単座ニトロキシド配位子を用いた

ガドリニウム(III)錯体における構造磁性相関

(電通大院先進理工) 〇金友拓哉, 中村健志, 石田尚行

The magneto-structural relation in gadolinium(III) complexes using monodentate nitroxide

(UEC-Tokyo) OTakuya Kanetomo, Takeshi Nakamura and Takayuki Ishida

[序論]

分子性磁性体は低次元性・低対称性を特徴とする磁性体である。この磁性体では磁気 カップリングや異方性等をコントロールすることが重要である。ランタノイド (Ln) イオンは高い磁気モーメントと異方性を示す。そのため、分子性磁性体の開発に適し ている。しかし、スピン (4f イオン) が内殻に存在するため、分子内/分子間に働く磁 気カップリングを高めることは困難であった。本研究は有機ラジカルを組み込んだ 4f-2p 系錯体に注目した。これまで多く研究されてきた他のスピン系 (4f-3d など) は 超交換相互作用による間接的な相互作用を示す。一方で、4f-2p 系は有機ラジカルの 配位結合を介した直接的な相互作用を示す。したがって、後者において強い磁気カッ プリングが期待される。実際に、Ln^{III}イオンと有機ラジカル間に働く相互作用|2*J*/k_B| が 10 K を超える Gd^{III}-ラジカル錯体を報告してきた [1,2]。本研究の主眼は、分子構 造から Ln^{III}-ラジカル間に働く相互作用を予測する構造磁性相関の確立である。これ までに当グループは図 1(a) に示す構造磁性相関を提案した [1]。この相関は二座以上



図 1. Gd-Nitroxide 錯体の構造磁性相関. (a) 二面角 ϕ と交換相互作用 2Jの相関. (b) 結合角 θ と交換相互作用 2Jの相関. nitroxide な基準に、imino nitroxide は 1.2 倍, aromatic nitroxide は 0.7 倍, dialiphatic nitroxide は 0.4 倍とした. ●は単座、■はキレート配位したニトロキシドを含む Gd^{III} 錯体を示す. 実線は(a)はキレート配位子のみ、(b)は単座配位子のみに対する最適化直線を示す.

のニトロキシド配位子に有効であることがわかった。本研究では、新規な脂肪族ニト ロキシド-Gd 錯体の同定と、その分子内磁気カップリング定数がこれまでのニトロキ シド-Gd 錯体の中で最大であることを報告する。つづいて、単座ニトロキシド配位子 に着目し、結合角θ(∠Gd-O-N) と交換相互作用 2J の相関を提案して(図 1(b))、本化 合物もそれに従うことを示したい。



図 2. (a) Gd-TMIO₂ 錯体の X 線構造解析の結果. 熱振動楕円は 50%. 水素原子と CF₃ 基は省略した. (b) Gd-TMIO₂錯体の直流磁化率測定の結果. 外部磁場 500 Oe. 赤丸が 実験値, 直線が計算値を示す.

[結果・考察]

今回、単座ニトロキシド配位子 (TMIO) を用いて Gd^{III}-TMIO₂ 錯体の合成に成功した。 Gd^{III}-TMIO₂ 錯体について、単結晶 X 線構造解析を行った (図 2(a))。その結果、結合 角 θ (\angle Gd-O-N) は 162.07(18)°、二面角 ϕ (\angle Gd-O-N-C_a) は 79.1, -108.9° であった。次 に、直流磁化率測定を外部磁場 500 Oe で行った(図 2(b))。次のハミルトニアン $\hat{H} = -2J(\hat{S}_{Gd}\cdot\hat{S}_{rad1} + \hat{S}_{Gd}\cdot\hat{S}_{rad2}) - 2J'(\hat{S}_{rad1}\cdot\hat{S}_{rad2})$ により解析すると、2J/k_B = -17.7(2) K, 2J'/k_B = -24.9(5) K, θ = -0.144(10) K, g = 2.078(3)と見積もられた (分子間に分子場 θ を 導入した)。Gd^{III}-ニトロキシドラジカル間において、2J/k_B = -17.7(2) K は最も強い相互 作用である。

これまでに報告されたニトロキシド-Gd 錯体を用いて、結合角と交換相互作用の相関を描くと図1(b)のようになる。 Gd^{III} -TMIO₂錯体はここで提案された相関に概ね乗ることがわかった。図1(b)より、結合角 $\theta(\angle Gd$ -O-N)が146°よりも小さくなると強磁性的、大きくなると反強磁性的になることがわかる。単座ニトロキシド配位子を使用する場合、強磁性的相互作用を獲得するためには結合角 θ が大きくなるような分子設計が求められることがわかった。

Ref. [1]T. Ishida, R. Murakami, T. Kanetomo, H. Nojiri, *Polyhedron*, **2013**, *66*, 183.
[2]T. Kanetomo, T. Ishida, *Chem. Commun.*, **2014**, *50*, 2529.