

3P015 イミダゾールやピラゾール誘導体を配位子とした

ヘテロスピンの分子性磁性体の構築

(電通大量子物質) ○根津将・石田尚行・野上隆

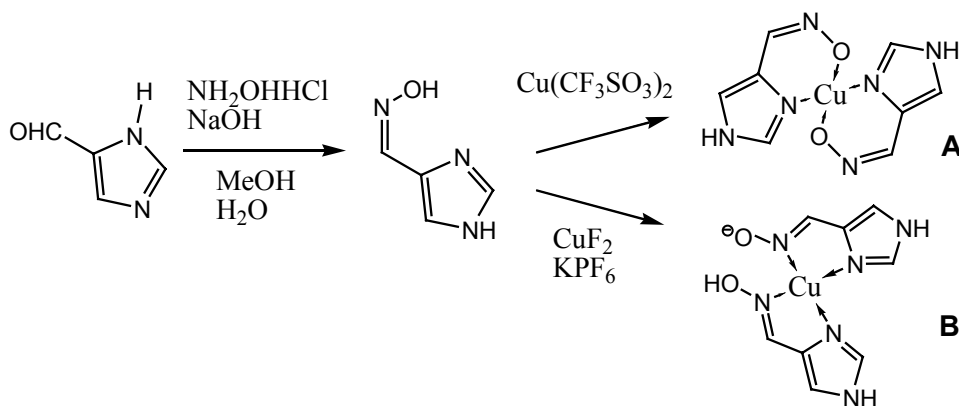
【序】大きなスピン基底状態を有し磁気異方性の強い多核錯体は、単分子で磁石としての性質を示す可能性があるということで注目されている。近年、このスピン源として巨大な全角運動量を有する希土類金属イオンを用いた化合物群の研究が行われてきている。これまでの研究で得られた単分子磁石のほとんどは、多くの遷移金属イオンを含む。これらは自動集積により容易に得られるものの、思い通りの骨格や金属イオンの配置を得たいといった合成制御が難しい。当研究室では 3d-4f 系磁性体の配位子として oximate 架橋 (Ln-O-N-M) を用いて合理的に合成できる分子磁性体の研究を行ってきた。本研究では 4-imidazolecarboxaldoxime を用いて環の N と oxime の N で選択的に 3d 金属にキレートさせ、oxime の O で 4f 金属に配位させる構造の構築を目指した。それにより 3d-4f ヘテロ金属系で比較的単純な複核か直線三核の単分子磁石を開発できる可能性がある。

【実験】

・配位子の合成

常法に従い 4-imidazolecarboxaldehyde から aldoxime を合成した。単離できたものは *cis* 体であった。そのまま錯形成させると構造 **A** が得られ、これは 4f 金属に配位させることが困難である。そこで熱異性化と同時に錯形成を行った。CuF₂ と KPF₆ を用いて錯形成を行い未配位の O⁻ を有する構造 **B** を得た。

B の構造は結晶構造解析により明らかにされた(Fig.1)。酸素原子に関して *syn* 配置が優先したのは水素結合によるものと考えられる。X 線結晶構造解析から水素原子を特定でき、酸素原子間に水素原子一つが存在していることがわかった。



・金属錯体の合成

さらに配位子となりえる錯体 **B** を MeOH に溶かし、DBU で塩基処理を行った。Ln(hfac)₃ (Ln=Gd,Dy) を MeOH に溶かし、この配位子と混ぜたところ粉末が析出した。

【結果と考察】

合成された 3d - 4f 系錯体と考えられる化合物は元素分析で同定したところ Cu、Ln をそれぞれ一つ含む複核のものができていることを示唆した。推定構造(Fig.2)は配位子の imidazole 環の NH の H が抜け、Ln(hfac)₂ となっていると考えられる。この粉末試料を用いて SUQID により磁化率の温度変化を測定した。測定の結果(Fig.3, Fig.4)、300 K の $\chi_m T$ 値は 8.87 cm³ K mol⁻¹であった。Gd、Cu が 1 対 1 の高温極限の計算値が 8.25 cm³ K mol⁻¹であるので、測定結果は推定組成と矛盾ない。

