

【はじめに】 Cl を配位子とする銅-トリアゾール錯体  $\text{CuCl}(\text{trz})_2(\text{H}_2\text{O})$  ( $\text{trz}=1,2,4\text{-triazole}$ ) **1** は  $\theta\sim 295\text{K}$ 、 $\mu_{\text{eff}}=1.22\mu_{\text{B}}$  ( $T=300\text{K}$ ) と大きな反強磁性相互作用を示す  $S=1/2$  錯体であることがすでに報告されており、EPR 信号が見えない等の興味深い性質を持つことが知られている。更に我々がこれまでに行ってきた示差熱測定、磁気測定等によって錯体中に 2 種類の環境の異なる水が存在することや少なくとも 2K までは磁気相転移を起こさないなどの磁気構造、結晶構造の特性を調べてきた。特にワイス温度の大きな反強磁性相互作用に加えて、極低温まで相転移が見られないことは、この錯体がスピン揺らぎを持ちスピン間にフラストレーションが働くような量子スピン系である可能性を表している。

より詳しい議論のためには結晶構造が必要となる。しかしこれまでこの錯体の結晶構造が未知であることが課題であった。我々は今回初めて X 線結晶構造解析が可能な単結晶を得ることが出来、結晶構造情報を得た。また得られた結晶構造に基づいて以前測定した磁化率を解析することを試みた。さらに固体高分解能 NMR、誘電測定等を行うことにより磁氣的構造や結晶中の水の働きの解明を試みた。また Cl の代わりに他の配位子を用いた幾つかの類似銅-トリアゾール錯体について磁気測定を行って、一連の銅-トリアゾール錯体の物性の比較検討も行った。

【実験】 1,2,4-トリアゾールと塩化銅 2 水和物を用いて、 $\text{pH}\sim 2.1$  に調整した水溶液の中で拡散法により Cl を配位子とした銅-トリアゾール錯体の単結晶作成を試みた。育成にはひと月程の時間を要した。得られた結晶を  $-140^\circ\text{C}$  で X 線結晶構造解析を行って結晶構造を明らかにした。AC、DC 磁化率の温度依存性を測定することにより磁性を調べた。複素誘電率の周波数依存性と温度依存性を測定することにより誘電応答を調べた。固体高分解能 NMR は  $^1\text{H}$ 、 $^2\text{H}$ 、 $^{13}\text{C}$ -マジック角回転 NMR を用いた。1 と類似の銅-トリアゾール錯体として Cl の代わりに  $\text{Br}$ 、 $\text{SO}_4$ 、 $\text{ClO}_4$ 、 $\text{BF}_4$  を含むものについて合成を試みた。これらの結晶構造は未知である。これらについては DC 磁化率の温度依存性を調べた。

【結果】 拡散法によって 0.3mm 角ほどの青色単結晶を得ることが出来た。これについて結晶構造解析を行った結果、これまで報告されていた組成  $\text{CuCl}(\text{trz})_2\text{H}_2\text{O}$  は正しくなく、実際は中心に O 原子を持ちトリアゾールを介した等価な銅三核 ( $\text{Cu}_3(\text{trz})_3\text{O}$  系) が 1 つのユニットとなり、三次元的ネットワークを形成した構造をしていることがわかった (図 1)。この骨格を持つ 3 核銅錯体は過去に幾つかの報告があり、共通して強い反強磁性相互作用を持つので、 $\theta\sim 295\text{K}$  である今回の錯体もこれらの例に類似しているといえる。2K までは磁気相転移が存在しないことを考えるとこの錯体は 3 核スピンのフラストレーションの存在が期待される。1 つのユニット内の銅イオンはトリアゾールの N-N 架橋と 3 つの銅の中心にある O 原子による架橋の 2 種類を介して相互作用をしている。O 原子については今のところ  $\text{O}^{2-}$  な

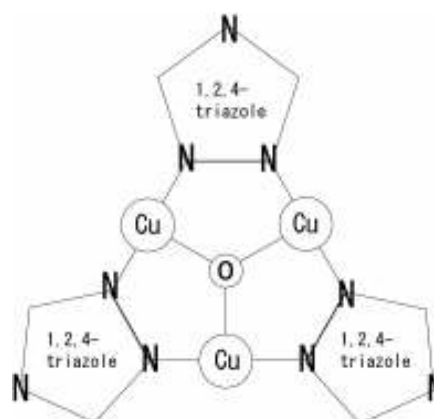


図 1  $\text{Cu}_3(\text{trz})_3\text{O}$  系の骨格構造

のか、あるいは OH, H<sub>2</sub>O の状態で配位しているのかは明らかではない。Cl の配位状況も含めて、現在この錯体の正しい組成式や空間群、詳細な結晶構造の解析を進めている。

