

一次元鎖状構造を持つジチオレン鉄(III) およびニッケル(III)錯体の磁氣的性質

¹千葉大IGPR, ²千葉大院工, ³千葉大院融合, ⁴名大院理
○水津理恵^{1,2}, 花本大智³, 星野勝義², 坂本一之², 阿波賀邦夫⁴

Magnetic Properties of 1D Iron(III) and Nickel(III) Chain Complexes with Dithiolene Ligands

○Rie Suizu^{1,2}, Daichi Hanamoto³, Katsuyoshi Hoshino²,
Kazuyuki Sakamoto², Kunio Awaga⁴

¹ Institute for Global Prominent Research, Chiba University, Japan

² Department of Materials Science, Chiba University, Japan

³ Department of Nanomaterials Science, Chiba University, Japan

⁴ Department of Chemistry, Nagoya University, Japan

【Abstract】 The low dimensional magnet often shows the unique magnetism such as spin Peierls transition and Haldane gap. The new low dimensional magnets $[\text{NEt}_4][\text{M}^{\text{III}}(\text{dmtdap})_2]$ ($\text{M} = \text{Ni}$ (**1**), Fe (**2**)) formed dimers with face-to-face stackings, which are connected by side-by-side electrostatic interaction between the thiadiazole rings in the crystals. However, these complexes show completely different and specific magnetic behavior in spite of the isostructures. The nickel complex **1** is diamagnetic below 100 K arising from the strong dimerization, whereas the iron complex **2** has finite value at low temperature. It is caused by the difference of the spin state and the temperature dependence of the metal-metal distances. The crystal structures at very low temperature will be also discussed.

【序】 低次元磁性体は古くから研究されており、理論的に取り扱いやすいことから、Spin Peierls 転移[1]や Haldane gap 問題[2]などの興味深い物性が提案されている。有機ラジカルや金属錯体は、その分子の異方性に由来する低次元性ゆえに、低次元磁性体を構築しやすく、特異的な物性を示す。今回、配位子末端にチアジアゾール環を持つジチオレン錯体 $[\text{NEt}_4][\text{M}^{\text{III}}(\text{dmtdap})_2]$ ($\text{M} = \text{Ni}$ (**1**), Fe (**2**))は、結晶中において二量体化しており、一次元鎖状構造を形成するが、その磁化率の温度依存性は全く異なる(Fig. 1)。どちらも二量体化モデルではフィティング特異的である。そこでさまざまな温度における結晶構造解析を行い、構造と磁氣的挙動の相関について考察したので報告する。

【実験】 ニッケル錯体 **1** は $[\text{NEt}_4]_2[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{dmtdap})_2]$ を電解酸化することで、鉄錯体 **2** は dmtdap 配位子と $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ との反応によって得られた粉末を再結晶することで、それぞれ黒色針状結晶を得た。これらの結晶を用いて、結晶構造解析と磁化率測定を行った。

【結果と考察】 ニッケル錯体 **1** と鉄錯体 **2** の結晶構

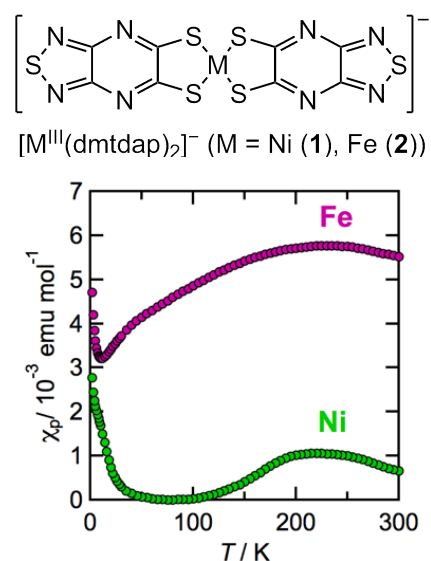


Fig. 1. Temperature dependence of the paramagnetic susceptibility χ_p of **1** and **2**.

