり、8 個の Mn イオンに対し 12 個の im-H₂bizn が配位していた (Fig. 3)。また、組成あたり 9 個の ClO₄⁻ が確認できることから、Mn^{II}/Mn^{III} = 3/5 になっているものと推測できる。Mn⋯Mn 距離は 6.475(1) Å ~ 6.648(1) Å の範囲内であり、現状ではどこが Mn^{III} サイトであるのかは分かっていない。錯体ユニット間にはスタッキングや直接的な水素結合などの相互作用はなく、分子間の Mn イオン同士の距離は最近接で 8.071(1) Å という距離であった。次に、**1** の単結晶の磁化率の温度変化を測定したところ、300 K において $\chi_{\text{mol}}T = 29 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ であり、Mn^{II} が 3 つ Mn^{III} が 5 つの混合原子価状態から予想される理論値 ($\chi_{\text{mol}}T = 28.1 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$) と大きな差がない結果が得られた。また、**1** の単結晶に対して交流磁化率の温度変化測定を交流周波数 5 ~ 1500 Hz で行ったところ、4 K 以下の温度範囲において周波数依存性があることが分かった。そのため、**1** は 1.8 K 以下において単分子磁石として振る舞うと考えられる (Fig. 4; $H_{\text{dc}} = 0 \text{ Oe}$)。さらに、1250 Hz における Modified Arrhenius Plot より、活性化障壁が $E_a/k_B = 6.38 \text{ K}$ 、緩和時間 $\tau_0 = 3.87 \times 10^{-7} \text{ s}$ というパラメータが得られた (Fig. 4, inset)。

【参考文献】

[1] H. Kamebuchi, T. Sugaya, R. Shiga, H. Murakami, M. Tadokoro, *Chem. Lett.*, **47**, 773-775 (2018).

くディスオーダーしていたため、SQUEEZE 処理を行って電子密度を平均化した。錯体 **1** は cubane 型の 8 核 Mn 錯体であり、8 個の Mn イオンに対し 12 個の im-H₂bizn が配位していた (Fig. 3)。また、組成あたり 9 個の ClO₄⁻ が確認できることから、Mn^{II}/Mn^{III} = 3/5 になっているものと推測できる。Mn⋯Mn 距離は 6.475(1) Å ~ 6.648(1) Å の範囲内であり、現状ではどこが Mn^{III} サイトであるのかは分かっていない。錯体ユニット間にはスタッキングや直接的な水素結合などの相互作用はなく、分子間の Mn イオン同士の距離は最近接で 8.071(1) Å という距離であった。次に、**1** の単結晶の磁化率の温度変化を測定したところ、300 K において $\chi_{\text{mol}}T = 29 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ であり、Mn^{II} が 3 つ Mn^{III}

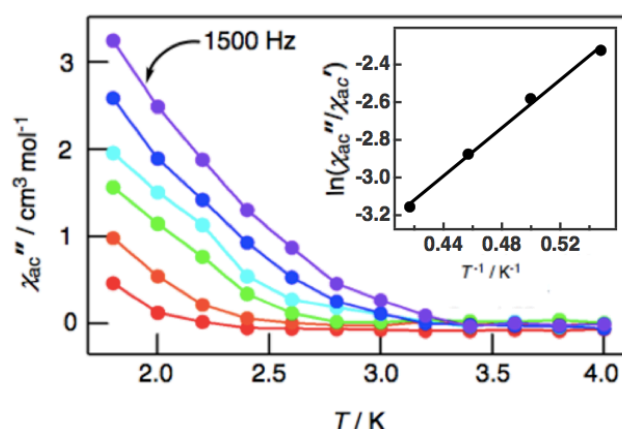


Fig. 4. Out-of-phase (χ_{mol}'') component of the ac magnetic susceptibility for **1** under zero dc field from 1.8 K to 4.0 K. Inset: The modified Arrhenius plot at 1250 Hz.