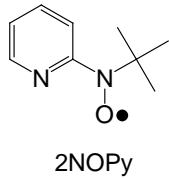


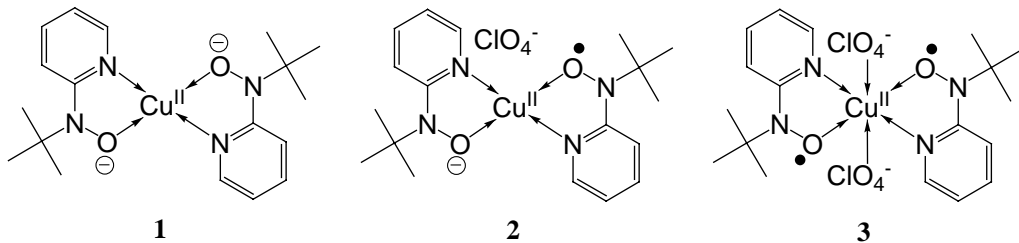
3E14

キレート配位子となる *tert*-ブチル 2-ピリジル ニトロキシドと 遷移金属イオンによる錯体の構造と磁性

(電通大量子物質工) 岡澤厚, 畠田友和, 石田尚行, 野上隆



【序】 分子性磁性体の構築において、安定性・転移温度の問題を改善すべく無機-有機ハイブリッド磁性体の研究が注目されてきている。安定なニトロキシドラジカルは遷移金属イオンに直接配位させることができるために、スピン-d スピン間に強い磁氣的相互作用が見込める¹⁾。今までに、ピリジン環の2位にニトロニルニトロキシドやイミノニトロキシドが置換した配位子は報告されてきている²⁾。しかし私たちの知る限りでは、*t*-ブチル 2-ピリジル ニトロキシド(2NOPy)を用いた錯体は合成されていない。今回、この配位子を用いた新規のキレート錯体を合成し、それぞれ結晶構造解析と磁気測定を行ったので報告する。



【実験】 これまでに、2NOPy は安定に単離できないとされていたが、私たちが銅(II)イオンにキレートさせることで初めて安定に単離することに成功した。電荷の異なる配位子の組み合わせによる3種類の銅(II)錯体、 $[\text{Cu}^{\text{II}}(2\text{NOPy})_2]$ (1)、 $[\text{Cu}^{\text{II}}(2\text{NOPy})(2\text{NOPy})]\text{ClO}_4$ (2) と $[\text{Cu}^{\text{II}}(2\text{NOPy})_2](\text{ClO}_4)_2$ (3) が得られ、それぞれについてX線結晶構造解析と SQUID による磁気測定を行なった。どの錯体でも配位子が銅(II)イオンに平面的に二座キレートした構造をとっており(図 1)、2 ではさらにダイマーを形成していることがわかった(図 1b)。3 において、Cu1-O1-N2-C1 で定義されるキレート平面とニトロキシド部分のねじれ角が 25.8° であった。

1 は Cu^{II} の常磁性スピンのみを持ち、Curie-Wiess の式から $C = 0.412(1) \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ 、 $\theta = -0.17(3) \text{ K}$ と解析された。2₂の磁気測定の結果を図 2 に示す。この化合物はダイマー構造を有しているため、スピン交換ハミルトニアン $H = -2J(S_1 \cdot S_2 + S_3 \cdot S_4) - 2J_2 \cdot S_2 \cdot S_3$ とした4スピン系モデルで解析した。その結果から分子内ラジカル-銅イオン間の相互作用は $2J_1/k = -21.3(2) \text{ K}$ となり、オキソ架橋した銅イオン間の相互作用は $2J_2/k = +81(10) \text{ K}$ 、 $g = 2.067(6)$ となった。3 の磁化率についての結果を

