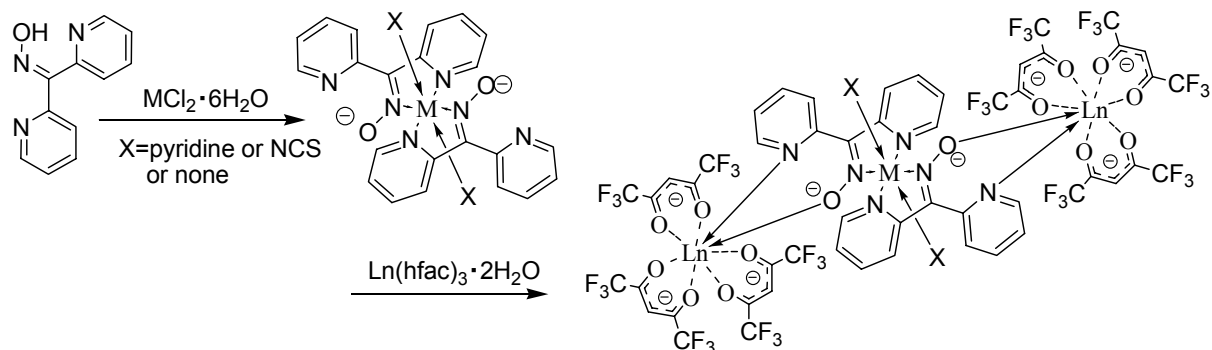


## 4P010 オキシマート架橋配位子を用いた 3d-4f 分子性磁性体

(電通大量子物質) ○根津 将・石田尚行・野上 隆

【序】大きなスピン基底状態を有し磁気異方性の強い多核錯体は、単分子で磁石としての性質を示す可能性があるということで注目されている。近年、このスピン源として大きな全角運動量を有する希土類金属イオンを用いた化合物群の研究が行われてきている。これまでの研究で得られた単分子磁石のほとんどは、多くの遷移金属イオンを含む。これらは自動集積により容易に得られるものの、思い通りの骨格や金属イオンの配置を得たいといった合成制御が難しい。当研究室では 3d-4f 系磁性体の配位子として oximate 架橋 ( $\text{Ln-O-N-M}$ ) を用いて合理的に合成できる分子磁性体の研究を行ってきた。本研究では主に di-2-pyridyl ketoximate (dpk) を用いてピリジン環と oxime の N で選択的に 3d 金属にキレートさせ、oxime の O で 4f 金属に配位させる構造の構築を目指した。それにより 3d-4f ヘテロ金属系で比較的単純な複核か直線三核の単分子磁石を開発できる可能性がある。実際に Ln-M-Ln 型錯体を合成して Dy-Cu-Dy では単分子磁石性能を明らかにした<sup>(1)</sup>。そこで本研究では希土類金属イオン(特に Dy、Tb、Ho、Er などの重希土類)と 3d 遷移金属イオンを用いて新しい単分子磁石の合成、磁性の測定を行い、どの金属の組み合わせが性能がよいか探ることを目的としている。

### 【実験】



#### ・dpk と遷移金属の錯形成

Hdpk と  $\text{MCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  から  $\text{M}(\text{dpk})_2$  錯体を合成した。M=Cu では  $[\text{Cu}(\text{dpk})_2]$  が得られた。また M=Ni、Mn、Co のとき M のアキシアル位をキャップする為に pyridine や NCS を使い、 $[\text{M}(\text{dpk})_2(\text{py})_2]$  と  $[\text{M}(\text{Hdpk})_2(\text{NCS})_2]$  を合成した。

#### ・希土類金属 (Ln) との錯形成

希土類金属は  $[\text{Ln}(\text{hfac})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Ln=Dy、Tb、Ho、Er) を用いた。これは hfac 錯体有機溶媒への溶解度が高いこと、高いLewis酸性や安定性を有するなどの利点があるためである。 $[\text{M}(\text{dpk})_2]$  と  $[\text{M}(\text{dpk})_2(\text{py})_2]$  は  $[\text{Ln}(\text{hfac})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  を *n*-heptane との共沸によって  $\text{H}_2\text{O}$  を取り除いた2等量の  $[\text{Ln}(\text{hfac})_3]$  と反応させ、Ln-M-Ln 型直線3核錯体として得られた。また  $[\text{M}(\text{Hdpk})_2(\text{NCS})_2]$  は塩基処理を行った後、 $[\text{Ln}(\text{hfac})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  とカウンターカチオンと反応させ同様に Ln-M-Ln 型直線3核錯体として得られた。

