

2C07 ダブルデッカー型およびトリプルデッカー型 Tb(III)フタロシアニン単分子量子磁石の構造と磁気特性と電子物性の評価

(東北大院理¹, 東北大多元研², 奈良女大理³, 阪大院工⁴, 阪大院理⁵) ○加藤 恵一¹, 志賀 拓也¹, 久保 和也¹, 高石 慎也¹, 宮坂 等¹, 山下 正廣¹, 一色 弘成², 張 イエンフォン², 米田 忠弘², 梶原 孝志³, 中野 元裕⁴, 山岸 正和⁵, 竹谷 純一⁵, 石川 直人⁵

【序】近年、金属フタロシアニン (M-Pc) は、低コスト、安定性、安全性から様々な分野で研究されている。最近、double-decker 型および triple-decker 型ランタノイド (III) フタロシアニン錯体 (LnPc_2 、 Ln_2Pc_3) が単分子量子磁石 (SMM) として振舞うことを石川らが報告した。我々は、これらのブロック温度 (T_B) が従来知られていた Mn12 クラスタに比べ約 3~7 倍高いことに注目し、基板吸着単分子のスピンをを用いた単分子メモリーの創成を目指し研究を行っている。¹ 本研究では、新規 SMM double-decker 型および triple-decker 型ランタノイド (III) フタロシアニン錯体に着目し、その合成、構造と磁気特性ならびに STM について報告する。

【結果と考察】新規 OBU 置換体 SMM double-decker 型および triple-decker 型ランタノイド (III) フタロシアニン錯体 ($\text{Tb}(\text{obPc})_2 = \mathbf{1}$ 、 $\text{Tb}_2(\text{obPc})_3 = \mathbf{2}$) は既知の方法を用いて合成した。再結晶 ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH}$) は蒸発法で行い、**1**、**2** 共に黒色柱状結晶を得た。X 線結晶構造解析の結果 (図 1)、**1** (monoclinic, $P2_1/n$) の構造は無置換体 (TbPc_2) に比べ Pc 環が歪んでいる。これは OBU 基の立体障害によるものと考えられる。上下 Pc 環のスタッキング角度は約 45 度で、分子サイズは $\sim 0.4 \text{ nm} \times 2.4 \text{ nm}$ である。また、**2**

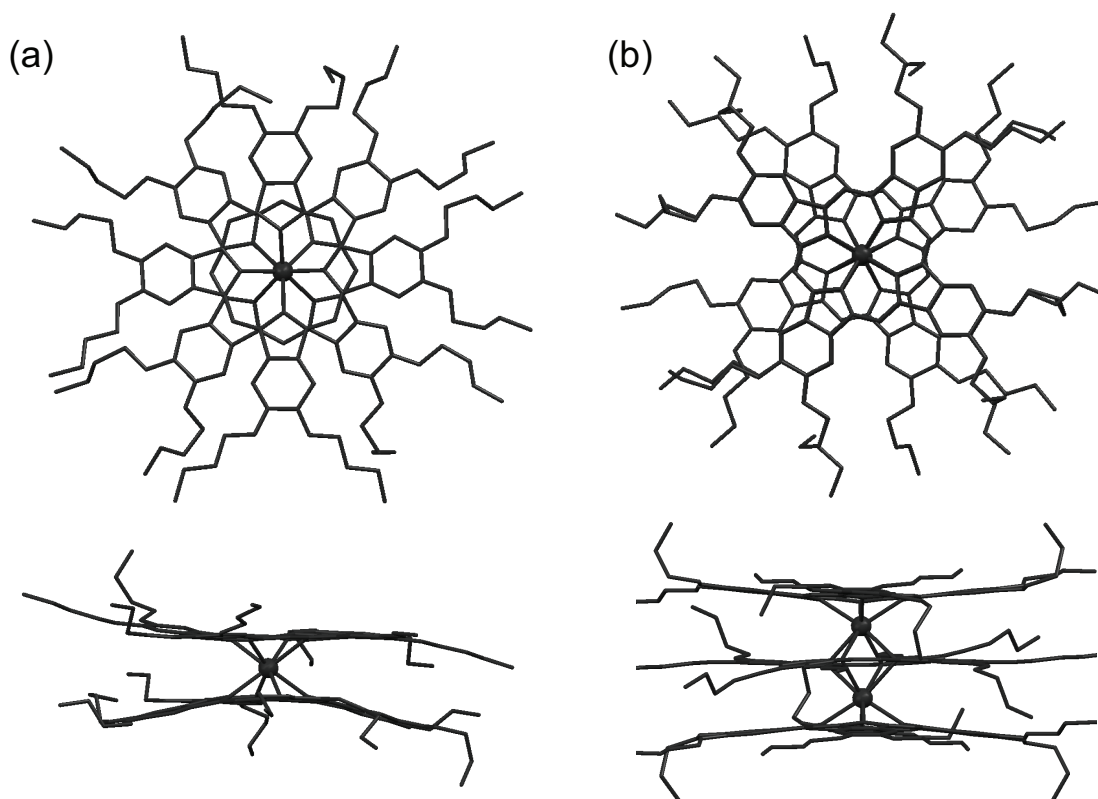


図 1. (a) Tb(III)-double-decker 型フタロシアニン錯体 (**1**) の結晶構造 (上: top view、下: side view)。 (b) Tb(III)-triple-decker 型フタロシアニン錯体 (**2**) の結晶構造 (上: top view、下: side view)。 何れも 93 K で測定。共に結晶溶媒として EtOH を含む。

