

ヒドロキシナフトアルデヒドを含む
Schiff 塩基ニトリドクロム(V) 自己組織体の磁気的性質
(慶應大理工) 山田真史, 前田千尋, 吉岡直樹

Self-Assemblies of Nitridochromium(V) Complexes with Schiff Base Ligand Carrying
Hydroxynaphthaldehyde and their Intermolecular Magnetic Interactions

(Keio Univ.) Masashi Yamada, Chihiro Maeda, Naoki Yoshioka

【緒言】

分子磁性体を合理的に構築するためには、スピン整列を伴った多量体形成ユニットの探索は重要である。当研究室では、オキソバナジウム(IV)やニトリドクロム(V)など遷移金属イオンが典型元素と多重結合したユニットを含む錯体の多量体形成とスピン整列挙動について議論している。

4座 Schiff 塩基配位子である Salpn のニトリドクロム(V)錯体 **1** (Scheme 1) ではアキシアル配位により多量体を形成し、磁気的には分子間に強磁性的な相互作用が観測される [1,2], (Fig. 1)。今回は、Salpn の環拡張をした配位子をもつ新規な **2, 3** を合成し (Scheme 1)、それらの磁気特性について議論する。

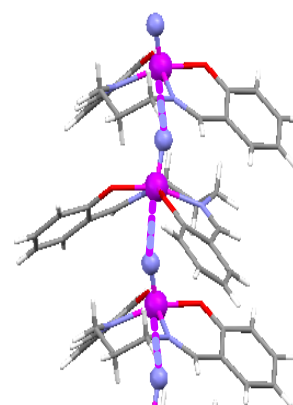
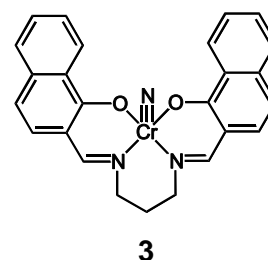
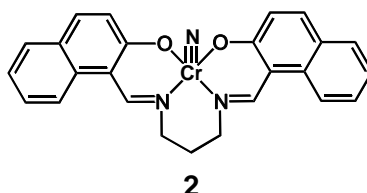
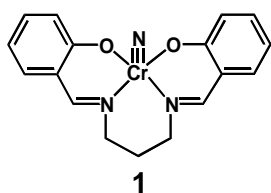


Fig. 1 Crystal structure of **1**.



Scheme 1

【結果及び考察】

溶液 ESR 測定では、 ^{53}Cr による超微細分裂に加え等価な三つの窒素原子に基づく超々微細分裂が双方の錯体で観測された (Fig. 2)。窒素由来の超々微細結合定数の値は、**2** では $a(\text{N}) = 2.45 \text{ G}$ であり、**3** では $a(\text{N}) = 2.60 \text{ G}$ であった。これより、**2** より **3** の方が大きな分極スピン密度を有していることが確認された。

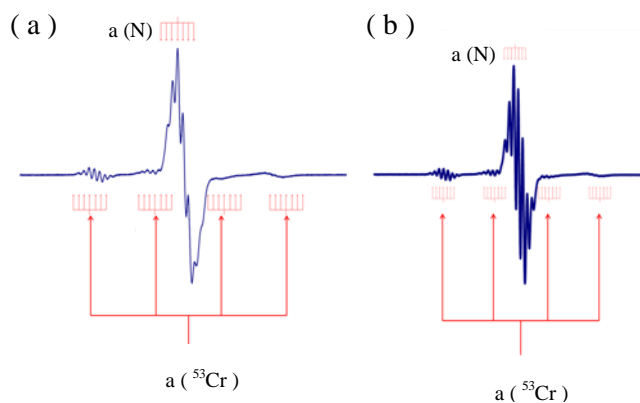


Fig. 2 ESR spectra of **2** (a) and **3** (b)

in toluene at room temperature.

5 配位単核構造のニトリドクロム(V)錯体では、通常 $\text{Cr}\equiv\text{N}$ の伸縮振動は 1010 cm^{-1} 付近に観測される。一方、6 配位構造の錯体では、これが低波数シフトすることが知られている。IR スペクトルより、**2**, **3** の $\text{Cr}\equiv\text{N}$ の伸縮振動は、それぞれ 980 cm^{-1} , 991 cm^{-1} に観測された。よって、**2**, **3** 共に多量体構造を構築していることが示唆された。

SQUID 磁化率測定によってモル磁化率の温度依存性を測定したところ、**2**, **3** は Curie-Weiss 則に従い、それぞれの Weiss 温度は $\theta = 2.6\text{ K}$, $\theta = 0.91\text{ K}$, と算出された (Fig. 3)。Weiss 温度が正となったことは、分子間に強磁性的な相互作用が働いていることが示唆された。また、 $\chi_m T$ 値の温度依存性は、一次元強磁性鎖モデルを用いてフィッティングを行い、分子間の強磁性的相互作用の強さはそれぞれ $J/k_B = 7.0\text{ K}$, $J/k_B = 4.3\text{ K}$ と算出された。

分極スピン密度の大きな窒素がアキシアル配位し、分子間に強磁性的な相互作用が実現したと考察した。詳細については当日報告する。

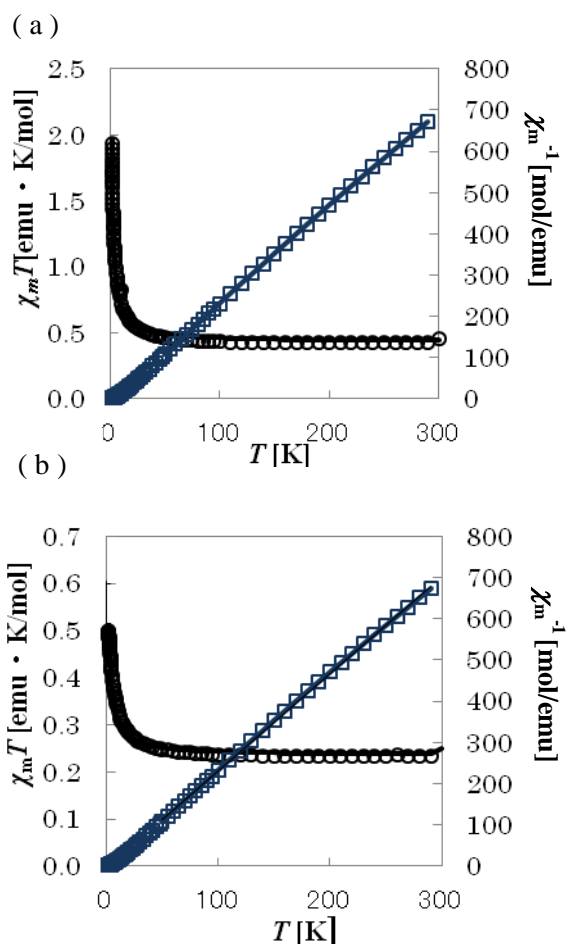


Fig. 3 Temperature dependence of $\chi_m T$ (\circ) and χ_m^{-1} (\square) for **2** (a) and **3** (b).

[1] M. Tsuchimoto, N. Yoshioka, and S. Ohba, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1045.

[2] N. Matsuoka, N. Yoshioka, *Chem. Phys.Lett.*, **523**, 65 (2012).