

オキソ架橋鉄二核錯体の磁氣的相互作用に関する研究

Study on Magnetic Interactions of Oxo-bridged Dinuclear Iron Complexes

立花美奈水

筑波大学大学院数理物質科学研究科

【緒言】鉄錯体の電子状態や磁氣的性質は、鉄イオンの配位環境に応じて様々な変化を示す。多核錯体では、架橋配位子構造と架橋様式は鉄イオン間の磁氣的相互作用に顕著な影響を与える。本研究では、イミダゾール系四座配位子である tris(2-benzimidazolylmethyl)amine (H_3ntb , 図 1) をもちいて種々の軸配位子を導入した一連の二核錯体 $[Fe^{III}_2(\mu_2-O)(H_2ntb)_2(X)_2]^{n+}$ ($X = H_2O$ (1), NCS^- (2), $NCN CN^-$ (3), Cl^- (4), N_3^- (5), および Br^- (6)) を合成し、配位環境に依存した鉄イオン間の磁氣的相互作用の影響を詳細に研究した。

【合成】配位子 H_3ntb と $Fe(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$ を CH_3OH 中で反応させることで、錯体 1 を赤色板状結晶として得た。錯体 2, 3, 5 は錯体 1 の合成時に軸配位子 $KNCS$, NaN_3C_2 または NaN_3 を当量加えることで合成した。錯体 4 は既知法[1]を参考に合成した。錯体 6 は配位子 H_3ntb と $FeBr_2$ を反応させることで合成した。

【結果と考察】錯体 1~4 の単結晶構造解析の結果 (図 2)、これらの錯体は ntb 配位子が鉄イオンに 4 座で配位した鉄単核ユニットが μ_2-O を介して 2 量化した 2 核錯体であり、 $Fe-O-Fe$ 角度はほぼ直線となっていることが分かった。また、軸配位子は $Fe-O-Fe$ 軸に対して *cis* 方向に配位していた。電荷バランス・結合長・BVS 計算から鉄イオンは三価高スピンであると結論した。錯体 1~4 の磁気測定の結果、異なる強さの反強磁性相互作用が観測された。 $S = 5/2$ の二核モデルに基づくハミルトニアン ($H = -2J(S_1 \cdot S_2)$) をもちいて錯体 1~4 の磁氣的交換相互作用定数 J を見積もると、順に -15 K、-53 K、-13 K および -98 K と決定された。結晶構造をもとに考察すると、磁氣的相互作用の大きさは $Fe-O$ 結合距離に依存することが示唆された。

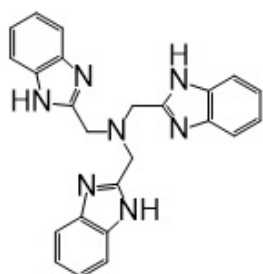
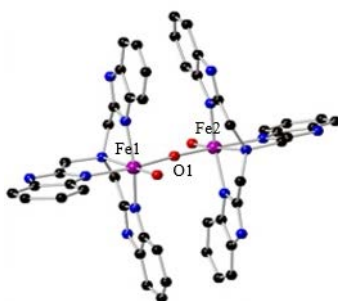
図 1 配位子 H_3ntb 

図 2 錯体 1 の結晶構造

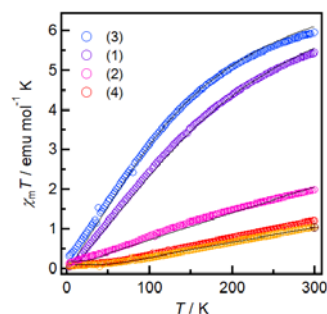


図 3 磁気挙動

[1] R.M. Buchanan, R.J. O'Brien, J.F. Richardson, *Inorg. Chem. Acta*, **1993**, 214, 33-40.