1D12

2,2'-ビピリジン-6-イル *t*-ブチル ニトロキシドと同置換基を有するケトンを用いた希土類錯体の磁性の比較

(電通大院先進理工*, 東北大金研**) ○金友拓哉*, 野尻浩之**, 石田尚行*

Comparison of the magnetic properties for lanthanoid complexes with 2,2'-bipyridin-6-yl *t*-butyl nitroxide and ketone

(UEC-Tokyo*, Institute for Materials Research, Tohoku University**)
○Takuya Kanetomo*, Hiroyuki Nojiri**, and Takayuki Ishida*

[序論]

単分子磁石 (SMM) の研究開発において、結晶場による磁気異方性の制御と、磁性イオン間に働く交換相互作用の導入が重要とされている。本研究は有機ラジカル (2p スピン) とランタノイド(III)イオン (4f スピン) を組み合わせた 4f-2p ヘテロスピン系錯体を対象とする。有機ラジカル錯体では、配位結合を介した直接的な相互作用が働くため、強い磁気的カップリングが期待できる。これまでの研究よると、2,2'-bipyridin-6-yl *t*-butyl nitroxide (6bpyNO) は 3d イオンとの間で強い磁気的カップリングを示した [1]。また、Gd^{III} (S = 7/2) との錯体 [Gd^{III}(6bpyNO)(hfac)$_3$] (**Gd-6bpyNO**) は Gd-nitroxide 間でこれまでで最も強い反強磁性的相互作用を示した [2]。

本研究では、磁気異方性を有する Tb^{III} (S = 3, L = 3, J = 6) を使用した **Tb-6bpyNO** 錯体を合成し、SMM 性能を調査した。対応するケトン錯体 **Tb-6bpyCO** の SMM 性能と比較することにより、配位子にあるスピンの役割を調査することができる。また、本研究では $\Delta(\chi_m T)$ 法を使用して、**Tb-6bpyNO** 錯体における Tb^{III} と 6bpyNO 間の反強磁性的相互作用を明らかにした。

[実験]

6bpyNO と $RE^{III}(hfac)_3 \cdot 2H_2O$ (Ln = Tb, Y) の錯形成により [RE^{III}(6bpyNO)(hfac)$_3$] (**RE-6bpyNO**) を得た (Figure 1a)。また、ニトロキシドをケトンに置換した 2,2'-bipyridin-6-yl *t*-butyl ketone (6bpyCO) を配位子とする [Tb^{III}(6bpyCO)(hfac)$_3$] (**Tb-6bpyCO**) を合成した (Figure 1b)。これらは単結晶 X 線構造解析により同定された (Figure 1)。磁気的相互作用を理解するために、直流磁化及び直流磁化率測定を行った。SMM 性能を評価するために、交流磁化率測定及びパルス磁化測定を行った。

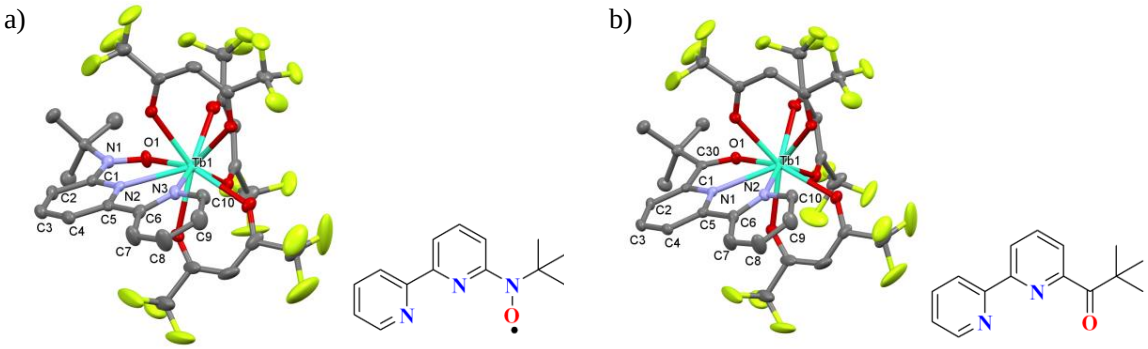

Figure 1. X-ray structures of (a) **Tb-6bpyNO** and (b) **Tb-6bpyCO**. Structural formulas of 6bpyNO and 6bpyCO are also shown.