また Dy 錯体の方も同様に、300 K の $\chi_m T$ 値は 14.95 cm³ K mol⁻¹であった。Dy、Cu が 1 対 1 の高温極限の計算値が 14.37 cm³ K mol⁻¹であるので Fig.2 の推定組成と合う。

どちらの錯体においても、 χT - T プロットの結果は χT 値は低温になるに従い減少した。このことから弱い反強磁性相互作用の存在が示唆される。希土類金属は f 軌道に磁性スピンを持つため高スピン錯体に向いているが、f 軌道が内殻に存在しているため磁氣的相互作用が弱くなる。その解決策として磁性軌道が露出している 3d 遷移金属イオンを用いることは重要である。しかしながら本研究では相互作用の比較的弱い 3d-4f 錯体が得られた。

また本研究の発展として π -3d-4f 錯体の相互作用を探る研究も行った。既報の強磁性相互作用がみられたラジカル(π スピン)-3d 金属イオン錯体を用い、4f 金属イオンとの錯形成を試みた。反応の過程でラジカル配位子と 3d 金属イオンが解離することがわかった。

今後は 3d-4f 錯体の構造を明らかにするとともにピラゾールやイミダゾールの置換位置の異なる異性体を用いるなどして、強磁性相互作用を示す錯体を合成探索する。

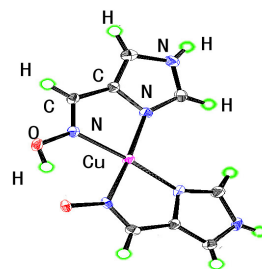


Fig.1 Cu^{II}(H₄-Imao⁻)(H₂₄-Imao) の ortep 図

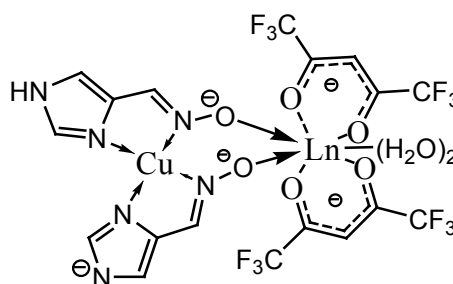


Fig.2 推定構造

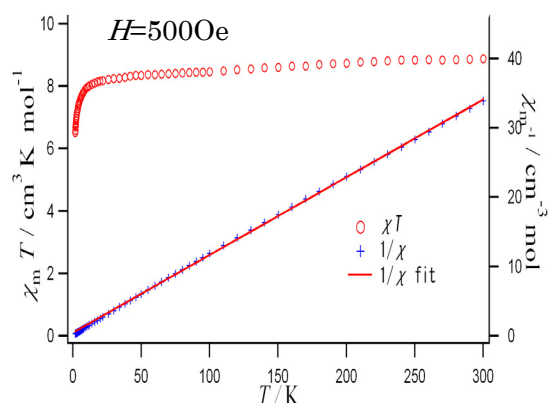


Fig.3 Gd 錯体の χT - T 及び $1/\chi$ プロット

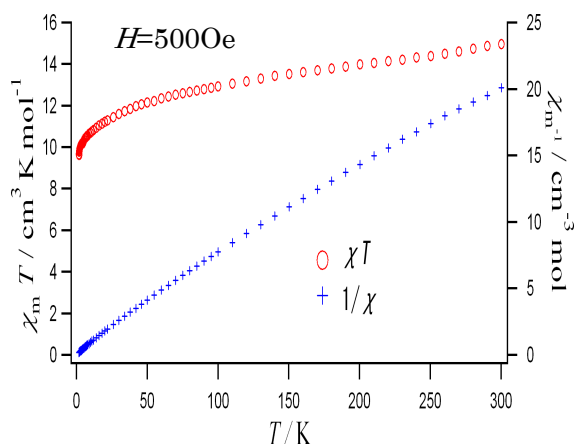


Fig.4 Dy 錯体の χT - T 及び $1/\chi$ プロット