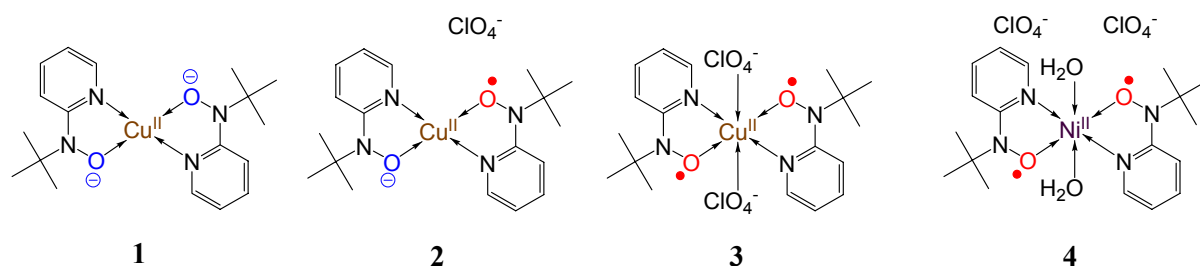


キレート配位するラジカルと遷移金属イオンとの強磁性的カップリング

(電通大量子物質工) ○岡澤 厚, 畠田友和, 石田尚行, 野上 隆

【序】 遷移金属イオンにキレートするラジカル配位子を用いた錯体は、分子性磁性体の自己集合的な設計が容易にできる。ラジカル(π スピン)と σ 対称性の磁性軌道($d\sigma$ スピン)のみを持つ遷移金属イオンとの組合せは、磁氣的相互作用を分子の構造から制御するのに適している。例えば、ラジカルが銅(II)イオンまたはニッケル(II)イオンに平面的にキレートすれば、幾何学的な磁性軌道の直交性から $\pi-d\sigma$ スピンが強磁性的にカップルすると期待される。このようなラジカルキレート錯体は、ピリジン環の2位にニトロニルニトロシド¹⁾、イミノニトロキシド²⁾、フェルダジル³⁾、ジチアジアゾリル⁴⁾の置換した配位子を用いたものが報告されているが、*t*-ブチル ニトロキシド置換体(2NOPy)は最近まで知られていなかった。しかし、我々の研究室で2NOPyを用いた銅(II)錯体**1-3**を合成に成功し、これらの構造と磁性について報告してきた⁵⁾。今回、銅(II)イオンと同じ $d\sigma$ スピンのみを持つニッケル(II)イオンによる、同様の骨格を有するラジカルキレート型錯体が得られたので構造と磁性について報告する。



【実験】 2NOHPy を合成し、酸化銀(I)を用いてラジカル化することで2NOPyとし、単離せずに溶液のまま $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ または $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ と混ぜ合わせることで、それぞれ黒色ブロック状結晶**3**と赤褐色柱状結晶**4**を得た。**4**は、アセトニトリル/エーテルから再結晶化することで、X線結晶構造解析が可能な単結晶が得られた。**3**、**4**ともに、八面体配位した遷移金属(II)イオンのエクソリアル位に二つの2NOPyが挟むようにキレートしている。どちらの錯体でも、金属イオンが対称心となっている。しかし、アキシャル位を埋める配位子に違いが見られた。**3**の錯体では過塩素酸イオンが位置しているが、**4**では水分子が埋めていて八面体型高スピン Ni^{II} と予想できる。

3は近接する分子間において、配位子のピリジン環上でvan der Waals半径を割り込む π 電子の接触が見られた。これにより、*a+b*軸に沿った $\pi-\pi$ スタックによる一次元鎖を形成していた。 Cu1-O1-N1-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は、**3**が 25.8° と非常に大きいものに対して、**4**が 3.7° とほぼ平面的であった。

SQUID装置を用いて外部磁場5000Oeの下、1.8–300 Kの直流磁化率を測定した。磁化率の温度変化を図1に示す。**3**、**4**どちらの錯体もスピン交換ハミルトニアン $H = -2J(S_1 \cdot S_2 + S_2 \cdot S_3)$ で表される直線型モデルで解析した。その結果(表1)、**3**はラジカル–銅(II)イオン間では $J/k_B = -276(2)$ Kと反強磁性的に相互作用し、ワイスの分子場を適用した分子間相互作用は $\theta = +1.72(3)$ Kとなった。