【結果と考察】

合成された 3d-4f 系錯体は元素分析や X 線結晶構造解析で同定した。M=Mn のとき  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{dpk})_2(\text{NCS})_2(\text{Dy}^{\text{III}}(\text{hfac})_3)_2]^{2+}(\text{TPP}^+)_2$  を得た。この試料を用いて SQUID により直流磁気測定を行った (Fig. 1)。 $\chi T$  値は温度の低下とともにわずかに増大し、 $T = 10\text{K}$ 、 $\chi T = 30.77 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  で極大をむかえ、そこから減少した。

PPMS により交流磁気測定 (Fig. 2) と飽和磁化測定 (Fig. 3) を行った。交流磁気測定のグラフから周波数依存を見ることができた。周波数依存のピークが見えないことからピーク 2K 以下よりも低温側にあることが示唆される。磁化測定から磁気的ヒステリシスを見ることはできなかった。グラフの飽和磁化の値と  $M_s = gJ\mu_B$  から求めた計算値を比較し、Dy-Mn-Dy のスピンは  $\uparrow\downarrow\uparrow$  のように反強磁性的相互作用が働いていることがわかった。これらの結果から Mn はスピンが大きいものの異方性が小さいため Ln と Mn の組み合わせはあまりよいものではないことがわかった。

別の組み合わせの遷移金属と希土類金属からなる Ln-M-Ln 型錯体について X 線結晶構造解析、パルス磁場下での測定や高磁場 ESR 測定を行ったのでこれについても報告する。

(1) F. Mori et al, *Polyhedron*. 2005, 24, 2588;

F. Mori et al, *J.Am.Chem.Soc.* 128, 1440.

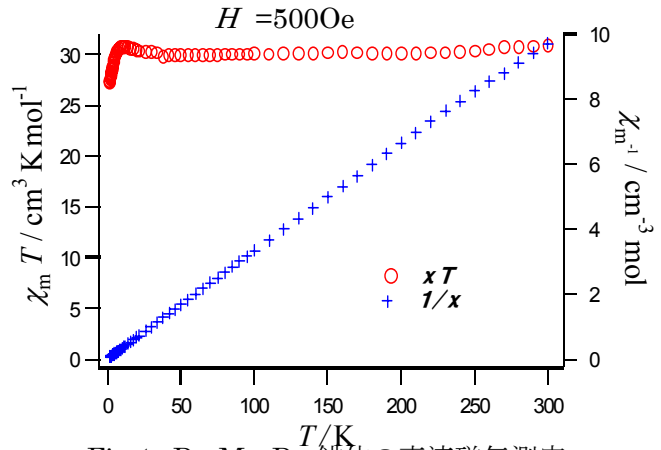


Fig.1 Dy-Mn-Dy 錯体の直流磁気測定

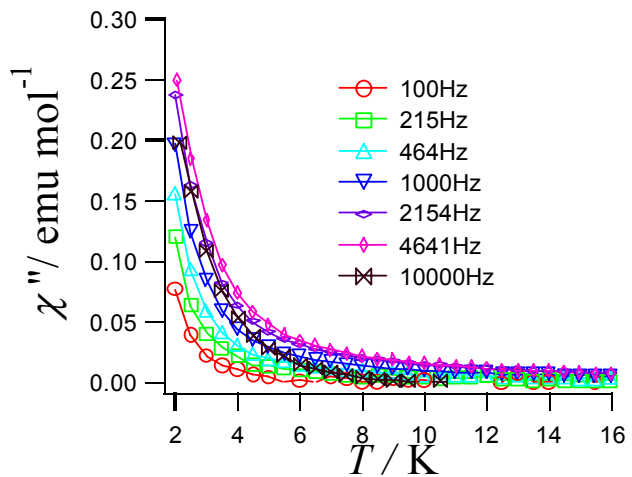


Fig.2 Dy-Mn-Dy 錯体の交流磁気測定

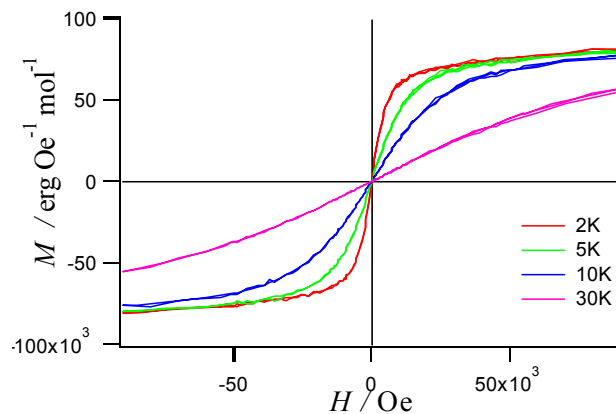


Fig.3 Dy-Mn-Dy 錯体の磁化曲線