

銅ジメチルグリオキシム錯イオンをテンプレートに 用いたガドリニウム錯体の構造と磁性

(電通大量子物質) 石田尚行・小林泰子・上木創平・Muhamad Sahlan・野上 隆

【序】近年、単分子や鎖状錯体における磁性が興味を集めている。分子を磁氣的に孤立させれば、基底高スピン分子の開発や、ヘテロ金属系における磁氣的交換相互作用の詳細な研究が可能となる。このような研究では、従来より架橋基としてオキソおよびシアノがよく用いられているが、これは化学的にチューニングするのには適当ではない。本研究では架橋基がなるべく短いことが望ましいと考え、オキシムアニオン ($R=N-O^-$) の NO 部分を用いることにした。また、ランタノイドイオンの持つ f 電子の利用を目指して、N-O 架橋 d-f ヘテロ金属系を検討した。

【結果と考察】

エタノール中で銅ジメチルグリオキシムアニオン $[Cu(dmg)_2]^-$ と $Gd(hfac)_3$ および $Gd(OAc)_3$ との反応から、 $[Cu(dmg)_2]$ がテンプレートとなり、 Gd_4Cu_1 の五核有中心長方形構造の錯イオンが得られた。カウンターカチオン PPH_4^+ を用いて $[Cu(dmg)_2][Gd(hfac)_2]_4(Ph_4P)_4$ を結晶化し、単離、同定した (この化合物を Gd_4Cu_1 と略記する)。この合成法は La, Nd, Eu にも適用できた。

一方、合成を同様の原料を用いてメタノール中で行うと、 Gd_2Cu_2 単位を基調とする直鎖状錯体 $[Cu(dmg)(Hdmg)]_2[Gd(hfac)_2(CH_3OH)]_2$ が得られた (この化合物を $(Gd_2Cu_2)_n$ と略記する)。この場合はカウンターカチオンを添加せずに結晶が得られた。

Gd_4Cu_1 と Nd_4Cu_1 の結晶構造図と磁気測定による $\chi_{mol} T$ vs T プロットを図 1 に示す。分子の対称性から 5 つの金属イオンは同一平面上にあり、Cu の分子面はそれと直交する。Gd と Cu の間には NO^- が架橋している。Gd 同士はオキシム酸素ないしは酢酸アニオンが架橋している。

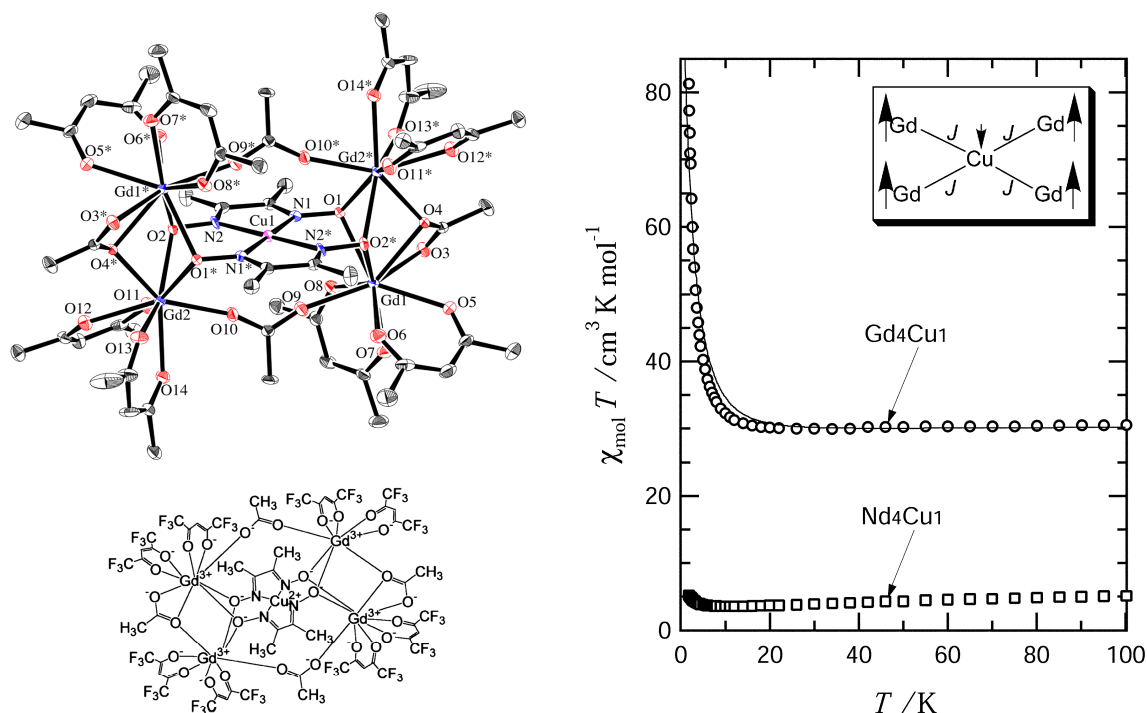


図 1. (左) Gd_4Cu_1 ジアニオンの Ortep 図と構造式。H と F を省いた。Nd $_4$ Cu $_1$ は Gd のものと同形である。(右) Gd_4Cu_1 と Nd $_4Cu_1$ の $\chi_{mol} T$ vs T プロット (磁場 500 Oe)。挿入図は Gd_4Cu_1 の交換相互作用 J を負としたときのモデル。実線はそのモデルに基づく計算値。

