

PR0767

複素環類誘導体を用いた銅(II)多核錯体の磁気的カップリング (電通大量子物質) 小山将正, 石田尚行, 野上 隆, 小金民造

【序】分子磁性体においてスピン源とそれらを架橋する配位子の空間的相互配置が重要である。我々はスピン源を直線的に配置可能なピラジン環類に着目し、置換基を導入することで銅(II)を用いた二核、三核錯体や、ポリマー状錯体の構造と磁性を明らかにしてきた。置換基の立体効果により、銅(II)の環境は Square-pyramidal (SqP), Trigonal bipyramidal (TBP), Octahedral (Oh) のように多様に変化し、それに伴って磁気的カップリングにも変化がみられた。今回、我々は 2-*n*-butyl-3-methylpyrazine (bmpyz) を用いることで特異な構造の五核錯体を合成し、その磁性も明らかにした。

一方、イミダゾレート類を用いて、銅(II)四核錯体や鎖状錯体を合成した。イミダゾレートの架橋は屈曲した構造を与える。したがって、環状としては四核が合理的構造となる。組成やスペクトルからは環状とジグザグ鎖状ポリマー構造との区別は難しい。しかし、磁化率測定は環状と鎖状を見極める強力な手段となる。今回は四核環状錯体の構造と磁性を明らかにした。

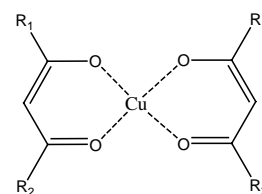
【合成】

Cu(hfac)₂と bmpyz を mol 比 5 : 4 で *n*-octane に溶解させ、90 °C で 1時間ほど攪拌し、五核錯体の合成を行った。Cu(acac)₂, Cu(bzac)₂, Cu(tac)₂, Cu(dnbm)₂ (表 1) と imidazole (Him) をそれぞれ、エタノールに溶解させ、加熱還流し、組成が金属と架橋配位子の比が 1 : 1 の物質を得た。

五核錯体について

【構造】 X 線結晶構造解析より、五核錯体の結晶構造を明らかにした (図 1)。五核錯体は Cu(3) が対称心である。Cu(1) は SqP 構造であり、窒素原子はエカトリアル位にある。Cu(2), Cu(3) は Oh 構造であり、ピラジン環はそのアキシャル位に配位している。

【磁性】 五核錯体の Cu(3) と Cu(2) は Oh 構造であり、ピラジン環を介した相互作用が極めて小さいと考えられるため¹⁾、Cu(1) と Cu(2) には Singlet-Triplet モデルを適用し、Cu(3) は相互作用のない常磁性項として磁気データ (図 2、左) を解析すると、 $J/k_B = -0.17(1)$ K, $g = 2.200(2)$ であった。この相互作用は、Oh 構造におかれた銅イオンと TBP 構造におかれた銅イオンの相互作用と比べた場合、妥当な値と考えられる²⁾。磁化曲線は理論値 ($S = 1/2$ の Brillouin 関数) とほぼ一致し、相互作用が非常に小さいことを明らかにした (図 2、右)。



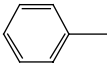
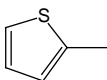
	R ₁	R ₂
acac	CH ₃	CH ₃
bzac		CH ₃
dnbm	<i>n</i> -C ₃ H ₇	<i>n</i> -C ₃ H ₇
hfac	CF ₃	CF ₃
tac		CH ₃

表 1 原料として用いた銅(II)錯体

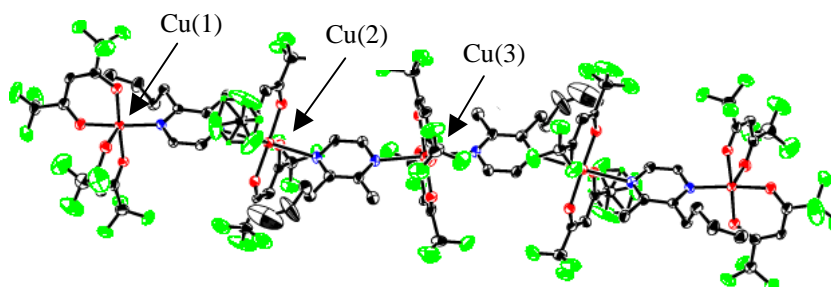


図 1 [Cu(hfac)₂]₅(bmpyz)₄ の ortep 図。H と溶媒分子を省略した。

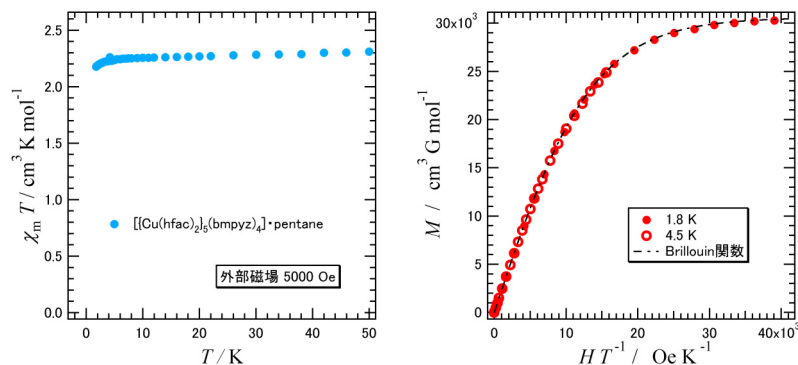


図3 $[\text{Cu}(\text{hfac})_2]_5(\text{bmpyz})_4 \cdot \text{pentane}$ の $\chi_m T$ vs T (左) と 1.8 K, 4.5 K における磁化曲線 (右)。

