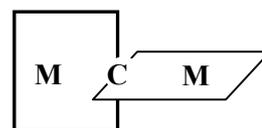


3P020 磁性軌道の直交を目指したスピロ型錯体の構造と磁氣的性質

(電通大量子物質工) ○岡澤厚, 石田尚行, 野上隆

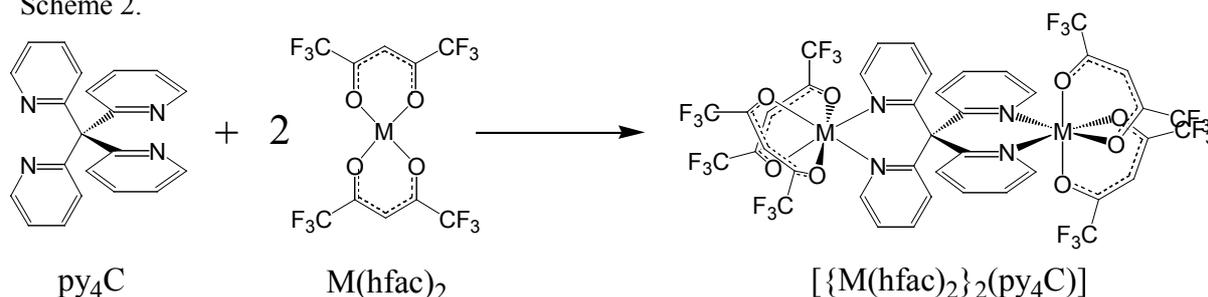
【序】強磁性的相互作用を示す分子性磁性体の設計指針として、磁性軌道を直交させるためにスピロ型に直交した化合物が考えられるが、あまり報告がない。そこで、我々は最近報告されたテトラキス(2-ピリジル)メタン¹⁾ (py₄C) および、テトラキス(1-ピラゾリル)ボレート (pz₄B⁻) をそれぞれ架橋配位子に用いてスピロ型錯体を合成し、遷移金属間の磁氣的相互作用の制御を試みた。これらの配位子は sp³ 炭素原子を中心を持つので、Scheme 1 のようにキレート面が直交した二核錯体が期待できる。今回、py₄C で架橋された Mn(II) の二核錯体が合成できたので、その構造と磁氣的性質を報告する。

Scheme 1.



【実験】遷移金属間の磁氣的相互作用をみるために二核錯体を目指して合成を行なった (Scheme 2)。配位子である py₄C や pz₄B⁻ は、ピリジン環あるいはピラゾール環の窒素原子が一つの金属に三つ配位してしまう可能性があるため、配位箇所の二つ空いた hfac 金属塩 (hfac = hexafluoroacetylacetonato) を選んだ。

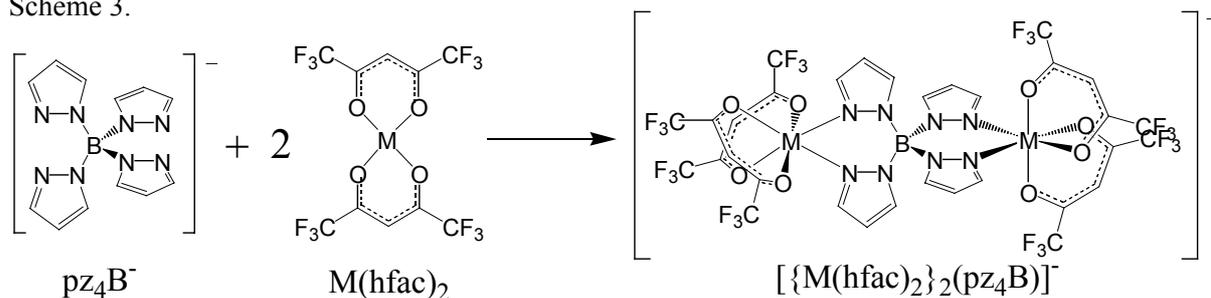
Scheme 2.



py₄C のジクロロメタン溶液と 2 当量の Mn(hfac)₂ の *n*-ヘプタン溶液を一晩還流したのち室温に静置させることで、始めは濃黄色結晶である [Mn(hfac)₂(py₄C)] の単核錯体が得られた。その後で同じ溶液から、単核錯体とは違った形状の黄色結晶が得られた。この結晶は元素分析、X線結晶構造解析から [Mn(hfac)₂]₂(py₄C)] であると同定した。同様に、遷移金属を Cu(II) や Ni(II) に換えた合成も行なったがいずれも単核錯体しか得られなかった。

配位子を pz₄B⁻ に換えた実験についても、hfac 金属を用いて行なったが思うような結果には至らなかったため、引き続き検討中である (Scheme 3)。

Scheme 3.



