

アルコキシ基とフェノキシ基により架橋された異核 4 核錯体

$[\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{M}^{\text{II}}_2]$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ni}$) の合成と磁氣的性質

(筑波大化) ○小泉智史・二瓶雅之・大塩寛紀

【序論】 一軸性磁気異方性を有する金属イオンからなる基底高スピン金属多核錯体は、超常磁性特有の磁気ヒステリシスを示し、単分子磁石として注目されている。我々は三座配位子 H_2L (= N-(2-hydroxybenzyl)aminopropanol) (図 1) が異種金属イオンを架橋した 4 核錯体 $[\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{Cu}^{\text{II}}_2(\text{L})_4\text{Cl}_2]$ (**1**), $[\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{Ni}^{\text{II}}_2(\text{L})_4\text{Cl}_2]$ (**2**) を合成した。本発表では、これら錯体の構造と磁氣的性質について報告する。

【実験】 サリチルアルデヒドとアミノエタノールを反応させ得られるシッフ塩基のエタノール溶液に、 NaBH_4 を加え加熱還流することにより配位子 H_2L を得た。メタノール中で H_2L と $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を反応させ得られる褐色溶液に、 $\text{CuCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ あるいは $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を加えることにより、褐色針状結晶として **1** を、赤褐色針状結晶として **2** を得た。

【結果・考察】 **1** 及び **2** の X 線構造解析の結果を図 2, 3 に示す。**1** は 2 つの Mn^{III} イオンと Cu^{II} イオンが配位子のアルコキシ基及びフェノキシ基により架橋された異核四核構造を有する。 Mn^{III} イオンは Jahn-Teller 歪により伸びた六配位構造を有し ($\text{Mn}-\text{Cl} = 2.523 \text{ \AA}$, $\text{Mn}-\text{O}3^* = 2.323 \text{ \AA}$)、 Cu^{II} イオンは N2, O4, O2*, O3 原子を底面とする四方錐五配位構造を有する。一方、**2** は **1** と同様の異核四核骨格をもつが、 Mn^{III} イオンは五配位構造を有し、 Ni^{II} イオンは伸びた六配位構造を有する ($\text{Ni}-\text{Cl} = 2.436 \text{ \AA}$, $\text{Ni}-\text{O}2^* = 2.323 \text{ \AA}$)。

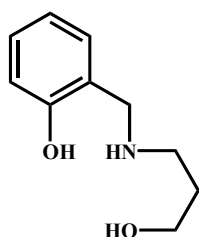


図 1. 配位子 H_2L

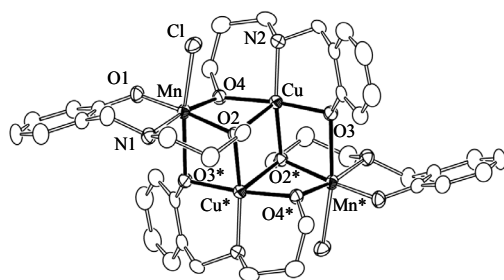


図 2. **1** の ORTEP 図

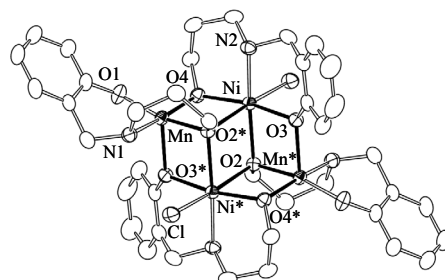


図 3. **2** の ORTEP 図

=2.182 Å)。ここで、Mn^{III}イオンと配位原子との結合長は 1.854-2.066 Å であり、Ni^{II}イオンとエカトリアル方向の配位原子との結合長は 2.012-2.166 Å である。

