

1P032

N-サリチリデン-2-アミノエタノール配位子を用いた キューバン型錯体の構造と磁性

(愛教大¹, 岡山大理²) ○日野和之¹, 虎山怜¹, 中野博文¹, 砂月幸成², 小島正明², 中島清彦¹

【序】強磁性記録材料を高密度化するために、ナノメートルスケールにサイズダウンしようとする
ると、磁化がフリップフロップして、磁区構造を保持できなくなり、いわゆる超常磁性体となる。
これは、上向きの磁化状態と下向きの磁化状態の間にKV (K:異方性パラメーター, V:体積)
のエネルギー障壁が存在し、サイズダウンすることによってこの障壁が低下して、熱エネルギー
によりこれら2つの状態を自由に行き来することができるようになるためである。

同様に、分子レベルでは、上向きのスピン状態と下向きのスピン状態の間にDS² (D:ゼロ磁場
分裂パラメーター, S:スピン多重度)のエネルギー障壁が存在する。したがって、磁気異方性と
スピン多重度の高い系を実現することができれば、単分子レベルでの磁気記録が可能になる。こ
のような系を単分子磁石と呼ぶ。単分子磁石はMn₁₂核の系で報告されて以来、集積型金属錯体
に対して多く研究されてきた。

サリチリデン-2-アミノエタノール(H₂L¹)やサリチリデン-3-アミノプロパノール(H₂L²)配位子を
用いたキューバン型四核錯体([M₄(Lⁿ)₄(ROH)₄) (n=1,2, R=Me,Et)の
構造は、4個のアルコール酸素が金属イオンを架橋したM₄O₄キュー
バン型骨格を有しており、単分子磁石となる系が報告されている。
本研究ではH₂L¹配位子を用いて、アルコール酸素だけでなくフェ
ノール酸素でも架橋したキューバン型ニッケル錯体を合成し、その
構造と磁的性質の関係について考察することを目的とする。

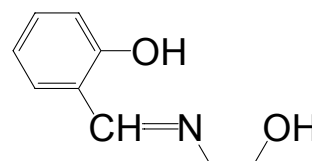


図 1. サリチリデン-2-アミノ
エタノール(H₂L¹)の構造

【実験】(経路1) 酢酸ニッケル(II)四水和物、サリチルアルデヒドをエタノールに溶解し、攪拌
しながら加熱還流し、ビス(サリチルアルデヒダト)ニッケル(II)を合成した。続いて、2-アミノ
エタノールを加え、加熱還流した後に、減圧濃縮して析出した結晶をアセトンから再結晶し、暗
緑色微結晶を得た。(経路2) サリチルアルデヒド、2-アミノエタノールをエタノールに溶解した
後、酢酸ニッケル(II)四水和物を加え、攪拌しながら加熱還流した。減圧濃縮して析出した結晶を
アセトンから再結晶し、暗緑色微結晶を得た。

【結果と考察】暗緑色結晶のX線結晶構造解析により、
図2のORTEP図が得られた。アルコール酸素2個とフェ
ノール酸素2個がそれぞれ3個のニッケルイオンを
架橋し、Ni₄O₄キューバン型骨格を形成している。さらに
上下の軸方向から酢酸イオンが2個のニッケルイオン
を架橋している。一方、χ_T曲線の温度変化から錯体中
のニッケルイオン間に全体として反強磁性的な相互作
用が働いていることが分かる(図3)。300 Kにおける
χ_T値は約4.8 cm³ K mol⁻¹であり、スピン・オンリー値と

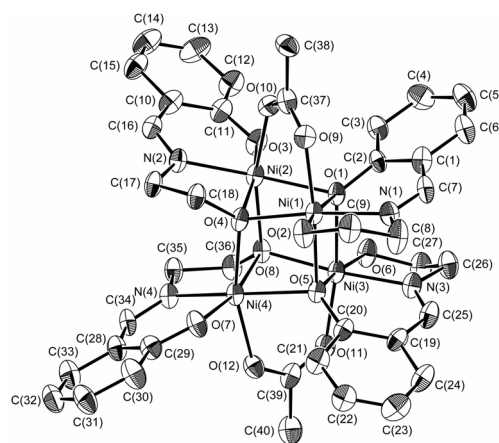


図 2. [Ni₄(L¹)₄(OAc)₂]のORTEP図

の比較からニッケルの原子価は全て2価であると結論した。また、キュバン錯体の磁気交換相互作用はM-O-M結合角がその指標となり、98-99°よりも大きければ反強磁性的な、小さければ強磁性的な相互作用が働くことが明らかにされている。 $[\text{Ni}_4(\text{L}^1)_4(\text{OAc})_2]$ 錯体の場合、キュバンの上下の面内のNi-O-Ni角は98-99°よりも著しく小さいのに対して、上下の面間では8つのNi-O-Ni角のうち、6つが98-99°よりも極めて大きくなっている。このことから、上下の面内ではニッケル原子間にスピンの同じ方向を向く強磁性相互作用が働き、面間ではスピンの逆向きに並ぶ反強磁性相互作用が働き、錯体分子全体としては反強磁性体になると考えられる。