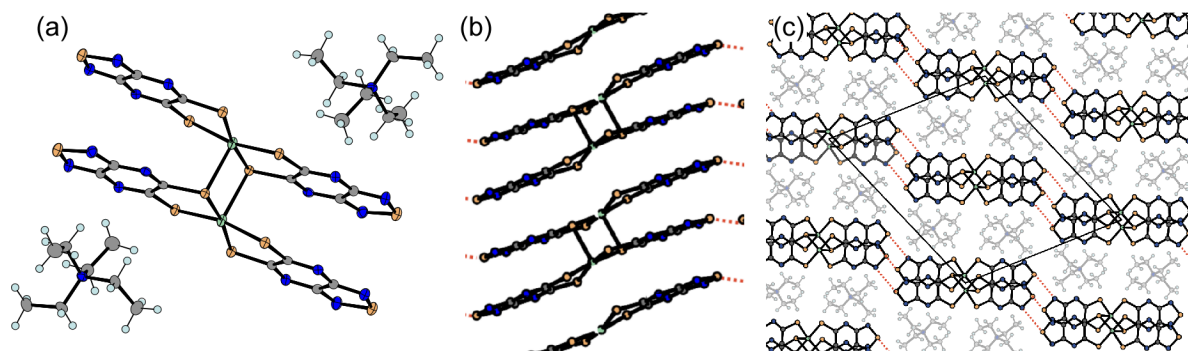


Fig. 2. Crystal structures of **1** at 150 K. (a) dimerized structure, (b) π -stacked dimers parallel to b axis, (c) column packing in the ac plane.

造は互いに同型であり、単斜晶系 $P2_1/n$ に属する。150 K における **1** の結晶構造を Fig. 2 に示す。分子は二量体構造(Fig. 2(a))を形成し、 b 軸方向に積層していた(Fig. 2(b))。

また ac 面内に van der Waals 半径[3]の和 (3.35 Å) よりも短い S...N 距離が存在し、それを介して 3 次元的なネットワークを形成していた(Fig. 2(c))。Fig. 3 に二量体内および二量体間の金属間距離 (d_1 および d_2) の温度依存性を示す。150 K にて二量体積層構造 (d_1 : 3.3 Å, d_2 : 4.2 Å) だったが、高温になるにつれ単純に均一構造に近づいているように見えた (d_1 : 3.7 Å, d_2 : 3.9 Å)。しかし磁化率の温度依存性(Fig. 1)の挙動が説明できない。すなわち **1** は $S = 1/2$ であるが、低温では強く二量化し反磁性となっている。温度を上げていくと 100 K から二量体融解による磁化率の上昇の後に、250 K あたりから磁化率の減少が観測されており、単純に均一構造に近づいている系では見られない現象である。これは高温において、熱振動による二量体の組み替えが起きた結果、生じた反強磁性相互作用によって磁化率が減少したと考えられ、均一構造は二つの二量体構造の時間平均の結果であることを示唆している。

一方、鉄錯体 **2** の結晶構造は **1** とほぼ同様であるが、磁化率の温度依存性の挙動は **1** と異なり、低温で反磁性にならない。この違いの理由としてはスピン状態および二量体内の金属間距離の違いが挙げられる。メスバウアー分光 (Fig. 4) と EPR 測定より、**2** は中間スピン状態 ($S = 3/2$) を取ることがわかっている。さらに **1** と比べて **2** の二量体内の金属間距離が若干長いいため、反強磁性相互作用が小さいことが予想される。そのため低温で反磁性にならず基底状態で有限の磁化を持ったと考えられる。当日は極低温における構造も併せて、物性と構造の相関について報告する。

【参考文献】

- [1] J. C. Bonner and M. E. Fisher, *Phys. Rev.*, **135**, A640 (1964). [2] F. D. M. Haldane, *Phys. Lett.*, **8**, 153 (1973). [3] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **68**, 441 (1964).

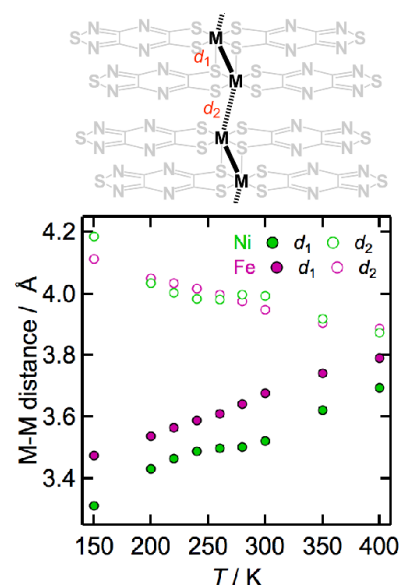


Fig. 3. Temperature dependence of the intradimer and interdimer metal-metal distances of **1** and **2**.

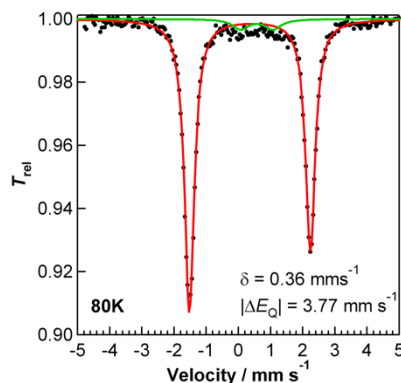


Fig. 4. Mössbauer spectrum of **1**.