

三角形 $[\text{Ni}_3(\text{tmen})_3(\mu_3\text{-X})(\mu_3\text{-Y})(\mu_2\text{-Z})_3]$ 型錯体の

磁気異方性と分子間磁気カップリングの評価

(電通大院先進理工) ○井田由美, 石田尚行

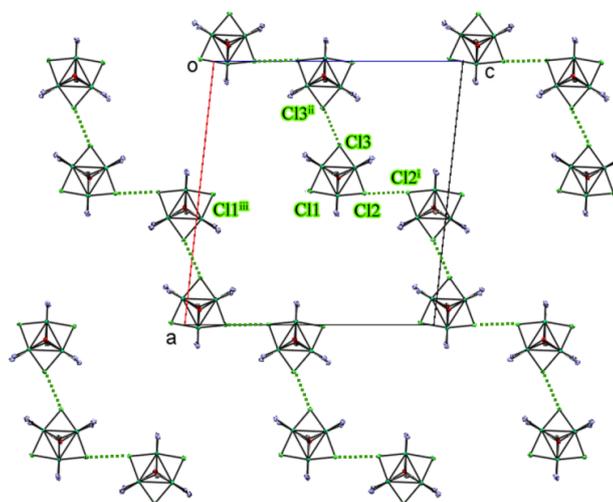
Evaluation of the Magnetic Anisotropy and Intermolecular Coupling of

Triangular Nickel(II) Complex Ions  $[\text{Ni}_3(\text{tmen})_3(\mu_3\text{-X})(\mu_3\text{-Y})(\mu_2\text{-Z})_3]$

(The University of Electro-Communications) ○Yumi Ida, Takayuki Ishida

【序論】 これまでに Ni 三核錯体 $[\text{Ni}_3(\text{tmen})_3(\mu_2\text{-Cl})_3(\mu_3\text{-OMe})(\mu_3\text{-OH})](\text{BPh}_4)\cdot\text{solv.}$  (**1**) の合成と構造解析及び磁気測定を行ってきた。構造解析の結果、分子は Ni 三角平面に対して上下に O 原子をもつ三方両錐型であった。磁化率の温度変化の測定では、温度を下げるにしたがい、基底高スピンに由来する上昇が見られるが、極大を迎えたあと、より低温では低下する。高温部分の解析から、基底  $S=3$  の高スピン分子であることが分かった。分子内相互作用  $J$  は  $2J/k_B = 16.1(5)$  K であった。最低温部分の磁化率の低下は、ゼロ磁場分裂の影響と、分子間反強磁性的カップリングのためである。結晶内の分子のパッキングは、それぞれの Ni 三角分子がほぼ共平面(図 1)であり、一次元的な配列を見せる構造であった。隣接する分子の  $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$  距離は 3.725(1)、3.846(2) Å であり、van der Waals 半径和<sup>1</sup>の 3.5 Å に近い値であったため、分子間での相互作用が働いたと考えられる。これは直曲線の S 字型立ち上がりとして観測され、その反転磁場の評価から、分子間カップリングパラメーター  $j$  を求めることができた。

図 1. **1** の  $ac$  平面の結晶内のパッキング



【結晶構造】 **1** の類似化合物である  $[\text{Ni}_3(\text{tmen})_3(\mu_2\text{-Cl})_3(\mu_3\text{-Cl})(\mu_3\text{-OH})](\text{BPh}_4)\text{-solv.}$  (**2**) を合成した (図 2)。解析の結果、**1** と同じ空間群  $C2/c$  であり、分子のパッキングも **1** とよく似た一次元的な配列をしていた。

【磁気異方性と分子間磁気カップリングの評価】 **1** 及び **2** は、分子同士が分子面を共平面とするように配列し、磁気モーメントはほぼ結晶学的  $b$  軸方向に揃う。このような分子配列のおかげで、単結晶磁化測定から異方性パラメータ  $D_{S=3}$  を見積もることができる。異方性磁界  $H_a$  は **1** については 8.33 T と求められ、 $D_{S=3}/k_B = -2.2$  K と見積もられた<sup>2</sup>。化合物 **2** については、 $H_a$  は 6 T 程度と観測され (図 3)、これから  $D_{S=3}$  値を導くことができる。**2** の  $H_a$  は **1** に比べて小さいため、 $D_{S=3}$  も小さいと考えられる。

分子間相互作用  $j$  については、磁化の S 字型立ち上がりから見積もることができる。基底反強磁性鎖構造から、メタ磁性的に強磁性的鎖構造に転じたと考えられる。実測としては、図 3 の  $b$  軸データまたは粉末データに示されている。そこで、MAGPACK<sup>3</sup> を用いて、磁化と磁化率の温度変化のデータを用いてシミュレーションを行った。分子間カップリング  $j$  を求めたところ、**1** については、 $2j/k_B = -0.30$  K であった。

**2** の磁気異方性と分子間磁気カップリングの評価は当日議論する予定である。

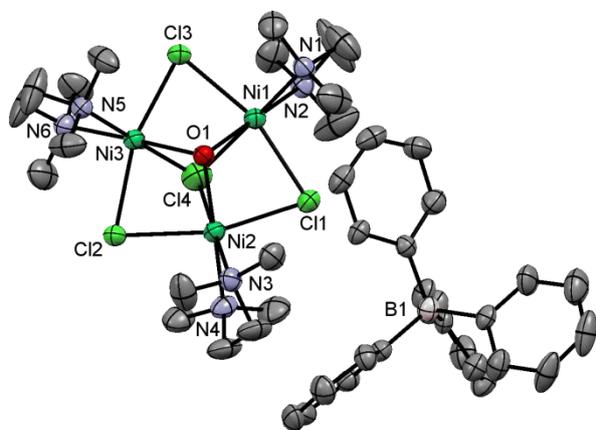


図 2. **2** の結晶構造 (H 原子と溶媒分子は除く)

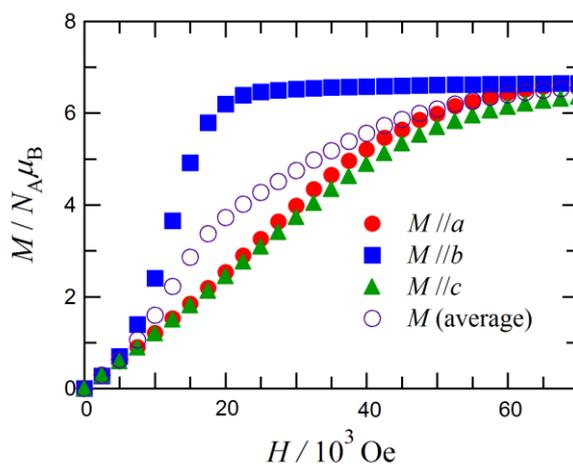


図 3. **2** の単結晶磁化測定 (1.8 K)

#### 【引用文献】

- (1) A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441.
- (2) G. C. Papaefthymiou, *Nano Today* **2009**, *4*, 438.
- (3) J. J. Borrás-Almenar, J. M. Clemente-Juan, Coronado, E.; Tsukerblat, B. *J. Comput. Chem.* **2001**, *22*, 985.