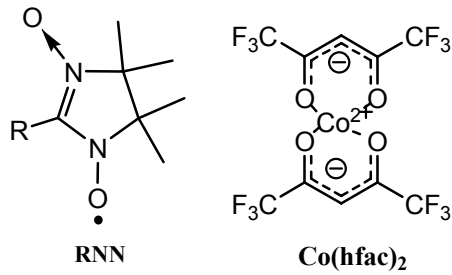


### 3D05

## ニトロニルニトロキシドラジカルとコバルト(II)による交互一次元錯体

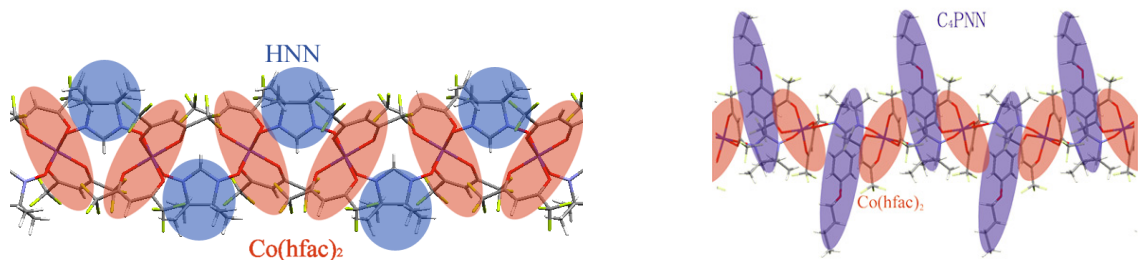
(電通大量子物質工) ○石井憲雄, 岡村祥有, 千葉 晋, 石田尚行, 野上 隆



【序】鎖内の強い相互作用を求め嵩の小さいヒドロニトロニルニトロキシドラジカル (HNN) と磁気異方性の大きいコバルト (II) イオンを用いて高いブロッキング温度を持つ鎖状錯体  $[\text{HNN} \cdot \text{Co}(\text{hfac})_2]_n$  を合成し報告した<sup>1)</sup>。また、炭素鎖数で配位子の大きさをチューニング

したニトロニルニトロキシドラジカル  $p\text{-}n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OC}_6\text{H}_4\text{NN}$  ( $n=1\sim 6$ ;  $\text{C}_n\text{PNN}$  と略) を用いて鎖状錯体  $[\text{C}_n\text{PNN} \cdot \text{Co}(\text{hfac})_2]_n$  を合成し、個々の錯体において様々な磁気測定を行い配位子の大きさ及び結晶構造とブロッキング温度の関係を明らかにすることを旨とした。

【結果と考察】 $\text{Co}(\text{hfac})_2$  と HNN 及び  $\text{C}_4\text{PNN}$  を 1 : 1 の比率で混合することで錯体を形成し、濃青色の板状結晶及び針状結晶得た。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)。



monoclinic,  $P2_1/c$   
 $a=10.587 \text{ \AA}$ ,  $b=11.919 \text{ \AA}$ ,  $c=19.215 \text{ \AA}$ ,  
 $\beta=102.10^\circ$ ,  $R=0.070$ .

Monoclinic,  $P2_1/n$   
 $a=21.797 \text{ \AA}$ ,  $b=14.089 \text{ \AA}$ ,  $c=22.091 \text{ \AA}$ ,  
 $\beta=111.26^\circ$ ,  $R=0.048$ .

Fig.1  $[\text{HNN} \cdot \text{Co}(\text{hfac})_2]_n$  と  $[\text{C}_4\text{PNN} \cdot \text{Co}(\text{hfac})_2]_n$  X 線構造解析 ( $b$  軸方向に鎖が伸びている)

HNN 錯体、 $\text{C}_4\text{PNN}$  錯体ともに交流磁化率  $\chi''$  に周波数依存性がみられ、周波数依存が  $\text{C}_4\text{PNN}$  の方がより高温で見られた (Fig.2)。また、このピークを用いてアレニウスプロットを行いエネルギー障壁の大きさおよび  $\tau_0$  を求めた (Table 1)。

