

3A12 グリオキシマート架橋配位子を用いた銅とランタノイドを含む金属錯体の構造と磁性

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

【序】近年、単分子や鎖状錯体における磁性が盛んに研究され、単分子磁石など興味深い物質が報告されている。本研究では、平面内に NO⁻ 基を持っている銅ビス (ジメチルグリオキシマート) ジアニオン([Cu(dm_g)₂]²⁻)と、酸素に配位し易いランタノイドを用いて 3d-4f ヘテロ金属系錯体の合成を行った。

【実験】エタノール中で[Cu(dm_g)₂]²⁻と Gd(hfac)₃、Gd(OAc)₃を混ぜ合わせ、カウンターカチオンに Ph₄P⁺を用いた。数日後に結晶化し、単離、同定したところ、[Cu(dm_g)₂{Gd(hfac)₂}₄(AcO)₄](Ph₄P)₂ ([Gd₄Cu₁]と略記)であることが分かった。この合成法は、Nd, La, Eu, Tbにも適用でき、配位子にわずかな違いがあるものの、いずれも Gd のときと同様な[Ln₄Cu₁]型錯体となった。これは、Cu を中心に置く有中心長方形配置を持つ。

また、メタノール中で同様の原料、手順で合成を行うと、Gd₂Cu₂を繰り返し単位とする鎖状型錯体[{Cu(dm_g)(Hdm_g)}₂{Gd(hfac)₂(CH₃OH)}₂]_nが得られた([Gd₂Cu₂]_nと略記)。

【結果と考察】[Gd₄Cu₁]の磁気測定による $\chi_{\text{mol}}T$ vs T のグラフを図 1 に示した。低温部で大きな立ち上がりが見え、基底スピン量子数は非常に大きいと思われる。基底状態を理論曲線との比較によって推定し、Gd($S_{\text{Gd}} = 7/2$)、Cu($S_{\text{Cu}} = 1/2$)間が反強磁性的相互作用している。すなわち基底 $S = 27/2$ と予測した。

[Tb₄Cu₁]([Cu(dm_g)₂{Tb(hfac)₂}₂{Tb(hfac)}₂(AcO)₆](Ph₄P)₂)のアニオン部分の結晶構造図を図 2

に示す。この磁気測定による $\chi_{\text{mol}}T$ vs T のグラフを図 1 に示す。[Gd₄Cu₁]と同様に低温部で大きな立ち上がりが見えた。

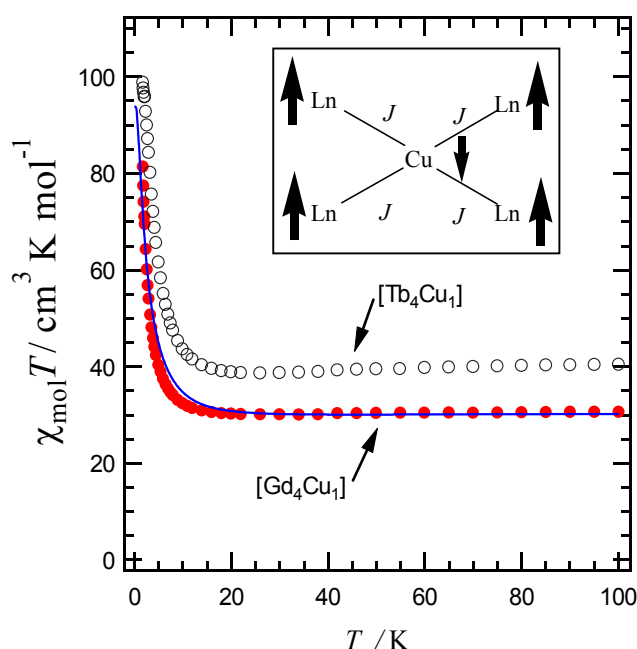


図 1. [Gd₄Cu₁]と[Tb₄Cu₁]の $\chi_{\text{mol}}T$ vs T プロット (磁場 500 Oe)。実線は挿入図のモデルに基づく [Gd₄Cu₁]の計算値。

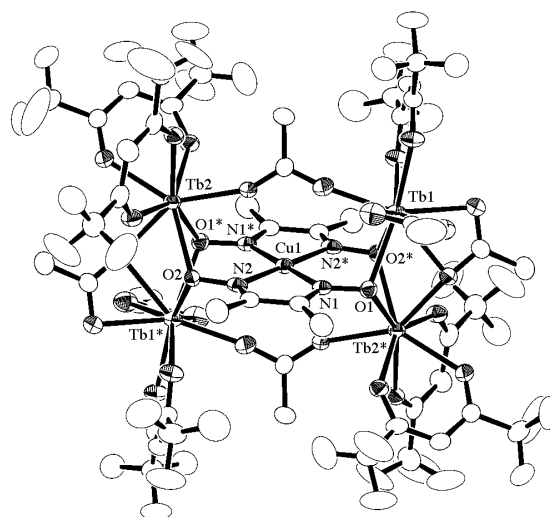


図 2. [Tb₄Cu₁]の Ortep 図。H は省いた。

1.8 K で[Tb₄Cu₁]の磁化曲線を測定したところ、履歴は見られなかった。しかし、この試料の交流磁化率を測定したところ、その虚数成分である χ_{ac}'' に周波数依存が約 4 K より低い温度で観測された(図 3)。これは、磁気緩和速度が遅く、磁化が磁場の变化に追従できないという単分子磁石に特徴的な挙動である。しかし、2 K 以上ではピークは見られなかった。そのため、2 K より下の温度で [Tb₄Cu₁] は単分子磁石になる可能性が考えられる。一方で、実数成分である χ_{ac}' には周波数依存がほとんど見られなかったが、10000 Hz でわずかな減少が見られた。

