

有機ラジカルが直接配位したランタノイド錯体の結晶構造と

磁氣的相互作用の相関

(電通大院先進理工) 金友 拓哉, 村上 里奈, 石田 尚行

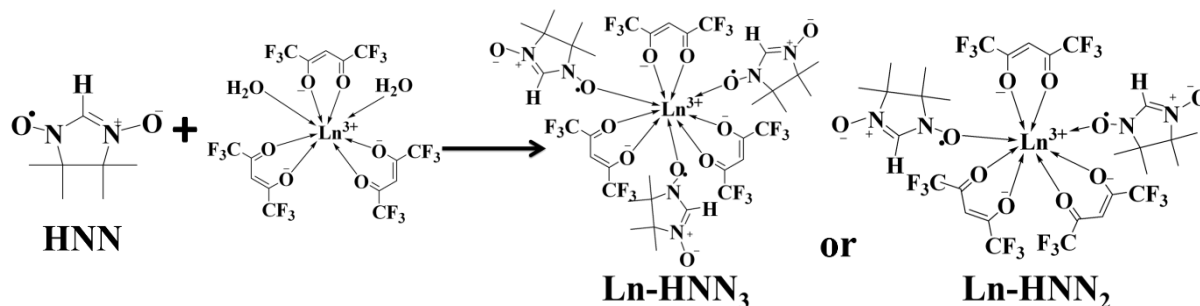
Relationship between Crystal Structures and Magnetic Interactions for Radical-Coordinated Lanthanoid Complexes

(The University of Electro-Communications) Takuya KANETOMO, Rina MURAKAMI, Takayuki ISHIDA

[序論]

磁性材料の高性能化や複合機能性をもたせるアプローチとして、分子性磁性体や単分子・単鎖磁石、スピנקロスオーバー錯体などが挙げられる。こうしたアプローチのなかで、異なる軌道対称性を有する磁性軌道の組み合わせを可能とするヘテロスピ系錯体は基底高スピン分子を与えやすいため重要である。ネオジム磁石やサマリウムコバルト磁石との関連から、第一遷移金属イオン (3d 軌道) とランタノイドイオン (4f 軌道) の組み合わせの研究は多い。しかし、それらに比べて有機ラジカル (2p 軌道) を組み込んだヘテロスピ系錯体の研究例は少ない。そこで、2p-4f 系錯体の構造と磁氣的相互作用の相関を見出すことを目的として研究を行った。

[結果・考察]

図 1 Ln-HNN_n (n = 2 or 3) 錯体の合成

今回用いた配位子は、HNN (図 1) と呼ばれるニトロニルニトロキシド化合物の 1 つであり、その中で最も立体が小さい安定有機ラジカルである。先行研究として、Gd^{III} イオンに 3 つの HNN が直接配位した Gd-HNN₃ 錯体が合成されている¹⁾。今回、2 つの HNN が直接配位した Ln-HNN₂ 錯体 (Ln = Gd, Tb, Dy, Ho, Er) を希薄溶液中にて Ln : HNN を 1 : 2 で反応することにより優先的に合成することができた。Ln-HNN₂ 錯体について X 線結晶構造解析と磁化率測定を行った。

X 線結晶構造解析より、Ln-HNN₂ 錯体において、Ln = Gd, Tb, Dy のときトランス形 (図 2(a)) と Ln = Ho, Er のときシス形 (図 2(c)) となることがわかった。磁化率測定では、トランス形とシス形で異なる磁氣的カップリングを示しているように見える (図 2(b), (d))。しかし、Gd 以外の希土類

¹⁾ N. Ikegaya, T. Kanetomo, R. Murakami, T. Ishida, *Chem. Lett.* **2012**, *41*, 82.

