

π 系の拡がった平面性 Schiff-base 配位子を用いた
新規 Mn(III)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】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。本研究では平面性 Schiff-base 配位子(以下 H₂L, Fig. 1) を用いた新規な Mn(III)錯体を合成し、その構造及び磁気特性を明らかにしたので報告する。

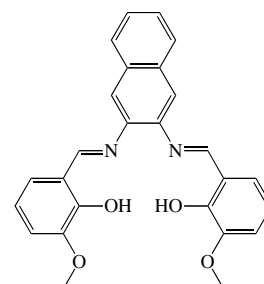
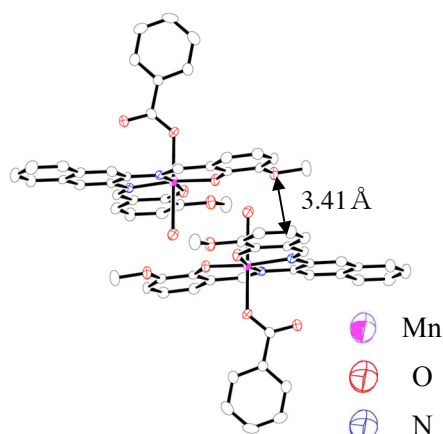
H₂L

Fig. 1 Ligand

【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のジクロロメタン溶液をI字管に入れ、上から Mn(O₂CPh)₂ と KBF₄ の MeOH 溶液を静かに界面ができるように加え、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。また KBF₄ を加えずに上記と同様に実験を行った結果、黒褐色レンガ状結晶 **2** が得られた。

一方 MnSO₄ · 5H₂O と NaN₃ を MeOH に溶かし攪拌した後、析出した白色沈殿をろ別し、得られたろ液とトリエチルアミンを当量加え、脱プロトン化した配位子のジクロロメタン溶液を界面ができるように静かにI字管に入れた。そのI字管を封管して、室温で一週間静置することで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、対アニオンである BF₄⁻ は結晶中に取り込まれず、**1** は [Mn(L)(PhCO₂)(H₂O)] · MeOH · MeCN であった。この配位子アニオンが Mn(III)イオンに平面的に配位し、軸方向から H₂O と安息香酸アニオンが配位した構造を有していた。この錯体は π - π 相互作用(3.41 Å)と水素結合によって2量体構造をとっていた (Fig. 2)。**2** は単結晶 X 線構造解析の結果から [Mn(L)(PhCO₂)(H₂O)] · 1.6MeOH であり、**1** とほぼ同じ錯体を形成していたが **1** と **2** の packing 構造は異なっており Fig. 3 に示した。**1** は2量体が π - π 相互作用(3.46 Å)によって、一次的に連なった構造をとっており、近接する鎖間の Mn ··· Mn 間距離は 11.7 Å であり、鎖間に磁氣的相互作用はないと考えられる。それに対して、**2** は2量体内 π - π 相互作用(3.41 Å)及び2量体間 π - π 相互作用(3.47 Å)によって一次的に連なり、さらに鎖間が配位子のナフタレン環同士の π - π 相互作用(3.50 Å)によって2次元構造を形成していた。

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

3 は単結晶 X 線構造解析の結果、[Mn(L)(N₃)(MeOH)] · MeOH · MeCN · H₂O の組成を有し、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 MeOH と azido