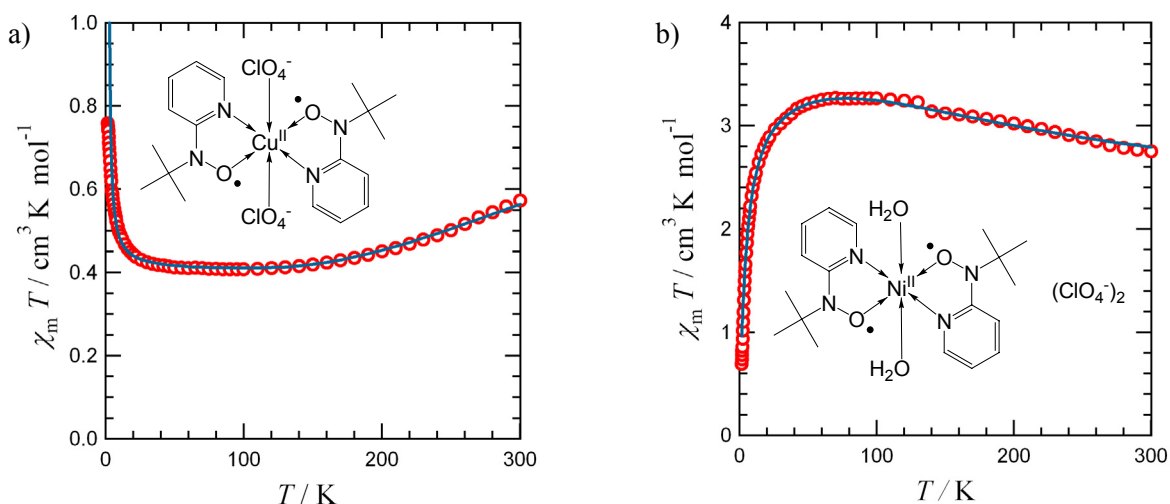


図 1. 3 (a)および 4 (b)の磁化率と温度の積の温度変化のグラフ。○: 実測値、実線: フィッティング曲線。

一方、4 ではすでに室温から $\chi_m T$ は常磁性極限値の $1.8 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ を大きく上回っており、高温部で温度の減少に伴う $\chi_m T$ の増加が見られたことから、 π -d スピン間には非常に強く強磁性的にカップルしていることが分かった。フィッティングの結果から、この相互作用の大きさは $J/k_B = +118(2) \text{ K}$ と見積もれた。50 K 以下の $\chi_m T$ の減少は、分子間によるものと思われる ($\theta = -4.83(6) \text{ K}$)。

表 1. 3 および 4 のフィッティング結果と、キレート平面とニトロキッド部分のねじれ (Cu1-O1-N1-C1)。

M	g	Jk_B^{-1}/K	θ/K	Torsion angle/deg
Cu ^{II}	2.072(3)	-276(2)	+1.72(3)	25.8
Ni ^{II}	2.175(3)	+118(2)	-4.83(6)	3.7

【考察】 3 と 4 では分子内の π -d 相互作用について、前者は反強磁性的、後者は強磁性的と異なる結果を示した。これはラジカルの磁性軌道と、遷移金属イオンの磁性軌道との幾何学的なねじれから議論できる。3 では、キレート平面とニトロキッド部分のねじれが非常に大きい(表1)。そのため、ニトロキッド部分上で垂直に立つラジカルの π^* 軌道と、金属イオンのキレート平面に伸びる d σ 軌道との重なりが生じた結果、分子内でスピンの反強磁性的にカップルしたと考えられる。しかし、4 ではこのねじれがほとんどなく、ニトロキッド部分とキレート部分が非常に平面性の高い構造をとっている。以上のことから、目的通り配位子のラジカルとニッケル(II)イオン間で強磁性的にカップルさせることができた。

参考文献

- 1) K. Fegy, N. Sanz, D. Luneau, E. Belorizky, P. Rey, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 4518.
- 2) D. Luneau, P. Rey, J. Laugier, P. Fries, A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Sessoli, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 1245.
- 3) R. G. Hicks, M. T. Lemaire, L. K. Thompson, T. M. Barclay, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 8077.
- 4) N. G. R. Hearn, K. E. Preuss, J. F. Richardson, S. Bin-Salamon, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 9942.
- 5) 岡澤厚、寫田友和、石田尚行、野上隆、分子構造総合討論会、3E14、東京、2005年9月。