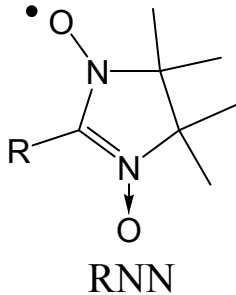


## 単鎖磁石ヒドロニトロニトロキシド・コバルト(II)錯体と その関連物質の構造と磁性

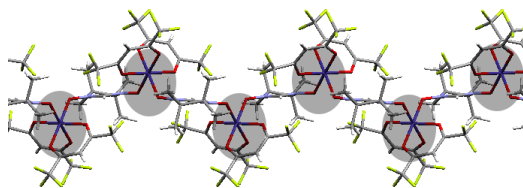
(電通大量子物質工) ○石井憲雄, 石田尚行, 野上隆



【序】 現在までに遷移金属とNN(ニトロニトロキシド)の鎖状錯体にはバルクの磁性体になった例<sup>1)</sup>と単鎖磁石になった例<sup>2)</sup>が報告されている。今回は単鎖磁石になった例と同様に、金属には磁気異方性の大きいCo(hfac)<sub>2</sub>を、そして配位子にはより嵩の小さいHNNを使用して強い相互作用を持たせ、高いブロック温度の単鎖磁石を作ること成功した。またHNN以外のNNとして、文献にある *p*-AnNN や鎖長の異なるC<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>NNを用いてCo(hfac)<sub>2</sub>と錯体を形成し単鎖磁石のメカニズムの究明をめざしている。

【結果と考察】Co(hfac)<sub>2</sub>とHNNを1:1の比率で混合することで錯体を形成し、濃青色の板状結晶(α)及び針状結晶(β)を得た。その結晶のX線構造解析により構成分子が交互に連なった1次元鎖錯体が形成されていることを明らかにした(Fig.1)。

α相 (b軸方向に鎖が伸びている)

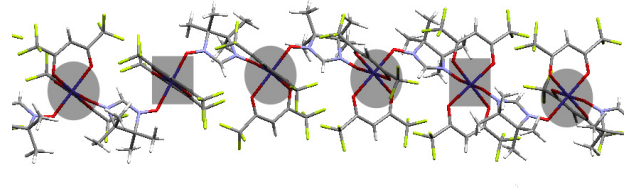


monoclinic *P*2<sub>1</sub>/*c*

*a*=10.587 Å *b*=11.919 Å *c*=19.215 Å

β=102.10° *R*=0.070

β相 (a-c軸方向に鎖が伸びている)



monoclinic *C*2/*c*

*a*=25.926 Å *b*=11.611 Å *c*=24.587 Å

β=99.573° *R*=0.068

Fig.1 X線構造解析結果。●はcis ■はtrans配座を示す。

それぞれの錯体の単結晶に対して磁気異方性を調べた結果、α、β相ともに鎖方向に磁化容易軸を持つフェリ磁性鎖であることが解った。α相の直流及び交流磁気測定結果をそれぞれFig.2,3に示す。磁化には緩和が見られ、これは単鎖磁石挙動と考えられる。また、交流磁化率χ''に周波数依存性がみられ、このピークを用いてアレニウスプロットを行った(Table1)。

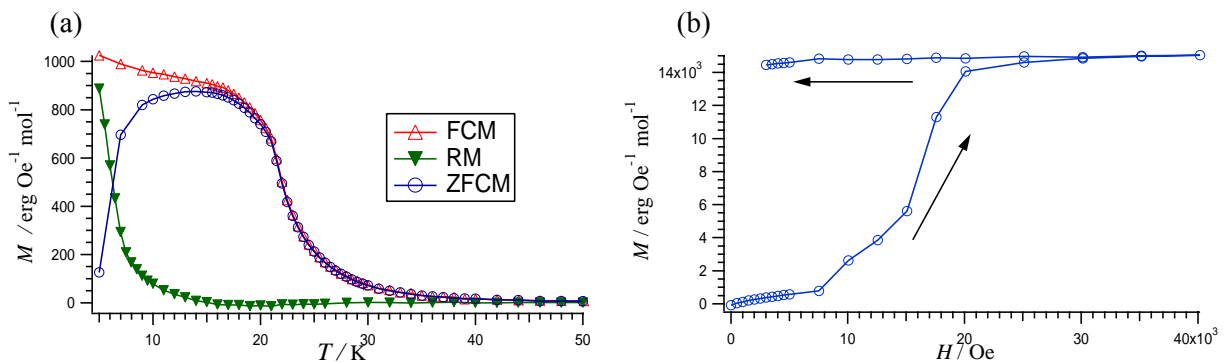


Fig.2 α相単結晶に磁場をb軸方向にかけた時の(a) FCM, RM, ZFCM (*H*=5 Oe) (b) *M*-*H*曲線(*T*=1.8 K)