[La₄Cu₁]([Cu(dmg)₂{La(hfac)₂}₄(AcO)₄(EtOH)₂](Ph₄P)₂) は、[Ln₄Cu₁]において Ln と Cu の価数を決めるために反磁性の La(III)を用いて、同型錯体の合成を行った。磁気測定の結果から [Ln₄Cu₁] は理想的な $S = 1/2$ 常磁性であり、価数について Cu²⁺ と La³⁺ であることが確かめられた。

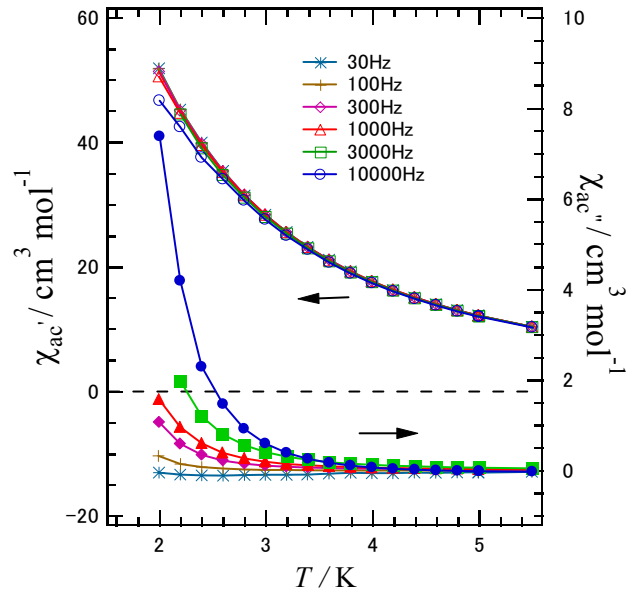
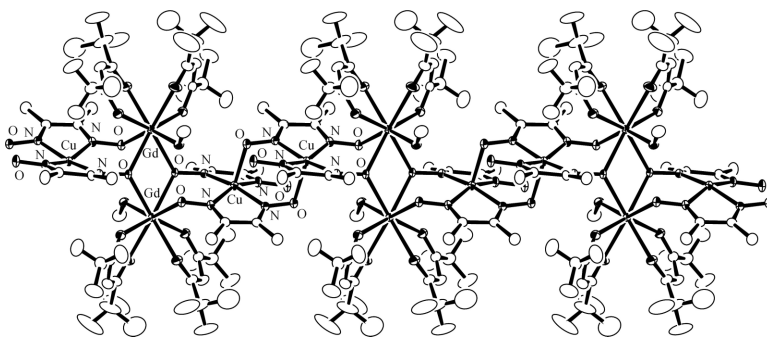


図 3. [Tb₄Cu₁]の交流磁化率 (χ_{ac}' は実数成分、 χ_{ac}'' は虚数成分)の温度変化



[Gd₂Cu₂]_n の結晶構造図を図 4、磁気測定による $\chi_{mol}T$ vs T のグラフを図 5 に示す。Cu と Gd の間は NO が架橋している。 $\chi_{mol}T$ 値は、温度を下げるのに従って緩やかに減少し、低温部で急激に増大している。これは典型的なフェリ磁性鎖の挙動である。

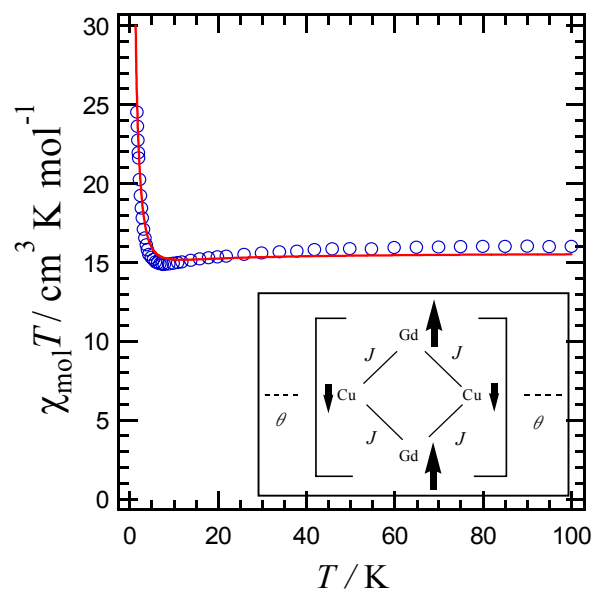


図 4. [Gd₂Cu₂]_n の Ortep 図。H は省いた。Gd---Cu 間の相互作用は、反強磁性的というモデルが図 5 のフィッティングモデル(実線)から妥当だと思われる。つまり、Gd₂ の $S = 14/2$ と Cu₂ の $S = 2/2$ が反強磁性的にカップルしていると考えられる。一般に Gd---Gd 間の相互作用は弱い、Gd-O-N-Cu という分子設計のために Gd 同士のスピンの平行にそろっていると考えられる。

図 5. [Gd₂Cu₂]の $\chi_{mol}T$ vs T プロット(磁場は 500 Oe)。実線は挿入図に基づく計算値。