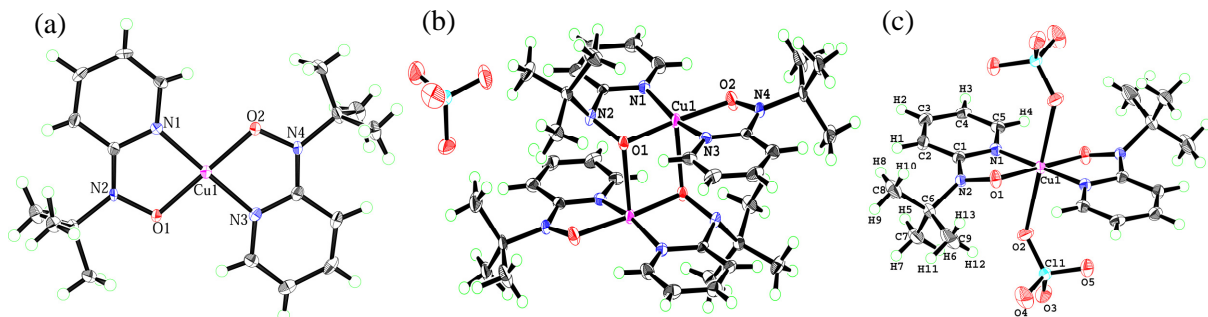


図 1. ortep 図。(a) 1。(b) 2 のダイマー構造。(一分子の ClO_4 が省略されている。) (c) 3。

図3に示す。高温部ですでに温度の減少に伴う $\chi_m T$ の減少が見られることから、分子内のラジカル-金属イオン間では反強磁性的に相互作用していることがわかった。さらに、極低温部のグラフに急な立ち上がりが見られることから、分子間強磁性的相互作用が示された。分子 3 の構造をラジカル-金属イオン-ラジカルの直線系 $H = -2J(S_1 \cdot S_2 + S_2 \cdot S_3)$ とみなしたフィッティングから、 $g = 2.064(2)$ 、分子内相互作用 $2J/k = -273(1)$ K、ワイス定数 $\theta = +1.88(2)$ K と見積もることができた。ただし、分子間相互作用をワイスの分子場に対応させた。

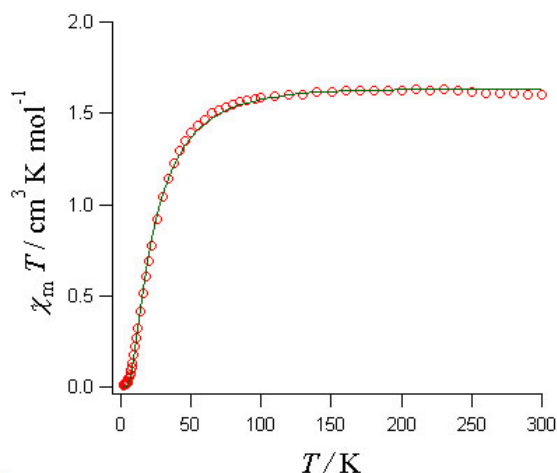


図2. 2₂の5000 Oeにおける磁化率の温度変化(点)とフィッティング曲線(実線)。

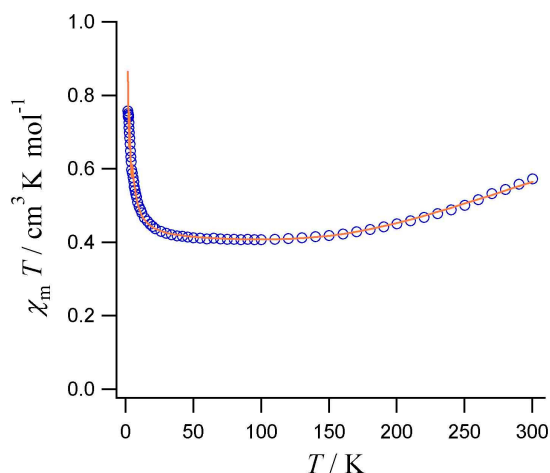


図3. 3の5000 Oeにおける磁化率の温度変化(点)とフィッティング曲線(実線)。

【結果と考察】2NOPy ラジカルキレート配位子を用いた3種の新規錯体を合成して、構造を明らかにした。ダイマー₂のような反平行平面構造をもつ錯体では、オキソ架橋した銅イオン間に強磁性的カップリングが見られることが多い。このことから、₂のフィッティングから得られた値は強く支持される。₃の分子構造からラジカルのスピンと銅(II)イオンのdスピン同士の軌道が重なりを持たないこと(図4a)が予想されたが、分子内反強磁性的相互作用がみられる結果となった。これはニトロキシドラジカルとキレート平面の間にねじれがあるため、図4bのように磁性軌道の重なりがいくらか生じた結果だと思われる。しかし、キレート平面とニトロキシドラジカルのねじれがほとんど無いにもかかわらず、₂のラジカルと銅イオンでは反強磁性的に相互作用していた。これは銅(II)イオンが四角錐配位していることで、磁性軌道が配位子平面からゆがみ、そのために重なりが生じるためではないかと考えられる。磁性の発現機構に対して詳細な知見を得るために、各種の遷移金属イオンに換えた錯体や、アニオンを変化させた錯体の合成を進めている。

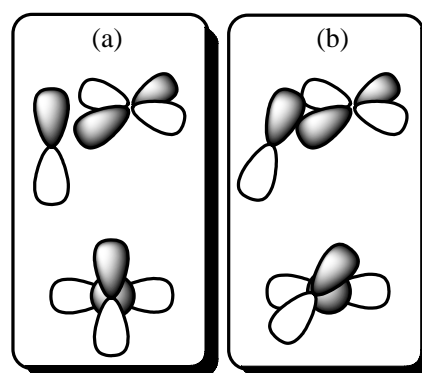


図4. ラジカル-金属イオン間の磁性軌道の重なり。(a) 強磁性的カップリングの機構。(b) 反強磁性的カップリングの機構。

- 1) Caneschi, A.; Gatteschi, D.; Sessoli, R. *Acc. Chem. Res.* **1989**, 22, 392-398.
- 2) Luneau, D.; Risoan, G.; Rey, P.; Grand, A.; Caneschi, A.; Gatteschi, D.; Laugier, J. *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 5616.