

## 常磁性サイクラムと遷移金属イオンの強磁性的カップリング

(電通大量子物質) ○五十嵐一貴, 石田尚行, 野上 隆

## 【序】

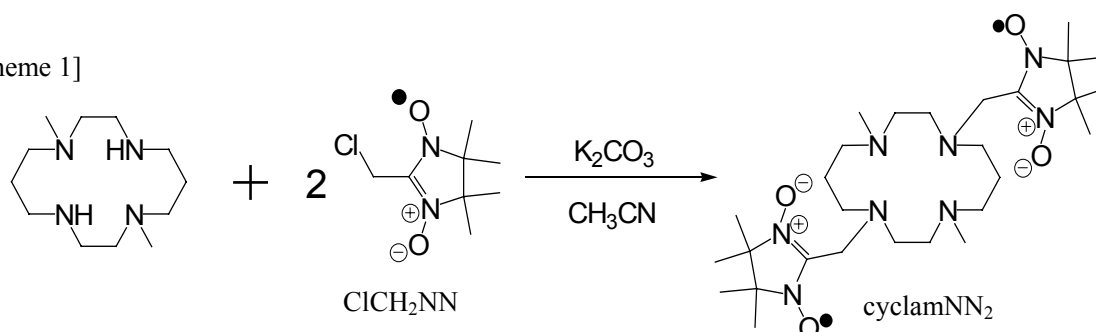
分子性磁性材料開発において強磁性的相互作用を目指した分子設計は重要となっている。その際に、磁性軌道の直交性の利用が有効であり、設計の指針となっている。我々は軌道の直交性を主とした分子設計を行い、合成と磁性について研究した。

遷移金属イオンに対して平面四配位できる cyclam 類とニトロニルニトロキシドラジカル(NN)を用いて、遷移金属イオンとラジカルの磁性軌道が直交する分子を検討した。

## 【合成】

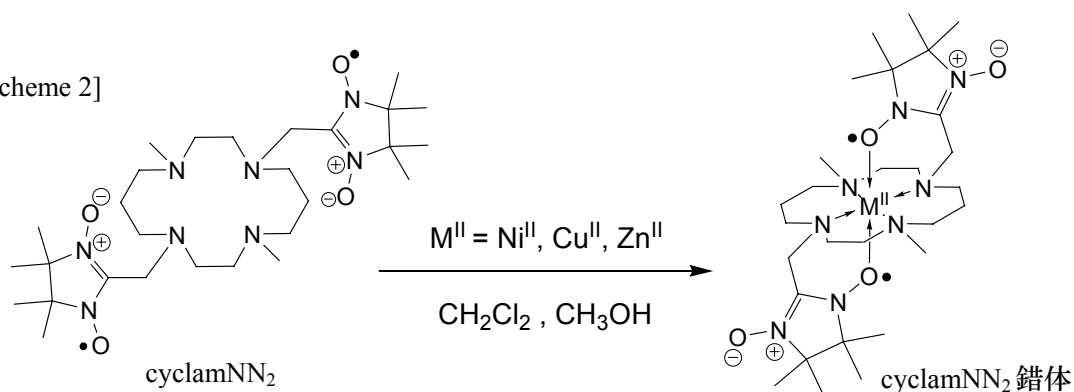
我々は磁性軌道を直交させるための配位子として cyclamNN<sub>2</sub> を提案した。二つの窒素がメチル化された cyclam(1,8-dimethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane)に対して K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> の塩基性条件下でクロロメチルニトロニルニトロキシド(ClCH<sub>2</sub>NN)を反応させ目的物である cyclamNN<sub>2</sub> を合成した (scheme 1)。

[scheme 1]



この cyclamNN<sub>2</sub> に対してそれぞれの遷移金属イオン Ni(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, Cu(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, Zn(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> を加え錯形成を行った。その際に目的とする錯体の構造は、cyclam 環内の四個の窒素原子が遷移金属イオンのエカトリアルに配位し、残りのアキシシャル部位にラジカルが配位した構造である (scheme 2)。これによりラジカル軌道と遷移金属イオンの dσ 軌道が直交し得る。Ni<sup>2+</sup> および Zn<sup>2+</sup> の場合は即座に赤色粉末が、Cu<sup>2+</sup> の場合には溶液を濃縮することで濃紫色粉末が得られた。元素分析によりいずれの金属イオンの場合でも配位子と金属が 1:1 の組成であることが分かり、目的の構造をとっている可能性が高い。

[scheme 2]