(triclinic, *P*-1) の構造も上下 Pc 環が OBU 基の立体障害によって歪んでいる。比較的平面性を保っている中央の Pc 環と上下 Pc 環のスタッキング角度は約 32 度で、分子サイズは $\sim 0.7 \text{ nm} \times 2.4 \text{ nm}$ である。さらに、結晶学的に等価で結ばれた Tb-Tb 間距離が 0.352 nm であることがわかった。

SMM 特性を調べるため **1** と **2** の交流磁化率の測定を行なった (図 2)。**1**、**2** 共に交流磁化率の虚数成分 (χ'') は周波数依存性を示し、1488 Hz における極大値から、 T_B は何れも 24 K と見積もった。Tb-triple-decker 錯体は二つの Tb イオンサイトが非等価の場合、 χ'' のピークは二つ出ることが報告されているが、**2** においては二つの Tb イオンサイトは結晶学的に等価であることから得られた結果に矛盾はないと考えられる。

また、**1** と **2** の交流磁化率の磁場依存性 ($H_{dc} = 0, 1000, 2000, 3000 \text{ Oe}$) を測定したところ、共に 1488 Hz において T_B は何れも 24 K で変化しなかったが、5 K 以下の低温部では磁場変化を示した (図 3-左、**2** の結果)。特に 100 Hz ($H_{dc} = 3000 \text{ Oe}$) においては顕著な磁場変化を示し、 χ' 、 χ'' ピークが 5 K 付近と 18 K 付近に観測されことから、二つの緩和の存在

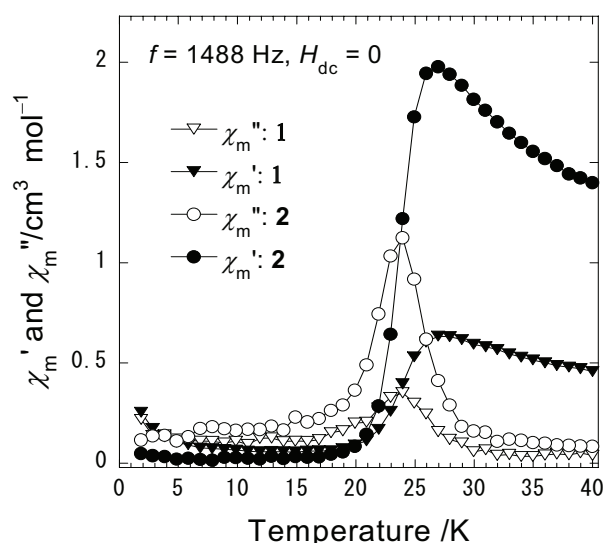


図 2. **1** および **2** の交流磁化率測定の結果。

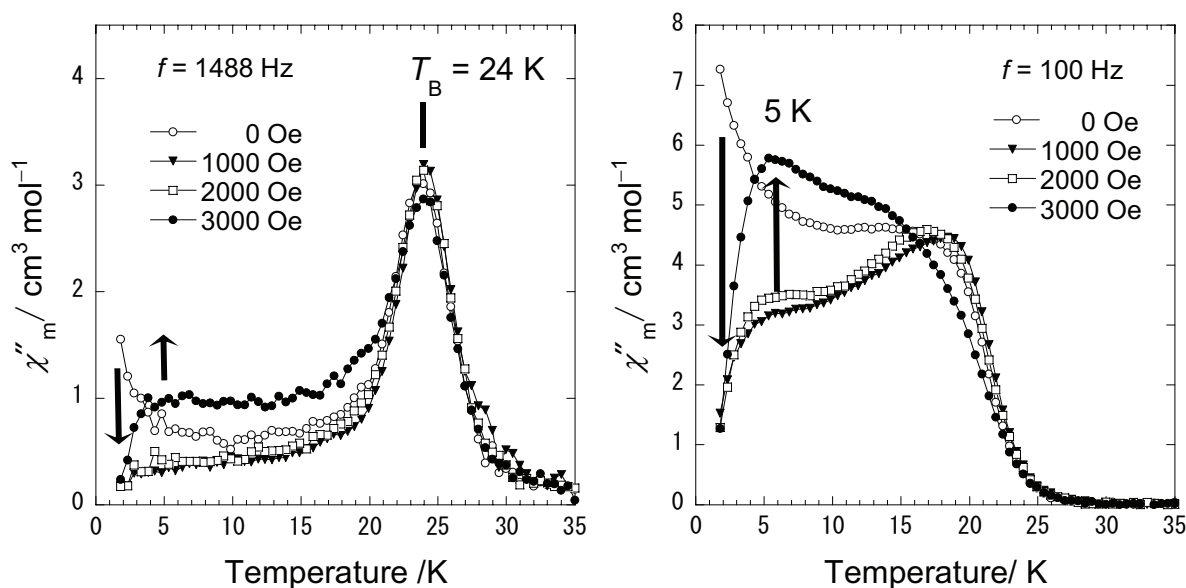


図 3. **2** の交流磁化率 (χ'') の磁場依存性測定の結果。右 : 1488 Hz、左 : 100 Hz。

が確認された (図 3-右、**2** の結果)。高温部の χ'' ピークは熱によるスピン緩和過程と考えられるが、低温部の χ'' ピークに関して詳細は不明である。現在のところ、スピン間に働く何らかの秩序を想定し、比熱測定や非線形交流磁化率の測定を検討している。

当日は、これら錯体の構造と磁気特性および STM を中心に報告する予定である。

References. 1) K. Katoh, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9967-9976.