

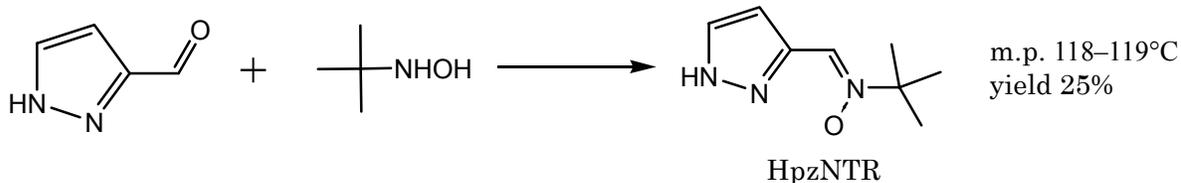
4A08

芳香族ニトロンを用いた超分子錯体の構造と磁性

(電通大量子物質工) ○望月俊秀、石田尚行、野上 隆

【序】グリッド、マクロサイクル、ヘリケートなど錯化学を用いた超分子構造は、特異な物性を発現する構造であるため、様々な分野で研究されてきた。特に磁気化学では、架橋配位子は磁気カップラーとしても機能するので構造磁性相関に興味を持たれる。当研究室では、現在までに、安定なラジカルとして知られるニトロニルニトロキシド (NN) にピラゾールをつけた配位子を用いた、超分子ラジカル金属錯体の合成に成功している¹。しかし、スピンの数が多く解析が困難であった。そこで、スピン系を単純化することを目的に NN の類似配位子で反磁性のニトロンを用いて三核錯体の合成に成功した。この錯体の磁気測定から、金属イオン間相互作用を正確に求めることができた。また、この配位子を用いて新規な六核錯体の合成にも成功した。今回、合成した錯体の X 線結晶構造解析と磁化率測定を行なったので、それを報告する。

【実験】



HpzNTR は pyrazole-3-calbaldehyde と *t*butylhydroxylamine をクロロホルム中で攪拌させることにより、合成した。

(1) Ni 錯体

Ni(NO₃)₂ と 1,8-diazabicyclo[5.4.0]-7-undecene (DBU) を用いて塩基処理を行った HpzNTR をアセトニトリル中でゆっくりと混ぜていくと、一週間後に暗緑色のブロック結晶が析出した。この錯体は、ClO₄ 塩でも同様の構造をもつ錯体が析出した。

(2) Cu 錯体

Cu(NO₃)₂ と DBU を用いて塩基処理を行った HpzNTR をアセトニトリル中でゆっくりと混ぜていくと、一週間後に黒色の結晶が析出した。

【結果と考察】

(1) Ni 錯体 [Ni₃(pzNTR)₆] · 4CH₃CN

図 1 に示すように、X 線結晶構造解析の結果、狙い通り以前合成したラジカル錯体と同形の錯体であった。構造は三核の直線型で中心の Ni イオンを対称心にした meso ヘリケート構造であった。

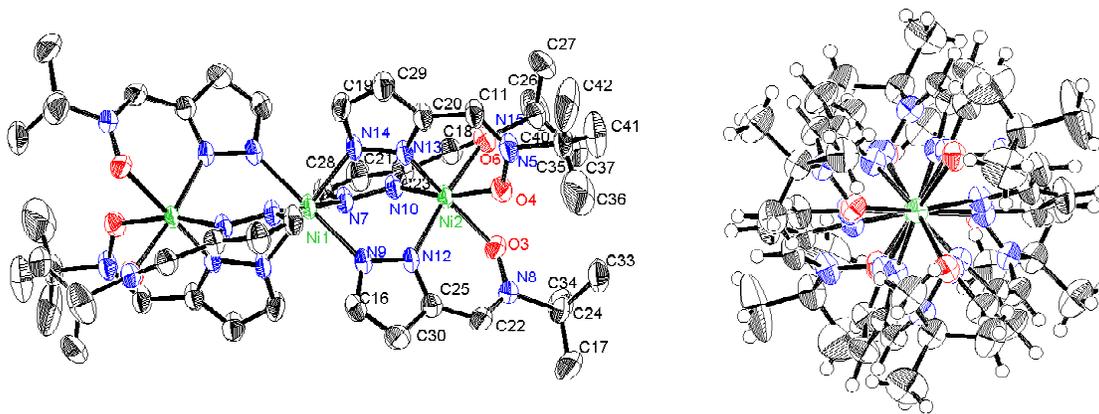


図 1 Ni 錯体 ortep 図(CH₃CN 分子は省略)