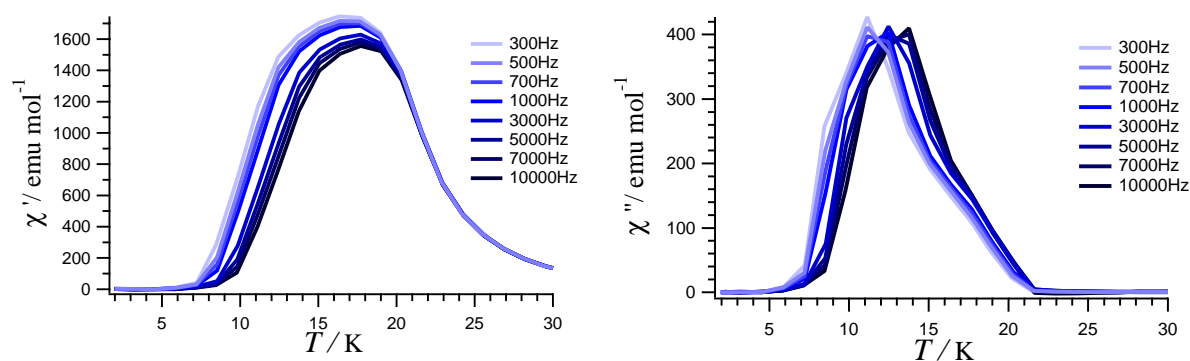


Fig.3  $\alpha$ 相単結晶の磁場  $b$ 軸方向の交流磁化率 ( $\chi'$ : in-phase  $\chi''$ : out-of-phase)

Table 1. バルク磁石及び単鎖磁石との比較

	Mn(hfac) <sub>2</sub> -HNN	Co(hfac) <sub>2</sub> -HNN( $\alpha$ )	Co(hfac) <sub>2</sub> -HNN( $\beta$ )	Co(hfac) <sub>2</sub> - <i>p</i> -AnNN
Configuration	cis	cis	cis,cis,trans	cis
M-O(Radical)	2.145 Å	2.084 Å	2.069 Å	2.103 Å
M···M intrachain	7.100 Å	6.868 Å	6.509 Å	7.818 Å
M···M interchain	7.203 Å	9.045 Å	9.406 Å	11.289 Å
$\Delta/k_B$		193K	71K	154K
$\tau_0$		$1.3 \times 10^{-12}$	$1.1 \times 10^{-10}$	$3.0 \times 10^{-11}$
$T_B$		5K	2K	4K
$T_N$	4.6K	10K	4K	
磁性	バルク磁石	バルク+単鎖	バルク+単鎖	単鎖磁石

この錯体は単鎖磁石挙動を示す一方で、RMの経時変化を追跡したところ、残留磁化において減衰する成分と保持し続ける成分とがあることが解った。つまりバルク磁石的側面も認めることができた。Table1で示すようにHNNを使用することで鎖内でのM···M間およびM-O(radical)間距離を縮めることができその結果、高いエネルギー障壁及び、転移温度につながったと考えられる。

また、この鎖状錯体の鎖間距離がバルクの磁性体と純粋な単鎖磁石の間の値であり、このことはバルク磁石と単鎖磁石の両面性を持つ事と矛盾しない。

現在、配座、鎖間距離、鎖内M-M間およびM-O(radical)間距離がエネルギー障壁などに与える影響を明らかにするためにHNN以外のNN(i-Pr NNなどHNNよりも嵩の大きい配位子)とCo(hfac)<sub>2</sub>の錯体を合成し磁気測定などを進めている。

#### References

- 1). T. Ise et al., *Inorg. Chem*, **2003**, *42*, 6106.
- 2). A. Caneschi et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, *40*, 1760.