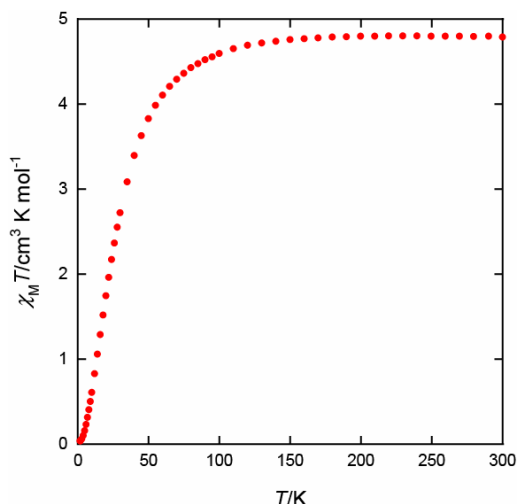


図3. $[\text{Ni}_4(\text{L}^1)_4(\text{OAc})_2]$ の χ_T vs T曲線

図4に合成経路をまとめる。経路1および経路2では、アルコール酸素2個とフェノール酸素2個がキュバン骨格を形成する。一方、経路2でシッフ塩基配位子としたところに、アルカリを加え、その後に酢酸ニッケルを加えた場合、常温で反応させるとすべてアルコール酸素で配位したキュバン錯体が生成し、加熱還流するとキュバン構造が分解した単核錯体が生成する。

今回の実験から、アルコール酸素とフェノール酸素がニッケルイオンを架橋したキュバン型錯体においては、強い強磁性相互作用と強い反強磁性相互作用が共存することが分かった。今後は、例えば、シュウ酸塩を用いることによって、キュバン型錯体を一次元に配列させるなど、多次元を集積させ、ニッケル以外の金属を導入することにより、異方性およびスピン多重度を高めたフェリ磁性分子磁石の実現に取り組みたい。

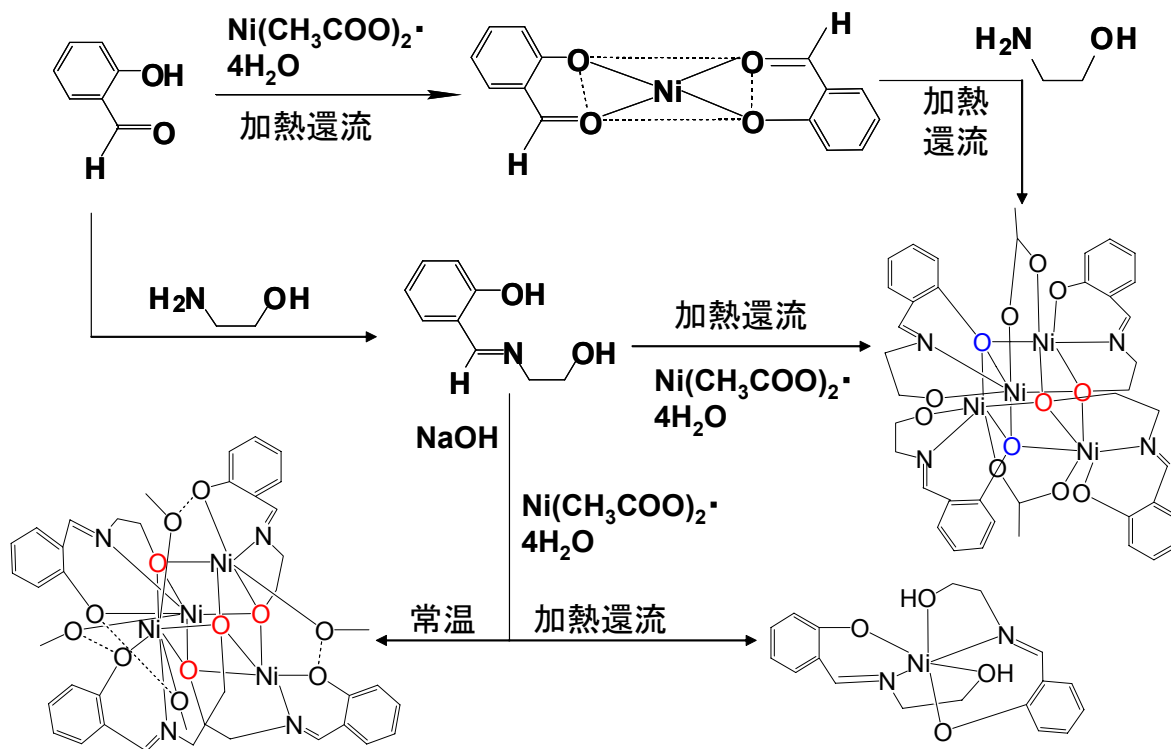


図4. 合成経路のまとめ