

2Ap07

## $\alpha$ -フェニルケイ皮酸を用いたメタ磁性 Co(II)錯体の構造と磁性

(総研大・分子研)○岡芳美・熊谷等・井上克也

【序】一般に低次元錯体は、電子相間が大きく、エネルギーが近い範囲にいくつかの状態が存在するため臨界現象が起こり、その物質設計、構造制御に興味を持たれている。例えば、鎖内（層内）と鎖間（層間）の相互作用が競争的に働くため、弱い磁場をかけると反強磁性体から強磁性体になる低次元メタ磁性体が挙げられる。カルボン酸を用いた金属錯体はカルボン酸の大きさやカルボキシル基の数により次元性や金属間距離を制御でき、ヒドロキソ錯体等について多くの研究がなされてきた。本研究では、水熱合成法により得られた $\alpha$ -フェニルケイ皮酸を用いた Co 錯体、1次元メタ磁性錯体を合成し、構造と磁性について調べた。

【実験】 $\alpha$ -フェニルケイ皮酸を用い、Co(II)錯体を水熱合成法により合成した。単結晶 X 線構造解析、SQUID による磁気測定を行った。

【結果と考察】単結晶 X 線構造解析より、 $\alpha$ -フェニルケイ皮酸の錯体  $[\text{Co}_4(\text{phcina})_6(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  は  $b$  軸方向に一次元鎖を持つことが明らかとなった（図 1）。非対称単位には配位環境の異なる 2 種類の Co が 4 個存在し、一方はオクタヘドラル構造（2 個）、他方は軸方向に伸びた歪んだオクタヘドラル構造（2 個）をとっている。

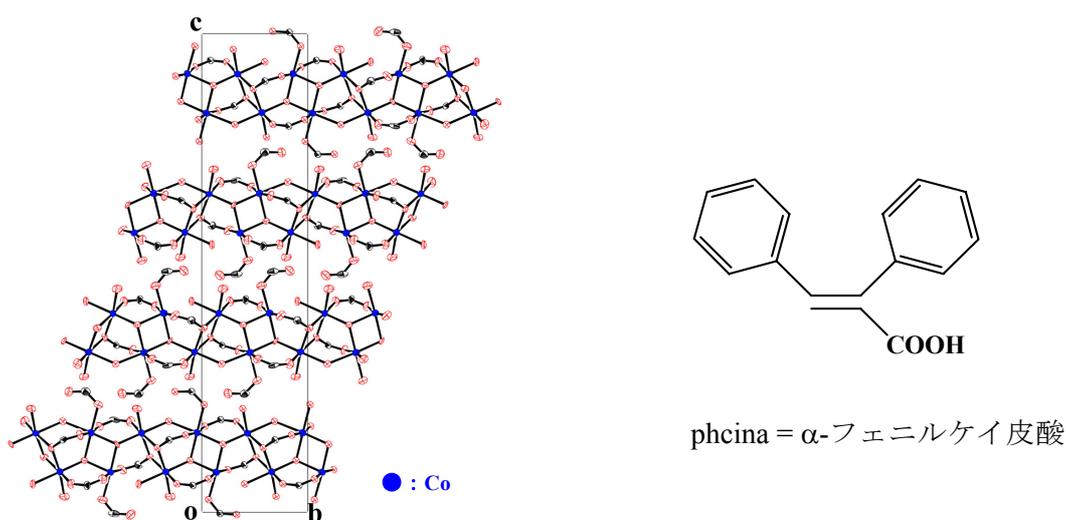


図 1.  $[\text{Co}_4(\text{phcina})_6(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  の結晶構造

磁化率の測定からこの錯体はネール温度  $T_N$  が 5.5 K のメタ磁性であり、5.5 K 以下では 30 Oe 程度の磁場で反強磁性体から強磁性体へと転移を示す (図 2)。ここでは 1 ユニット (Co(II) 4 つ) あたりの磁化率について考慮した。また、磁化率の温度変化において、 $\chi T$  が 30 K で極小値をとり 30 K 以上では増加することは、高温ではオクタヘドラル構造をもつ Co(II) のスピン-軌道相互作用の効果が重要であることを示していると考えられる。2 K、70 kOe において多結晶試料の  $b$  軸が磁場に平行なときの磁化の値は  $3.3 \mu_B$ 、300 K での有効磁気モーメントの値は  $8.1 \mu_B$  であり、歪んだオクタヘドラル

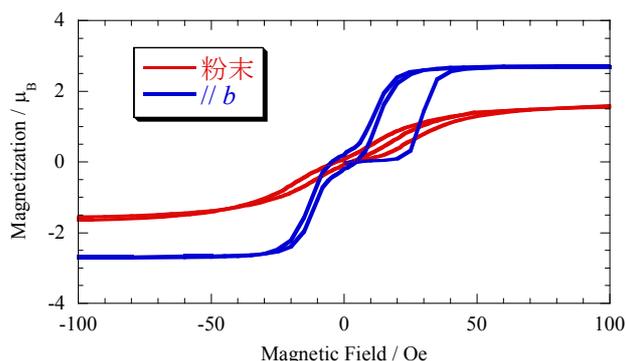


図 2-1. 1 ユニット (Co(II) 4 つ) あたりの磁化率の磁場変化

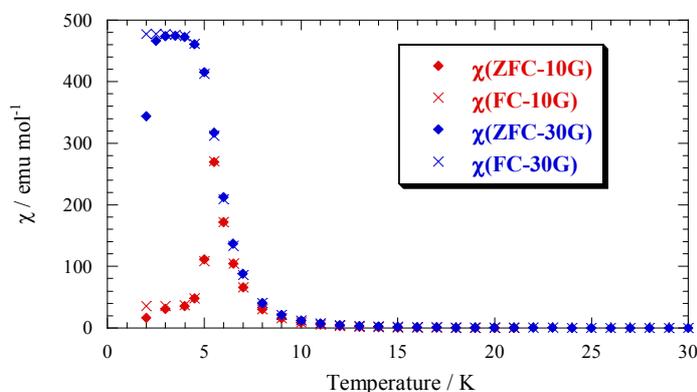


図 2-2. 1 ユニット (Co(II) 4 つ) あたりの磁化率の温度変化

構造をもつ Co(II) は低スピン状態をとっていることが示唆された。1 次元鎖は 2 個の Co(II)<sup>HS</sup> と 2 個の Co(II)<sup>LS</sup> ユニットから構成され、鎖内にはフェリ磁性的な相互作用が存在し、鎖間には反強磁性的な相互作用が存在するため、 $[\text{Co}_4(\text{phcina})_6(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  はメタ磁性を示すと考えられる。この錯体の交流磁化率の温度変化において、4 K 及び 5.5 K 付近にピークが見られ周波数依存が観測された。この結果についても併せて報告する予定である。

## References

1. J. Faus, M. Julve, F. Lloret and M. C. Murioz, *Inorg. Chem.*, **32**, 2013 (1993).
2. P. Thuery and J. Zarembowitch, *Inorg. Chem.*, **25**, 2001 (1986).
3. V. Kasempimolporn, H. Okawa and S. Kida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **52**, 1928 (1979).
4. M. Kurmoo, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, **357**, 3041 (1999)