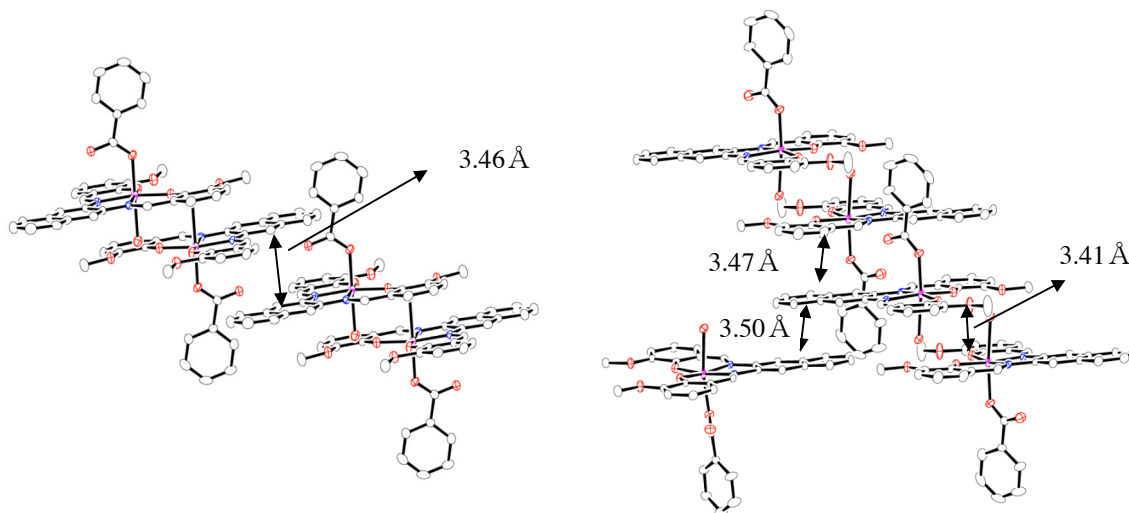


Fig. 3 Packing structures of **1** (left) and **2** (right).

が配位した Mn(III)単核錯体であった(Fig. 4)。この錯体は **1**、**2** とは異なり、ナフタレン環とベンゼン環の間に π - π 相互作用(3.40 Å)が存在し、2 量体構造を形成していた。2 量体内の近接する Mn...Mn 間距離は 6.47 Å であった。

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. 5 に直流磁化測定の結果を示した。**2**、**3** の $\chi_M T$ 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 **1** では 280 K から 80 K まで $\chi_M T$ 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 cm³Kmol⁻¹ を与えた。これは 2 量体内の強磁性的な相互作用を示している。

次に **1** の交流磁化率の虚部成分の結果を Fig. 6 に示した。ピークトップは見られなかったが、周波数に依存したシグナルの立ち上がりが観測された。これは恐らく **1** の 2 量体構造が示す単一分子磁石的挙動によるものと考えられる。

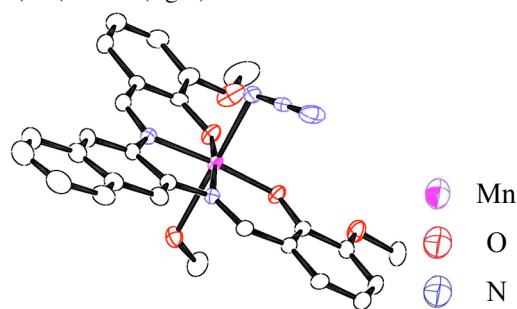


Fig. 4 Crystal structure of **3**.

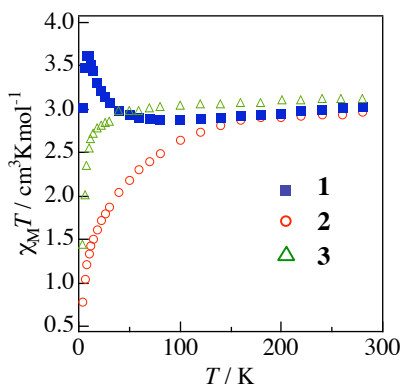


Fig. 5 Temperature dependences of dc magnetic susceptibility for polycrystalline sample of **1**, **2** and **3**.

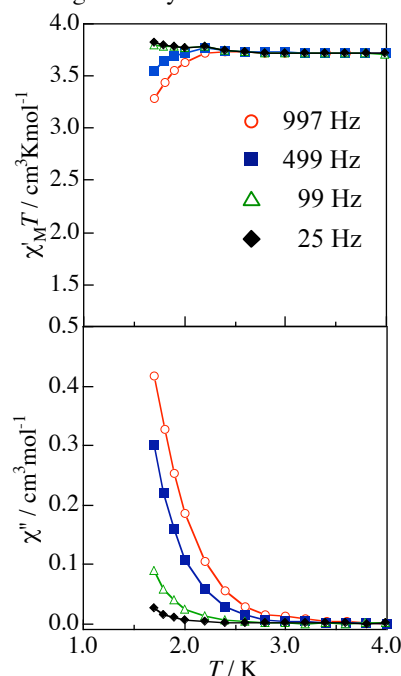


Fig. 6 Plots of $\chi'_M T - T$ (top) and $\chi'' - T$ (bottom) for polycrystalline sample of **1**.

平面性 Schiff-base 配位子の類縁体についても検討中であり、当日報告する。