

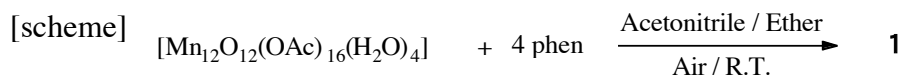
新規 Mn4 核錯体の構造と磁性

(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。Mn 4 核錯体は以前から光合成系モデルとして注目されているが、最近では単一分子磁性を示すものも報告され、より核数の多い多核 Mn 錯体の構築素子とも考えられる。今回我々は、Mn12 核錯体と 1,10-phenanthroline(以下 phen)との反応により新規な Mn4 核錯体の合成及び構造解析に成功したのでその磁性とあわせて報告する。

【方法】 $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{OAc})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ (100 mg, 0.0535 mmol)を溶解したアセトニトリル溶液に phen (42.4 mg, 0.214 mmol)を加えて、3 時間攪拌した。この溶液をエバポレーターで濃縮乾固し、沈殿を再びアセトニトリルに溶解し、この操作を 2 回繰り返した。茶色の沈殿を最少量のアセトニトリルに溶かし、ガラス管に入れ 3 倍量のジエチルエーテルを上から層を形成するように加えて封入し静置した。3 日後、赤褐色レンガ状結晶 $[\text{Mn}_4\text{O}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2]$ (1)が得られた。

Anal. Calcd. (found) for $\text{C}_{36}\text{H}_{34}\text{O}_{14}\text{N}_4\text{Mn}_4$: C, 44.74 (44.73); H 3.55 (3.58); N 5.80 (5.96).



【結果】 単結晶 X 線構造解析

この結晶は $a = 11.027 \text{ \AA}$, $b = 13.226 \text{ \AA}$, $c = 14.916 \text{ \AA}$, $\alpha = 72.670^\circ$, $\beta = 67.694^\circ$, $\gamma = 80.293^\circ$ の三斜晶系で、空間群は $P\bar{1}$ である。この錯体の中心部分は 2 つの Mn^{III} イオンが 2 つの $\mu_3\text{-O}^2$ イオンで架橋され、さらにそれぞれの $\mu_3\text{-O}^2$ イオンに Mn^{II} イオンが結合した $[\text{Mn}_4\text{O}_2]^{6+}$ から成っており、両端の

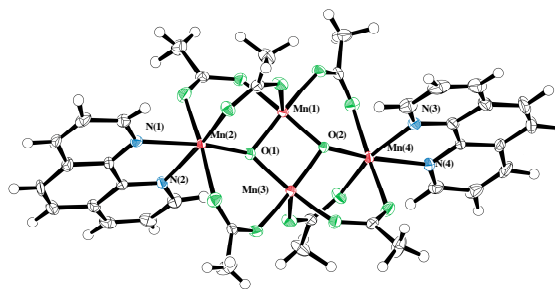


Fig. 1 Structure of $[\text{Mn}_4\text{O}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2]$.

Mn^{II} には phen が配位し、6 つの酢酸基によって架橋された構造を形成している。各 Mn イオンの価数は Mn-O あるいは Mn-N の結合距離から判断することが可能で Mn^{II} イオン周りはほぼ等方的であるのに対して、 Mn^{III} イオン周りは四角錐型 5 配位構造を有しており、軸方向に伸びた Jahn-Teller 変形を起こしている。これまでに報告されている、2 つの $\mu_3\text{-O}$ 架橋を有する Mn4 核錯体のコア構造 $[\text{Mn}_4(\mu_3\text{-O})_2]^{n+}$ には平面

型及びバタフライ型があり, Mn の酸化数の違いにより $\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{III}}_2$ ($n=6$), $\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{III}}_3$ ($n=7$), Mn^{III}_4 ($n=8$) が知られている。**1** は $\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{III}}_2$ であり, これまでに報告されている $[\text{Mn}_4\text{O}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6(\text{bipy})_2] \cdot 2\text{CHCl}_3$ (**2**)¹⁾ とほぼ同じ構造であった。図 2 に **1** のパッキング図を示す。近接する分子間で両端の Mn^{II} に配位した phen 間に π - π 相互作用があり, 最も近接した C \cdots C 間の距離は 3.30 Å である。図 3 には phen の重なりを示した。