【結果と考察】 Mn と比べて、酸素原子よりも窒素原子からの配位を受け入れる能力が強い Cu や Ni の hfac 錯体では、py₄C が hfac を追い出して三座配位してしまう傾向にあるようだ。そのため、これらの金属は単核錯体しか得られなかったと思われる。

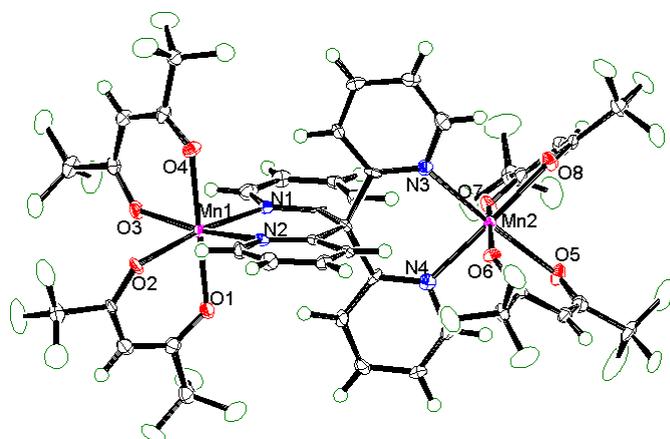


Fig.1. [$\{\text{Mn}(\text{hfac})_2\}_2(\text{py}_4\text{C})$] の ortep 図

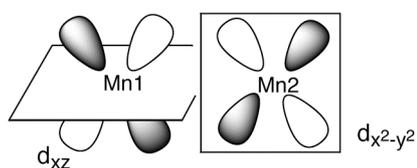
得られた結晶の [$\{\text{Mn}(\text{hfac})_2\}_2(\text{py}_4\text{C})$] については、X線結晶構造解析により構造を調べた (Fig.1)。錯体中の二つの Mn(II)イオンはどちらも、二つの py₄C のピリジン窒素原子と四つの hfac 酸素原子によって配位されている。期待した通りに二つのジピリジルメタン部位によるキレート面が互いに直交していて、その二面角は 87.4(2)° であった。分子内の Mn(II)イオン間の距離は 7.34Å である。両方の Mn ともヤン=テラー効果により、わずかであるが歪んだ八面体構造をとっている。

をとっている。

S Q U I Dを用いて二核錯体である [$\{\text{Mn}(\text{hfac})_2\}_2(\text{py}_4\text{C})$] の磁化率の温度変化を調べた (Fig.2)。測定は 1.8~100 K、5000 Oe で行なった。Curie-Weiss の式 ($\chi_m = C/(T - \theta)$) から $C = 8.01 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ 、 $\theta = -0.12 \text{ K}$ であると求められた。二つの高スピン Mn(II) ($S = 5/2$) による C の理論値は $8.75 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ なので、実験値が少し小さい。これは測定したサンプルの純度による誤差だと思われる。また、実測された θ 値はとても弱い反強磁性的相互作用の存在を示している。

結果としては、スピロ型錯体の直交性から予想される強磁性的相互作用が見られなかった。Mn(II)イオンの磁性軌道は、d 軌道の

Scheme 4.



全てにある。金属間で同じ d 軌道同士であれば、配位子による軌道の直交性から強磁性的相互作用を示す。しかし、Scheme 4 のように、金属間で異なる d 軌道同士が反強磁性的相互作用を示す組み合わせもある。このような寄与の総和として、実際には非常に弱い磁氣的相互作用が観測されたと思われる。

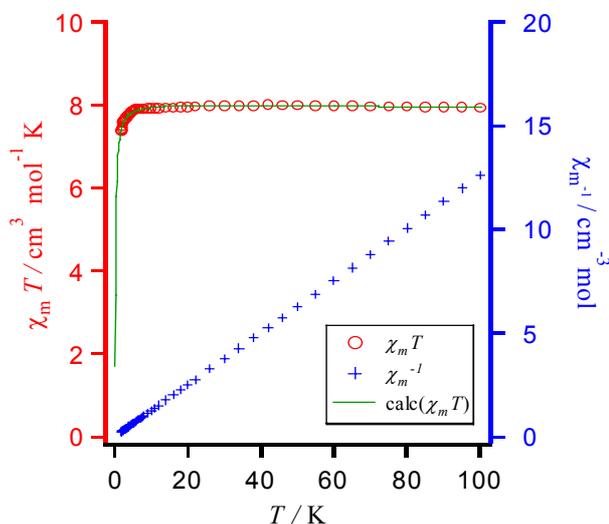


Fig.2. [$\{\text{Mn}(\text{hfac})_2\}_2(\text{py}_4\text{C})$] の磁化率の温度変化