

## 2P033

# リン酸モノアルキルエステルを配位子として用いた 4 f 系単分子磁石の開発

(電通大院先進理工) ○島田 貴士, 石田 尚行

### 【序】

単分子磁石は磁化の緩やかな緩和を特徴とする分子サイズの微小磁石である。この緩和には両スピン状態間に存在するエネルギー障壁が関係しており、その大きさはスピン基底多重度と磁気異方性に比例している。4f 軌道を磁性軌道とするランタノイドイオンは大きな磁気モーメントと強い磁気異方性を有するため、ランタノイドを用いた錯体は単分子磁石の性質をしばしば見せる。しかし磁気異方性を獲得するには強い配位子場が必要とされるため、錯体を形成する上で配位子の選択が重要とされている。我々はランタノイドイオンが酸素原子との親和性が高いことから、酸素原子を多く有する分子であるリン酸に着目した。今回無機リン酸に対して、結晶性や有機溶媒への溶解性の向上を考慮して、リン酸アルキルエステルを配位子に選択してランタノイド錯体を形成し、新規の単分子磁石の開発を目指した。

### 【合成】

本研究において、配位子としてエステル部位に炭素数  $n = 6, 12, 18$  の直鎖アルキルを導入したリン酸モノエステルを用いた。 $n = 6, 18$  の飽和直鎖アルコールとリン酸化剤のピロリン酸を用いて選択的なリン酸モノエステル化を行い、ヘキシルリン酸およびオクタデシルリン酸を得た<sup>1,2)</sup>。 $n = 12$  のドデシルリン酸については市販のものを用いた。これら3つのリン酸モノエステルに三当量の塩基を作用させ、ランタノイド(Gd, Tb, Dy)の塩化物を加えることで目的の錯体を合成した(図 1)。

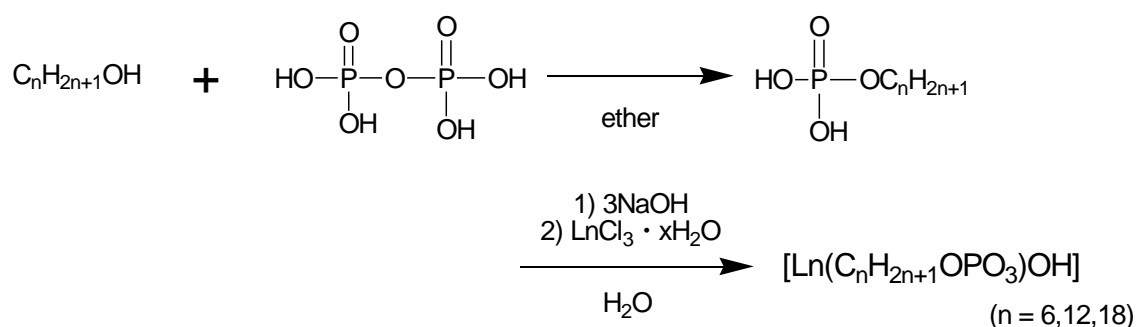


図 1. 合成スキーム

### 【結果と考察】

元素分析および Gd 錯体の磁化率測定の結果から、金属イオンと配位子の比が 1 : 1 であることが分かった。さらにこれらの錯体は水や有機溶媒への溶解性が小さいことから、錯体

の構造は当初予想されていた長鎖アルキルリン酸のナトリウム塩に代表されるような、ランタノイドを親水基中に閉じ込めたミセル構造をとっていないことが分かった。

磁気異方性を有する Tb、Dy を用いた系において、低温における錯体の交流磁化率の測定を行ったところ、Tb の系では 2~10 K の範囲で単分子磁石に特徴的な  $\chi_{\text{mol}}$  の増加及び、交流周波数依存性は観測されなかったが、対照的に Dy の系においては同温度範囲でこれらの現象が観測され、単分子磁石の挙動をとっていることが分かった。エステル部位のアルキル鎖長を変化させると、 $n = 12, 18$  の錯体では  $\chi_{\text{mol}}$  のピークを観測できなかったが、今回の実験で最も短い  $n = 6$  の錯体のみ 2 K 以上において  $\chi_{\text{mol}}$  のピークを観測した(図 2)。これによりアルキルが短い程、単分子磁石としての機能する温度が高く、性能が高いということが分かった。現在のところアルキル鎖の長さによって立体的な障害が減り、分子がクラスターを形成したものと考えている。

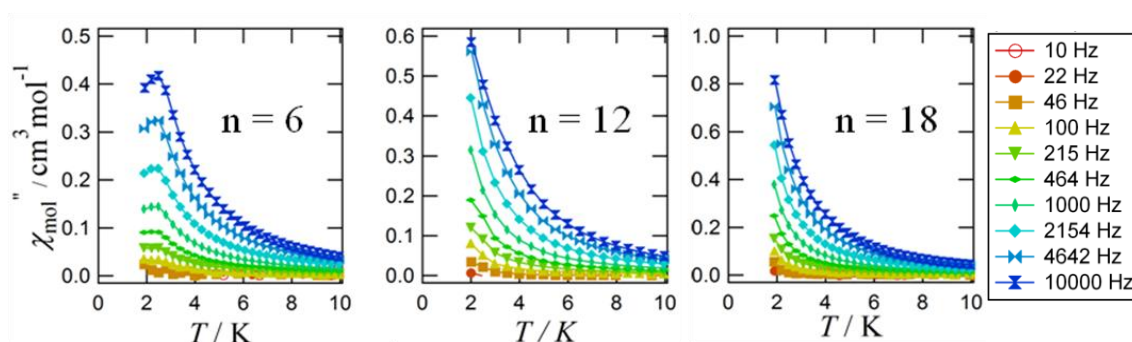


図 2. アルキル鎖長別の Dy 錯体の交流磁化率測定結果

最も性能の良い  $n = 6$  の Dy 錯体の単分子磁石性能を評価するため、交流磁化率の結果を基に Arrhenius plot を行った(図 3)。グラフの傾きと切片から、両スピン間のエネルギー障壁の大きさと緩和時間が、それぞれ  $\Delta/k_B = 107(11) \text{ K}$ ,  $\tau = 1.8 \times 10^{-25} \text{ sec}$  と求められた。これらのパラメータから実験装置の磁場掃引速度を考慮して Blocking 温度  $T_B$  を求めたところ、1.7 K であることが分かった。

当日はより単分子磁石性能が高いと予想される配位子の、アルキル鎖の短い  $n = 1, 2$  のリン酸モノエステルの合成及び、その錯体の単分子磁石性能を紹介する予定である。

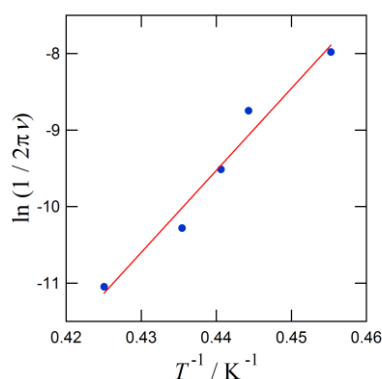


図 3.  $n = 6$ , Dy 錯体の Arrhenius plot

#### 【文献】

- 1) A. K. Nelson, A. D. F. Toy. *Inorg. Chem.* **1963**, *2*, 775-777.
- 2) 実験化学講座 22, 第 4 版, 日本化学会, **1991**, 321 – 322.