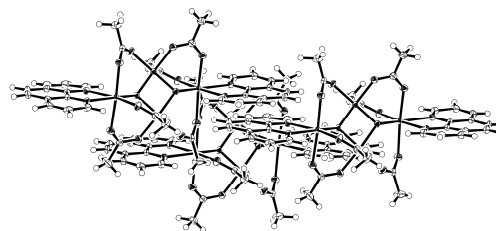


Fig. 2 Packing structure of $[\text{Mn}_4\text{O}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2]$.

磁性の解析

直流磁化率測定は, 1000 G の磁場下で 2 - 280 K の温度範囲でおこなった。試料は結晶を粉末にした試料と沈殿試料についていずれも eicosane で固定したものを用いた。沈殿試料の $\chi_M T$ 値は常温付近で $10.2 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ であり, $\chi_M T$ 値は温度の低下と共に減少して, 2 K で $3.9 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ となるのに対して, 結晶試料では 280 K の $12.0 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ から温度低下とともに減少し, 2 K で $0.73 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ となった(図 5)。沈殿試料の $\chi_M T$ 値の挙動は **2** と類似していた。

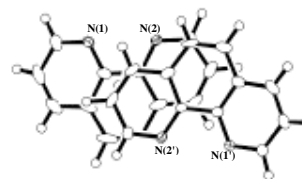


Fig. 3 Overlap of neighboring two phen's.

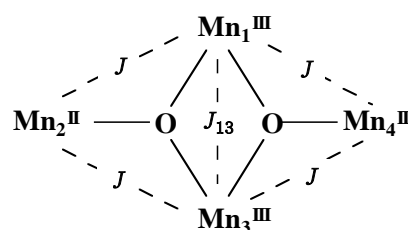


Fig. 4 Diagram showing the definition of atom numbering and magnetic exchange parameters for $[\text{Mn}_4\text{O}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2]$.

ここで沈殿試料におけるスピン間相互作用として図 4 の様に J および J_{13} を考え, (1) 式の等方的なスピンハミルトニアンを用い, ゼロ磁場分裂 D の影響が少ないと考えられる 30 K 以上の高温でフィッティングを行ったところ, $g = 1.69$, $J = -1.95 \text{ K}$, $J_{13} = -3.99 \text{ K}$ の時に良い一致が得られた(図 5)。

$$H = -2J(S_1S_2 + S_2S_3 + S_3S_4 + S_4S_1) - 2J_{13}S_1S_3 \quad (1)$$

しかしながらこれらのパラメータと **2** の文献値との比較を行うとゼロ磁場分裂を考慮した解析が必要なことを示している。さらに磁化率の結果が結晶と沈殿で異なることから, packing が影響していることが考えられる。2 つの試料の D を考慮した解析とともにこれらの違いの原因について今後検討する。

(1) J. B. Vincent et al., *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2086-2097

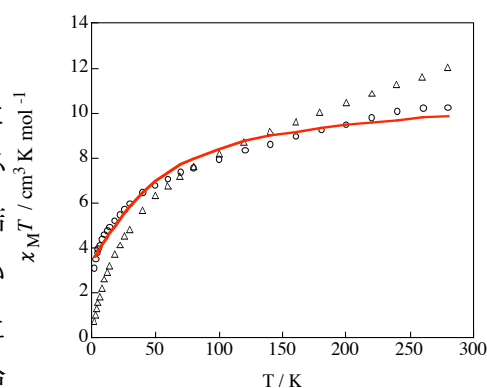


Fig. 5 $\chi_M T$ - T plot of precipitate sample (○), crystalline sample (△) and fitting curve (—) for precipitate sample above 30 K.