

H₂O を架橋配位子とする 1次元構造金属錯体の磁性

野本尚之、藤原隆司、澤田祐也*、木田孝則*、萩原政幸*、鎌田憲彦、本多善太郎
(埼玉大院理工、*阪大先端強磁場)

Magnetic properties of H₂O bridged one-dimensional metal complexes

N. Nomoto, T. Fujihara, Y. Sawada*, T. Kida*, M. Hagiwara*, N. Kamata, and Z. Honda
(Saitama Univ., *AHMF, Osaka Univ.)

はじめに

複数の金属に配位結合する分子やイオン (架橋配位子) を含む金属錯体は金属上に磁気モーメントが局在し、架橋配位子を介して超交換相互作用が働いたため、スピン系の良い候補物質となることが知られている。架橋配位子の中でも H₂O は 90° に近い結合角をとることが知られており、架橋配位型 H₂O を含む金属錯体は強磁性体となることが期待される。しかしながら架橋配位型 H₂O を含む金属錯体の報告例は少なく、その探索と磁性の調査が求められる。これまでの研究によりカルボン酸の存在が H₂O を架橋配位子として安定化させることが分かっており、各種カルボン酸と金属イオンの組み合わせにおいて物質探索を行った。その結果、カルボン酸の一種である *p*-スルホ安息香酸 (sba) と Co の組み合わせにおいて強磁性を示す H₂O 架橋型錯体を得た。本研究では各種 H₂O 架橋金属錯体の単結晶育成を行い、得られた結晶の構造と磁性の関係を明らかにすることを目的とした。

実験方法

各種遷移金属塩と KHsba の水溶液に、アンモニア水を水酸化剤として加え、水熱法、溶媒蒸発法の 2 方法で金属錯体を合成した。水熱法では水-エタノール混合溶媒を用いて加熱温度と加熱時間を検討した。溶媒蒸発法では水を溶媒に用いてアンモニア濃度を調整し、恒温槽で一定温度に保つことにより結晶を育成した。各種結晶の構造解析には単結晶及び粉末 X 線構造解析法を用い、磁気測定を SQUID 磁束計、比熱測定を熱緩和法により行った。

実験結果

水熱反応の結果、1次元金属錯体 Co₃(sba)₂(OH)₂(H₂O)₂ ①の単結晶が得られた。一方、溶媒蒸発法では別構造の 1次元金属錯体 [M(sba)(H₂O)₂] · H₂O, (M = Co, Ni, Cu) ②の単結晶、及び粉末が得られた。①、②どちらも H₂O や OH が M を架橋して 1次元鎖を形成し、それらが sba により保持された構造であった (Fig. 1)。磁気測定の結果、②M = Cu 以外の錯体はすべて強磁性 (②M = Cu は反強磁性) を示した (Fig. 2)。①、②とも 1次元鎖に沿った M-O-M 結合角が 90° に近く、強磁性的な超交換相互作用が一方方向に強く働き擬 1次元強磁性体となったと思われる。一般に低次元磁性体のキュリー温度は低いことが知られており、比熱測定により磁気相転移を調べたところ①のキュリー点は T_C = 1.54 K であった。また、②M = Cu の帯磁率はスピン 1/2 1次元反強磁性体モデルの計算値とよく一致した。M = Cu のみ反強磁性を示すのは Cu²⁺ イオンのヤーン・テラー効果により、強磁性的な超交換相互作用を示す Cu-O-Cu 結合角が歪んだためであると考えられる。当日詳細を報告する。

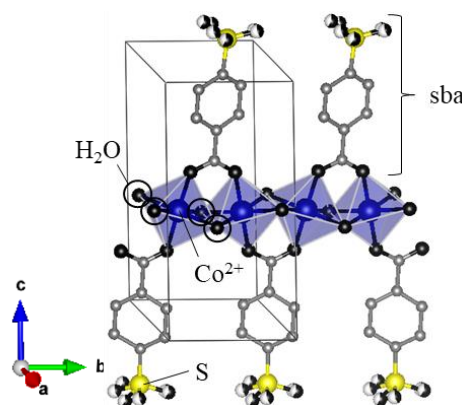


Fig. 1 Crystal structure of [Co(sba)(H₂O)₂] · H₂O.

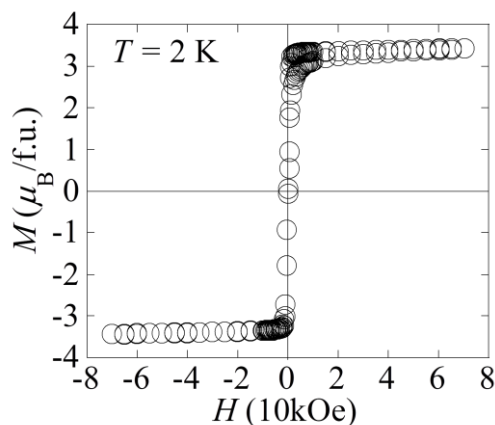


Fig. 2 Magnetization M vs. magnetic field H curve for [Co(sba)(H₂O)₂] · H₂O.