## 【磁性】

得られた cyclamNN<sub>2</sub> 錯体について磁化率の温度変化を測定した。[Cu<sup>II</sup>cyclamNN<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 錯体については 100K 付近以下から  $\chi T$  値が上昇し 16 K で最大値 1.246 cm<sup>3</sup> K mol<sup>-1</sup> を示した (Figure 1)。  $\chi T$  の実測値を R<sup>•</sup>-Cu-R<sup>•</sup> の直線型モデル ( $H = -2J(S_1 \cdot S_2 + S_2 \cdot S_3)$ ) でフィッティングしたところ、 $g = 1.95(1)$ 、分子内相互作用  $J/k = 13.9(7)$  K、Weiss 定数  $\theta = -3.3(2)$  K と見積もることができた。ただし、分子間相互作用を Weiss の分子場に対応させた ( $g$  値が小さいのは純度の問題と思われる)。

R<sup>•</sup>-Cu-R<sup>•</sup> の直線型モデルでフィットできたことから目的構造をとっていることがより有力である。よって Cu の磁性軌道 ( $d_{x^2-y^2}$ ) とラジカルの  $\pi^*$  が直交し強磁性的相互作用をもたらすことが出来た。また、 $\pi^*$  が NN の五員環面の垂直方向に広がっているため、NN の五員環面と Cu のエカトリアル面とが成す角度が 90° であることも  $d_{x^2-y^2}$  と  $\pi^*$  が重なりを持たないための重要な要因であると考えられる (Figure 2)。

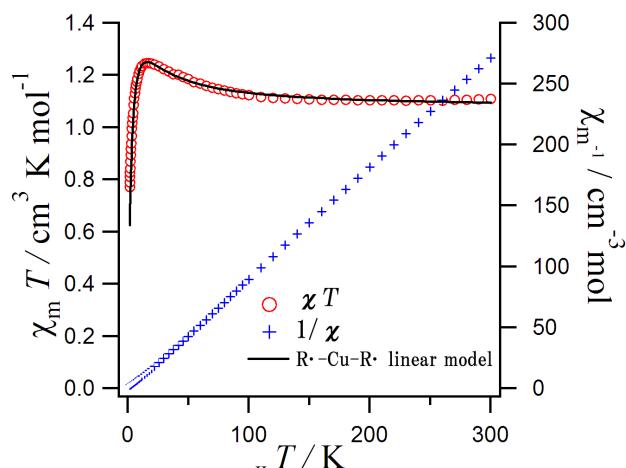


Figure 1. [Cu<sup>II</sup>cyclamNN<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> の  $\chi T$ - $T$  および  $1/\chi$ - $T$  プロット

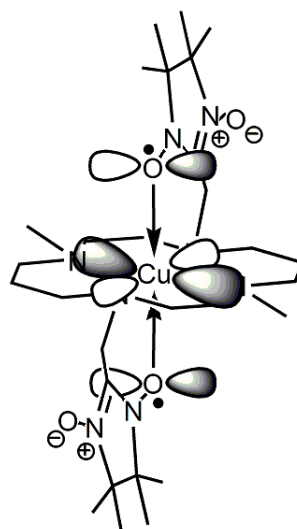


Figure 2. Cu 錯体の磁性軌道

[Ni<sup>II</sup>cyclamNN<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 錯体については 60 K 付近以下から  $\chi T$  値の急激な上昇が見られた (Figure 3)。Curie-Weiss 式により Curie 定数が 1.16 cm<sup>3</sup> K mol<sup>-1</sup> ( $g_{Ni} = 2.2$ ) となり Ni<sup>2+</sup> のみの値となった (Weiss 定数は  $\theta = +11.5$  K)。ラジカル二つ分の値が現れていないことから、推定構造 (Figure 2 の Ni 誘導体) とは異なる構造になっているかもしれない。NN 部分をエステルに置き換え、磁性源が Ni<sup>2+</sup> のみの錯体も合成したが  $\chi T$ - $T$  プロットは [Ni<sup>II</sup>cyclamNN<sub>2</sub>] 錯体と酷似していた。

[Zn<sup>II</sup>cyclamNN<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 錯体については 10~300K まで  $\chi T$  値は変化せず磁氣的相互作用は無かった。しかし、ラジカル二つ分の磁性 (Curie 定数 0.75 cm<sup>3</sup> K mol<sup>-1</sup>) が得られているので、Ni 錯体で懸念されるラジカルの分解は無いと言える。

現在、 $\chi T$  値上昇の機構を解明するため結晶構造解析を試みている。

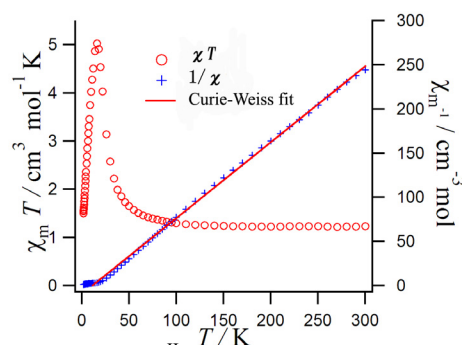


Figure 3. [Ni<sup>II</sup>cyclamNN<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> の  $\chi T$ - $T$  および  $1/\chi$ - $T$  プロット