一般に Gd...Gd の相互作用は弱いので、Gd...Cu の相互作用が支配的ならば、それが強磁性的であっても反強磁性的であっても、基底スピン量子数はかなり大きいと予想される。実際、 $\chi_{\text{mol}} T$ 値は最低温度で大きな値をもつ (1.8 K で $81 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$)。しかし、 $\chi_{\text{mol}} T$ 値の停滞には至らなかったため、基底状態は、理論曲線との比較によって推定した。それにより、 $2J/k_B = -2.9 \text{ K}$ と求められ、基底 $S = 27/2$ と予測した。プロットを詳細に見れば 20 K 付近でフェリ磁性的な極小値をもつことから、この解釈は妥当と考えられる。磁化曲線を測定したところ、飽和磁化の値は $S = 27/2$ に相当した。Gd...Cu 間でしばしば強磁性的カップリングが報告されているのに対して、本系が反強磁性的カップリングを示したのは Cu-N-O-Gd の捻れ角が大きいくることによると考えられる。Nd₄Cu₁ でも低温領域で $\chi_{\text{mol}} T$ の増大が見られたのもフェリ磁性的カップリングによるものと考えられる。

(Gd₂Cu₂)_n の結晶構造図と磁気測定による $\chi_{\text{mol}} T$ vs T プロットを図 2 に示す。Gd₂ 部分是对称心の関係で結びつけられてオキシムアニオンの酸素が架橋した Gd₂O₂ 構造を持つ。Gd イオンには hfac, MeOH, およびオキシムアニオンの O により八配位している。一方 Cu₂ 部分も対称心で結びつけられた (CuNO)₂ の構造をもつ。Gd...Cu 間は NO⁻ が架橋している。

(Gd₂Cu₂)_n の $\chi_{\text{mol}} T$ vs T プロットは、典型的なフェリ磁性鎖としての挙動を示した。つまり、温度を下げるに従って $\chi_{\text{mol}} T$ は緩やかに減少し約 7 K で最小になったあと、増大に転じて発散するように見える。磁化曲線は 2 段階の増加を見せ、一段目は $S = 12/2$ の Brillouin 関数およびその飽和磁化の計算値とよく合う。したがって、 $S = 14/2$ と $S = 2/2$ が、まず反強磁性的にカップルしており、鎖はフェリ磁性鎖である。磁化曲線の二段階目の増加は $S = 2/2$ に相当するスピンフロップと考えられ、最終的な飽和磁化は $S = 16/2$ に達する。

最近接の相互作用は次のようになる。Gd...Cu 間は、Gd₄Cu₁ の場合と同様に反強磁性的である。(CuNO)₂ は強磁性的の二量体で局所的 $S = 2/2$ を与える。原料の [Cu(Hdmg)₂] 自体も同等の構造を有する強磁性的の二量体を与えることが知られており、この結論は合理的である。興味深い点は、Gd₂O₂ も強磁性的にカップルし、局所的な $S = 14/2$ を与えるという点である。

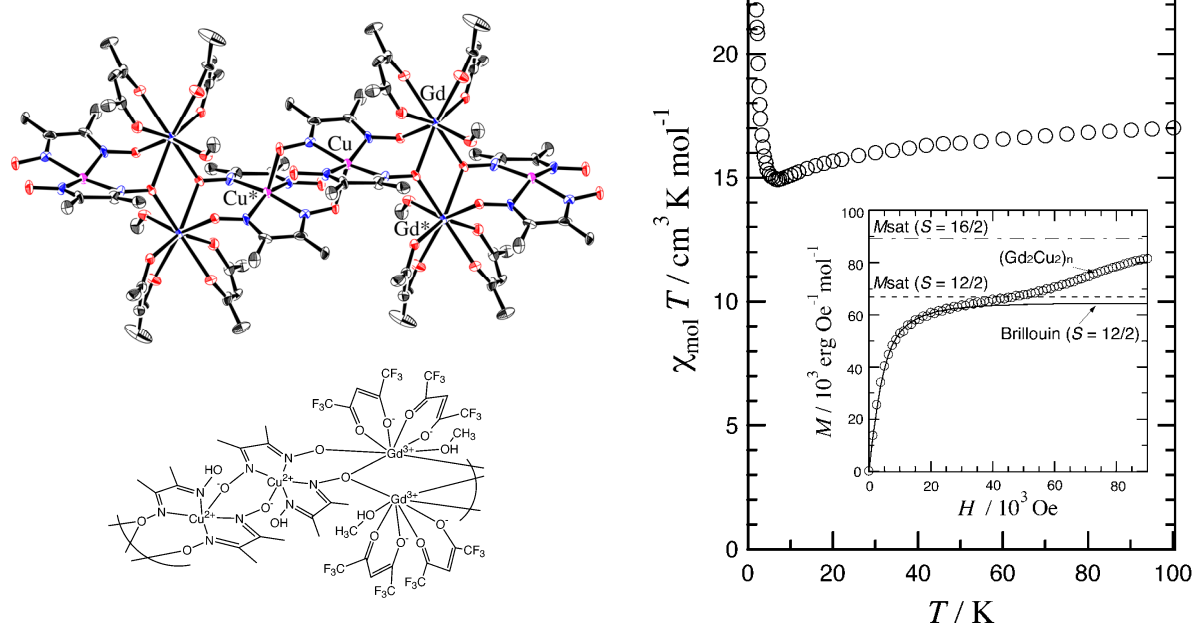


図 2. (左) (Gd₂Cu₂)_n の鎖の一部の Ortep 図と構造式。H と F を省いた。(右) (Gd₂Cu₂)_n の $\chi_{\text{mol}} T$ vs T プロット (磁場 500 Oe)。挿入図は 2 K における磁化曲線。点線は $S = 12/2$ と $16/2$ の飽和磁化の計算値。