1 及び、**2** の直流磁化率の温度依存を図 4 に示す。**1** の $\chi_m T$ 値は温度の低下に伴い減少し 32 K で極小値をとるが、さらに低温では増大する。**1** は Mn^{III}-Cu^{II} 間の反強磁性的相互作用($J_{\text{Mn-Cu}} = -8.3 \text{ cm}^{-1}$)及び、Cu^{II}-Cu^{II} 間の弱い強磁性的相互作用($J_{\text{Cu-Cu}} = 1.5 \text{ cm}^{-1}$)により、 $S = 3$ の基底スピン状態をもつ。**2** の $\chi_m T$ 値は温度の低下に伴い増大し、金属イオン間に強磁性的相互作用が働いていると考えられる。**2** は Mn^{III}-Ni^{II} 間及び、Ni^{II}-Ni^{II} 間の強磁性的相互作用($J_{\text{Mn-Ni}} = 1.4 \text{ cm}^{-1}$, $J_{\text{Ni-Ni}} = 11.4 \text{ cm}^{-1}$)により、 $S = 6$ の基底スピン状態をもつ。

1 の交流磁化率は 3 K 以下で周波数に依存した虚部 χ'' のシグナルを与えた(図 5(a))。また、外部磁場下で **1** の交流磁化率を測定すると χ'' は 2-3 K 付近にピークを与え、ピーク温度は磁場依存性を示した(図 5 (b))。これはスピン反転が量子スピントンネリングと熱過程により競争的に起こっていることを示している。**2** の交流磁化率においても同様な挙動が観測され、これらの錯体が単分子磁石であることが示唆された。

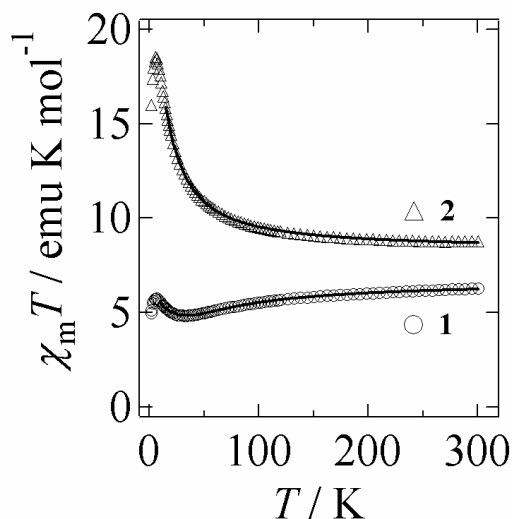


図 4. **1**, **2** の直流磁化率

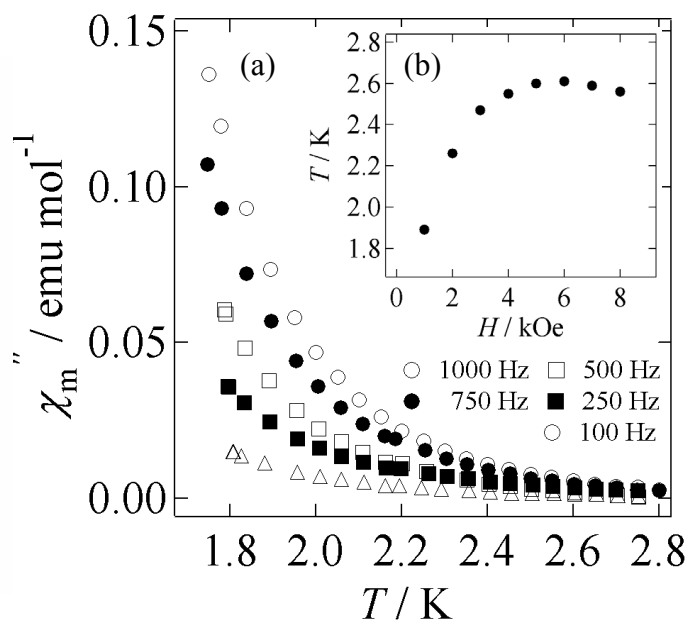


図 5 (a). **1** の χ'' の周波数依存
(b). χ'' のピーク温度に対する磁場依存