四核環状錯体について

【構造】 $[\text{Cu}_4(\text{dnbm})_4(\text{im})_4]$ に関して構造を明らかにした (図3)。銅イオンの配置は $[2 \times 2]$ のグリッド構造をとっていると考えることができる。分子の半分が結晶学的に独立で、残りは二回軸対称により関係づけられている。銅イオンは平面四配位型であった。

【磁性】

$\text{Cu}(\text{acac})_2$, $\text{Cu}(\text{bzac})_2$, $\text{Cu}(\text{tac})_2$ から得られた分子は X 線による構造決定が困難なため、磁化率から構造解析を試みた (図4)。im の両方の窒素原子がエカトリアル位に配位していることから、im は反強磁性的のカップラーとして機能することが予想できる。磁化率を Bonner-Fisher モデルと正方形 (square) モデルで解析

すると、 $\text{Cu}(\text{acac})_2$ から得られた物質は Bonner-Fisher モデルに、 $\text{Cu}(\text{bzac})_2$, $\text{Cu}(\text{tac})_2$ から得られた物質は正方形モデルの計算曲線とよく一致した。最低温度領域の立ち上がりは Curie 挙動を示す不純物と考えた。この結果は、 $\text{Cu}(\text{acac})_2$ から得られた物質がポリマー錯体であることと、 $\text{Cu}(\text{bzac})_2$, $\text{Cu}(\text{tac})_2$ から得られた物質が四核環状錯体であることを示している。

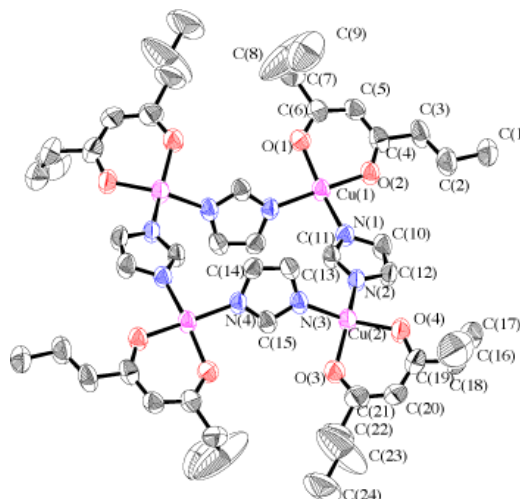


図3 $[\text{Cu}_4(\text{dnbm})_4(\text{im})_4]$ の ortep 図。

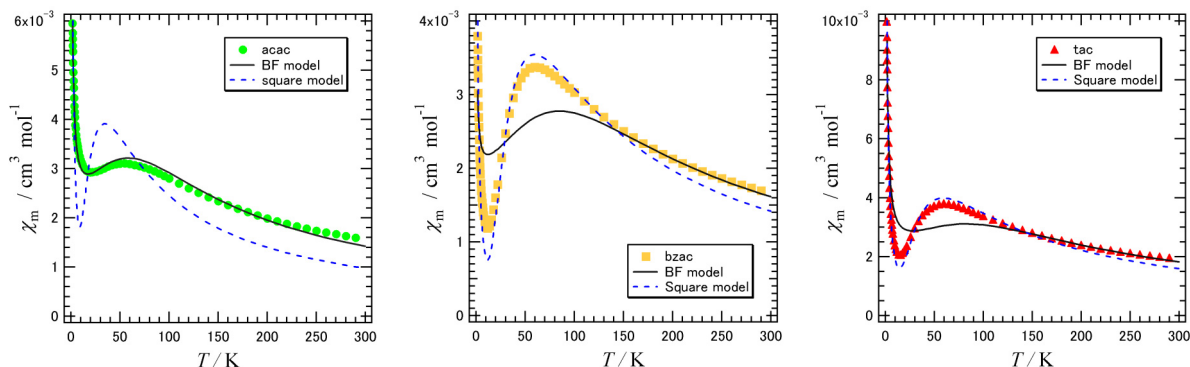


図4 $\text{Cu}(\text{acac})_2$ (左), $\text{Cu}(\text{bzac})_2$ (中), $\text{Cu}(\text{tac})_2$ (右) から合成した錯体の χ_m vs T プロット。

【参考文献】 1) T. Kogane, N. Koyama, T. Ishida, T. Nogami, *Polyhedron*, **2007**, *26*, 1811.

2) 小山将正ら、分子構造討論会 2006、2P024.