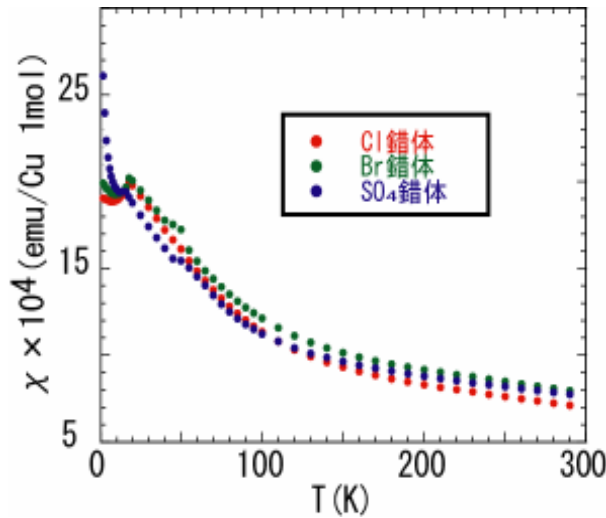


図2 銅-トリアゾール錯体の磁化率

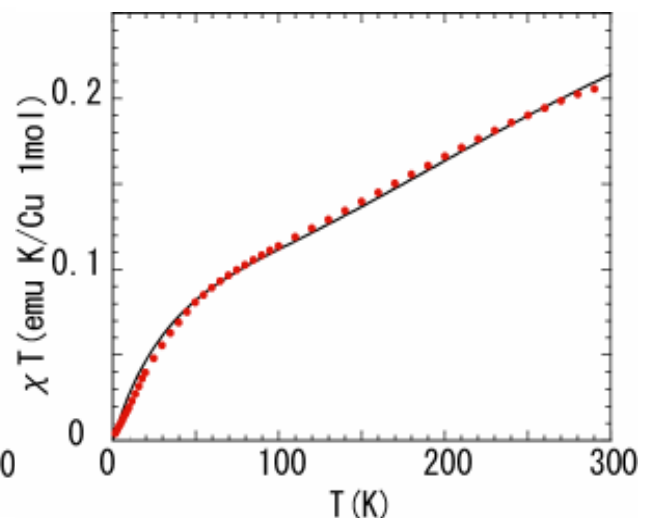


図3 Cl配位錯体の  $\chi T$  の温度依存性

次に配位子の違いによる磁気特性の相違を見るために Cl の替わりのイオン (Br, SO<sub>4</sub>) を用いた類似銅-トリアゾール錯体の磁化率を測定した (図 2)。いずれも  $\theta \sim$  数百 K の大きなワイス温度を持つ。また 20 K 以下に共通して異常が見られる。特に SO<sub>4</sub> を含む錯体では異常の見られる温度がほかの 2 つと比べ数 K 低温にシフトしており、更に低温にも相違が見られる。ただし全体としての挙動はそれほど大きな相違はないといえる。現在、分子内、分子間の交換相互作用を求めるために三核銅モデルを用いてフィットを試みている。図 3 は Cl を含む銅-トリアゾール錯体の  $\chi T$  の温度依存性を表している。フィットについては分子間相互作用を適切に見積もれておらず改善の余地があるが、今回扱っている一連の錯体の全てで、分子内相互作用についてはこれまで報告されている大きさにおおよそ対応していることを確認した。Cu<sub>3</sub>(trz)<sub>3</sub>O 系は陰イオンの違いによる磁氣的相互作用の大きさの変化があまり見られないことが知られているので、Cl 錯体以外の錯体も、Cu<sub>3</sub>(trz)<sub>3</sub>O の構造を持っていることが予想される。このことは X 線回折パターンがこれらの錯体で全て類似した結果をとったこととも一致する。

更に構造に関する情報を得るために分子中の水の配位の様子を調べた。示差熱分析から、抜けやすい水と強く配位し、錯体の中で重要な位置を占めている水の 2 種類があることが分かっている。誘電率の温度依存性を見ると高温側に水分子の動きによると思われるピークが見られる。この誘電損失は周波数が小さくなるにつれて極大が低温にシフトすることから、これは結晶中の水分子が低温になるにつれて動きが遅くなる様子を表していると考えられる。水分子の運動の活性化エネルギーは 51.3 kJ/mol と見積られた。

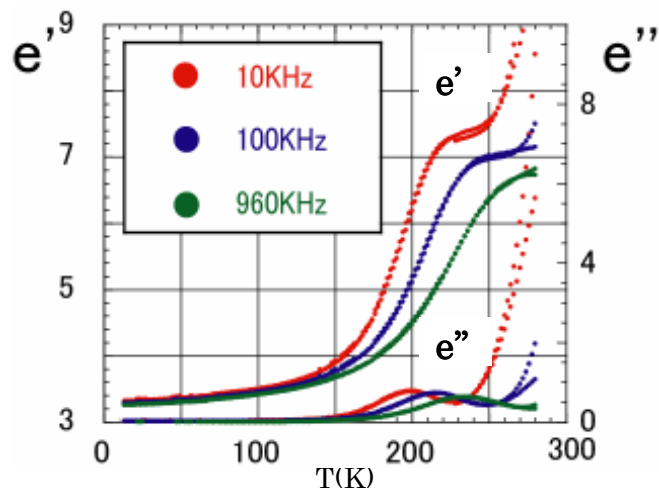


図4 誘電率の温度依存性