この錯体について SQUID による磁化率測定を行ったところ、図 2 のような結果となった。高温部で既に $\chi_{\text{mol}}T$ 値の減少が確認できる。このことから反強磁性的に相互作用していることがわかった。この錯体の構造からスピン交換ハミルトニアン $H = -2J(S_1 \cdot S_2 + S_2 \cdot S_3)$ で解析を行った。その結果、Ni-Ni 間相互作用 $2J/k = -56.3\text{K}$ 、 $g = 2.17$ 、 $N_a = 38 \times 10^{-6} \text{cm}^3 \text{K mol}^{-1}$ と求められた。

この結果から、以前合成した NN を用いた三核錯体では Ni-Ni 間相互作用が曖昧であったが、今回の結果によってラジカルスピンの影響をなくすことに成功し、この相互作用を正確に求めることが出来た。

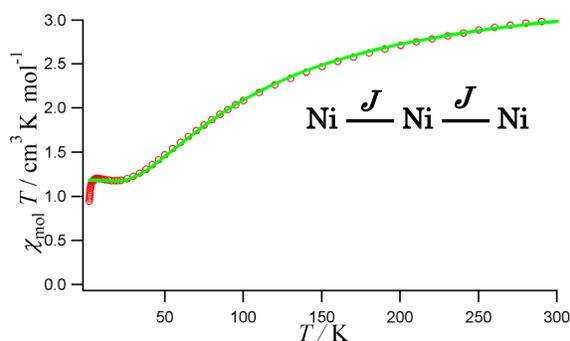


図 2 5000 Oe における磁化率の温度変化(○)とフィッティング曲線(実線)。

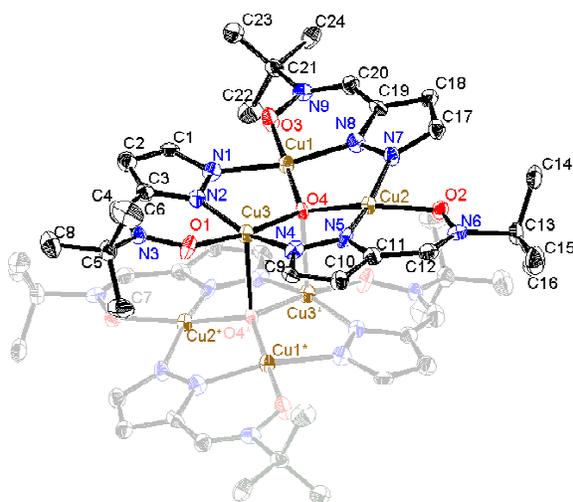


図 3 Cu 錯体の ortep 図。対称心で関係付けられた半分を薄く表示してある。

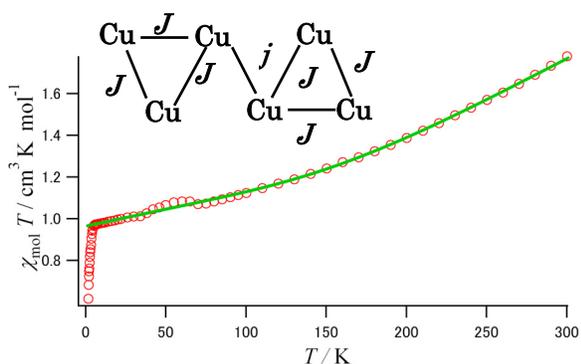


図 4 5000 Oe における磁化率の温度変化(○)とフィッティング曲線(実線)。

(2) Cu 錯体 $[\text{Cu}_3(\text{O})(\text{pzNTR})_3]_2(\text{NO}_3)_2$

図 3 に示すように、X線結晶構造解析の結果、三角形構造をした錯体の二量体であった。三角形の中心に O^{2-} があり、ピラミッド構造をしている。この三核錯体にサンドイッチ状に向き合っており、対称心に関係付けられたもう 1 分子の三核錯体がある。最近接分子では、 $\text{Cu}3-\text{O}4^*$ もしくは $\text{Cu}3^*-\text{O}4$ 間において結合があり、 Cu^{2+} のアキシャル位の一方に相当する。したがって、スピン系としては六核となる。この錯体についても磁化率測定を行なったところ、図 4 のような挙動を示した。50 K 付近で見られるピークは酸素によるものである。 $\text{Cu}3$ と $\text{Cu}3^*$ が out-of-plane 型でオキソ架橋されて、そこに相互作用 j が働くと考えられるが、三角錯体の中の in-plane の相互作用 J の方が強く働くであろう。そこで $j \ll J$ として解析を行なったところ、Cu-Cu 間相互作用 $2J/k = -482\text{K}$ 、 $g = 2.27$ 、 $N_a = 1600 \times 10^{-6} \text{cm}^3 \text{K mol}^{-1}$ と求められた。

今回用いたこの配位子は様々な超分子錯体の合成が行えるものと考えられる。現在、他の遷移金属イオン (Co^{2+} や Mn^{2+}) やカウンターアニオンを用いて新たな超分子錯体の合成を進行中である。