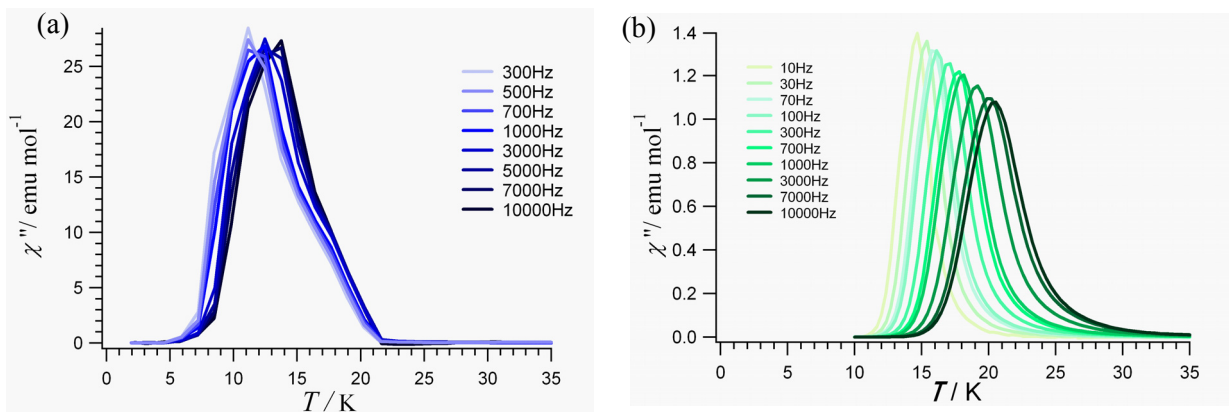


Fig.2 HNN 錯体(a),  $\text{C}_4\text{PNN}$  錯体(b)の交流磁化率  $\chi''$  (out-of-phase 成分)の測定結果

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、HNN 錯体は鎖方向に磁化容易軸を持つが C<sub>4</sub>PNN 錯体は鎖方向から少し傾いた位置に磁化容易軸を持つ結果となった。また、HNN, C<sub>4</sub>PNN 錯体ともに磁化曲線を測定し C<sub>4</sub>PNN 錯体のほうがより幅の広いヒステリシスを示した(Fig.3)。

(C<sub>4</sub>PNN 錯体で磁化が低温で小さくなっているのは 5T でまだ飽和磁化に達していないためである)

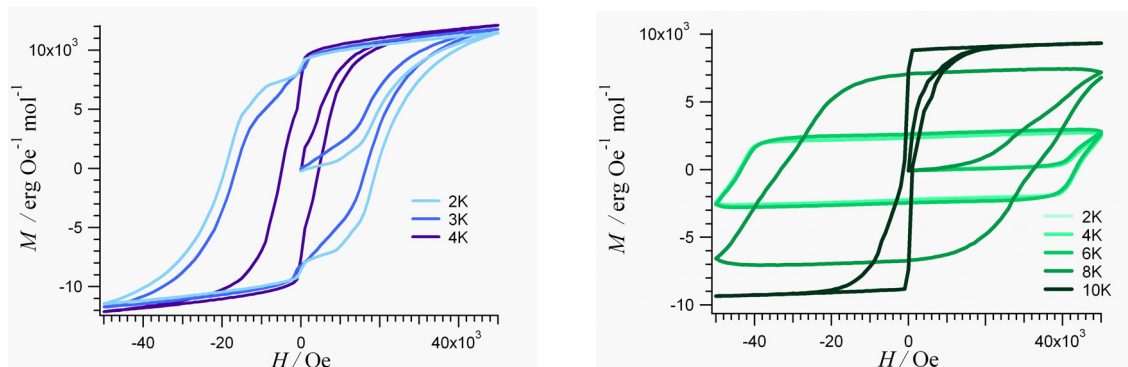


Fig.3 (a) HNN 錯体と (b) C<sub>4</sub>PNN 錯体の磁化曲線

Table 1. HNN 錯体, C<sub>4</sub>PNN 錯体と C<sub>1</sub>PNN 錯体<sup>2)</sup>の比較

ligand	C <sub>1</sub> PNN	HNN( $\alpha$ )	C <sub>4</sub> PNN
M-O(Radical)	2.103	2.084	2.036
M...M intrachain	7.818	6.868	7.466
M...M interchain	11.289	9.045	11.767
$\Delta/k_B$	<b>154K</b>	<b>193K</b>	<b>350K</b>
$\tau_0/s$	$3.0 \times 10^{-11}$	$1.3 \times 10^{-12}$	$6.5 \times 10^{-13}$
$T_B$ ( $t = 10^4$ s)	<b>5K</b>	<b>6K</b>	<b>10K</b>

Table 1 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、大きいエネルギー障壁及び、高いブロッキング温度につながったと考えられる。一方、C<sub>4</sub>PNN は HNN より嵩の大きく鎖間及び鎖内の金属間距離が離れると思われたが、実際は、鎖間距離が遠ざかる一方で、鎖内の金属-金属間、金属-ラジカル間距離を近づける結果となり、C<sub>4</sub>PNN 錯体では  $\Delta/k_B = 350K$ ,  $T_B$  ( $t = 10^4$  s) = **10K** と現在までに報告されている単鎖磁石と比べて良い単鎖磁石性能を示した。

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を与える影響を明らかにするために n = 4 以外の C<sub>n</sub>PNN 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). N.Ishii et al., *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 3837.
- 2). A. Caneschi et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, *40*, 1760.