3P043

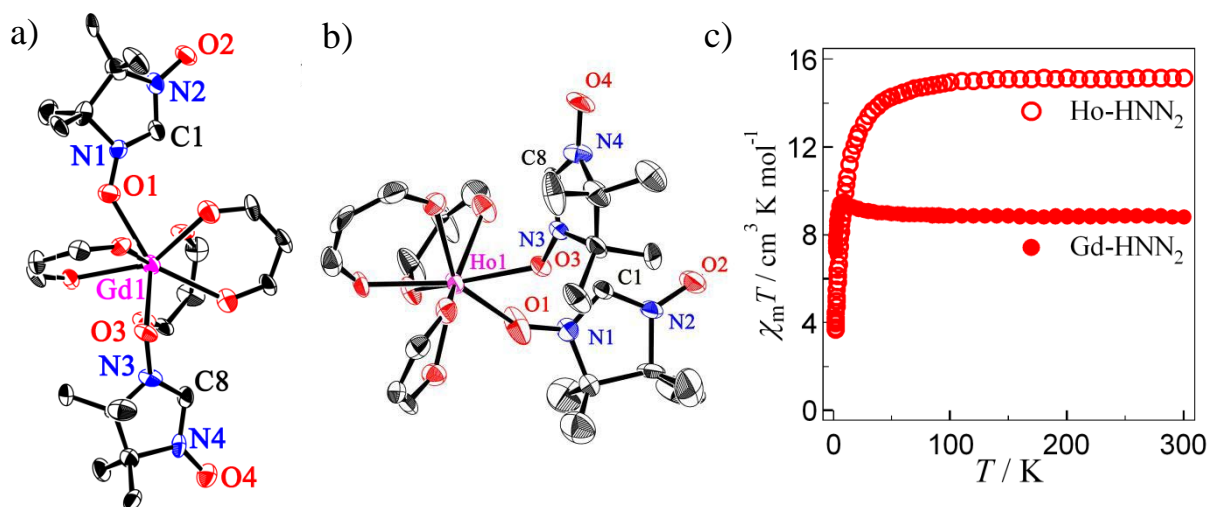


図 2 (a) Gd-HNN₂ の結晶構造 (b) Ho-HNN₂ の結晶構造 (c) Ln-HNN₂ (Ln = Gd, Ho)の外部磁場 500 Oe における磁化率測定結果。(a), (b) において CF₃ 基と水素原子は省略した。(b)では独立な 2 分子の片方だけを描いた。

は $\chi_m T$ 値の減少を磁気的カップリングだけに帰属することはできないため、定量的議論のためにはまだ実験が必要である。

等方的である Gd^{III} イオンを用いた Gd-HNN₂ 錯体について交換パラメータを見積もると、Gd と HNN 間に $2J/k_B = 2.61(2)$ K の強磁性的相互作用が働いていた。また、X 線結晶構造解析より、ねじれ角 ϕ ($\angle \text{Ln-O-N-C}_\alpha$) が $\phi = 52.3(18)^\circ, 41(2)^\circ$ と求まった。ここで、当研究室が提案する Gd^{III} イオンを用いた 2p-4f 系錯体の交換パラメータ J とねじれ角 ϕ ($\angle \text{Ln-O-N-C}_\alpha$) の相関図(図 3)に Gd-HNN₂ 錯体の値を当てはめると相関によく合うことがわかった。Gd がラジカル π 軌道平面から逸脱すると強磁性的に、共平面性が高いと反強磁性的になる。したがって、磁性軌道 4f-2p の直交性の成立の可否よりも、Gd-Cu 系で提案されてきたように Gd の 5d 軌道を関与させた機構²⁾などを

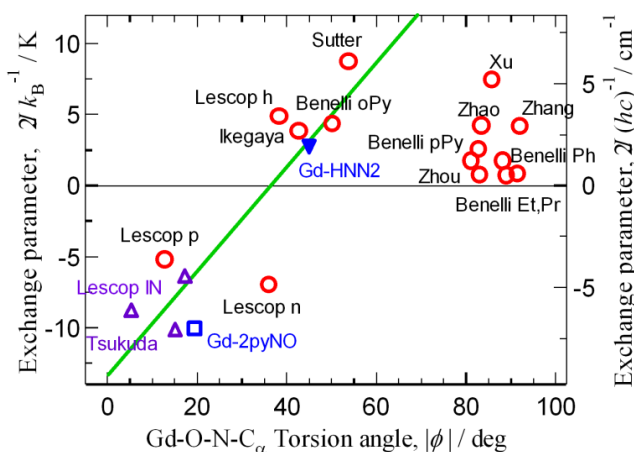


図 3 ねじれ角 ϕ と交換パラメータ J の相関

を考慮すべきである。具体的には、まず酸素上の 2p 不対電子が Gd の 5d 軌道へ電荷移動する。Gd イオンの中で、5d と 4f の間にフント則が働き、高スピン状態となる。この電子配置が電荷移動前の系に寄与するために高スピン状態が安定化される。2p と 5d の軌道の重なりを考えると、ねじれ角が大きい方が電荷移動相互作用に有利となる。したがって、高スピン分子を得るための分子・結晶設計指針は、希土類-ラジカル間に捻れを導入することである。

²⁾ (a) M. Andruh, I. Ramade, E. Codjovi, O. Guillou, O. Kahn, J. C. Trombe, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1822. (b) T. Ishida, R. Watanabe, K. Fujiwara, A. Okazawa, N. Kojima, G. Tanaka, S. Yoshii, and H. Nojiri, *Dalton Trans.* **2012**, in press (doi:10.1039/c2dtT31169k).