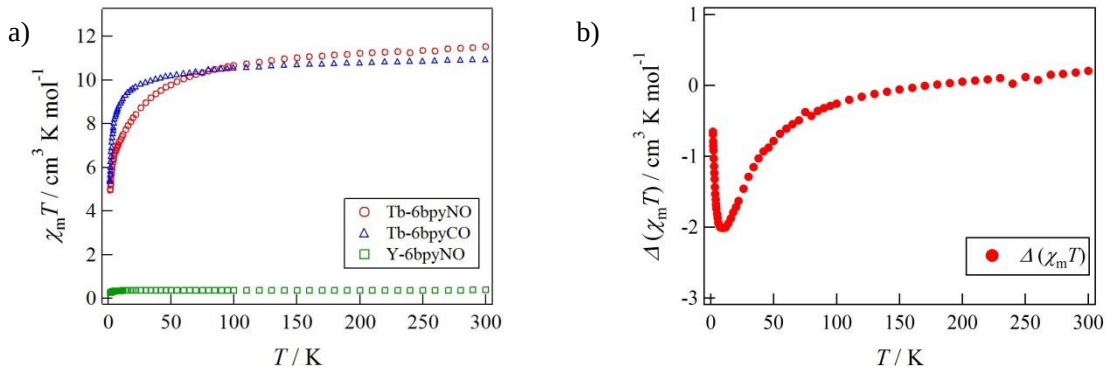

Figure 2. (a) Temperature dependence of $\chi_m T$ for **Tb-6bpyNO** (red circle), **Y-6bpyNO** (green square) and **Tb-6bpyCO** (blue triangle), measured at 5000 Oe. (b) Temperature dependence of $\Delta(\chi_m T)$.

[結果と考察]

本研究で得た錯体はすべて同形であった (monoclinic, $P2_1/c$)。**Tb-6bpyNO**, **-6bpyCO** 及び **Y-6bpyNO** の直流磁化率測定の結果を図 2a に示す。**Tb-6bpyNO** の$\chi_m T$ は温度を下げるにつれて減少した。これは Tb-ラジカル間の磁気的カップリングの他に Tb^{III} の結晶場分裂による効果や分子間カップリングの効果が含まれている。そこで、$\Delta(\chi_m T) = (\chi T)_{\text{Tb-6bpyNO}} - (\chi T)_{\text{Y-6bpyNO}} - (\chi T)_{\text{Tb-6bpyCO}}$ を温度に対してプロットした。右辺第二項は分子間のラジカル-ラジカル相互作用の影響を含み、第三項は Tb^{III} 単イオンの磁気異方性を含む。そのため、$\Delta(\chi_m T)$ は Tb^{III} と 6bpyNO 間に働く交換相互作用を表すと考えられる。$\Delta(\chi_m T)$ 温度変化を Figure 2b に示す。Tb-6bpyNO 間に比較的強い反強磁性的相互作用が働いていることが示された。10 K 以下で見られる$\Delta(\chi_m T)$ 増加は **Tb-6bpyNO** と **Tb-6bpyCO** 間の結晶場のわずかな違いによるものと考えられる。

Tb-6bpyNO と**-6bpyCO** の交流磁化率を、バイアス直流磁場 0 と 2000 Oe において測定した（Figure 3）。**Tb-6bpyNO** は SMM に特徴的な磁気緩和を示したが、**Tb-6bpyCO** は示さなかった。**Tb-6bpyNO** はパルス磁場を用いた 1.6 K 以下の磁化測定において磁気ヒステリシスを見せた。両化合物の結晶構造解析より、Tb^{III} の結晶場は似た環境である。したがって、Tb^{III} と配位子の間の交換相互作用の有無が SMM 性能の違いを与えている。この測定温度領域において **Tb-6bpyNO** は比較的強い磁気カップリングを持つために、全スピン量子数が半整数とみなすことができる。すなわち、基底スピン状態が縮重する Kramers 二重項の性質が現れたと考えられる。

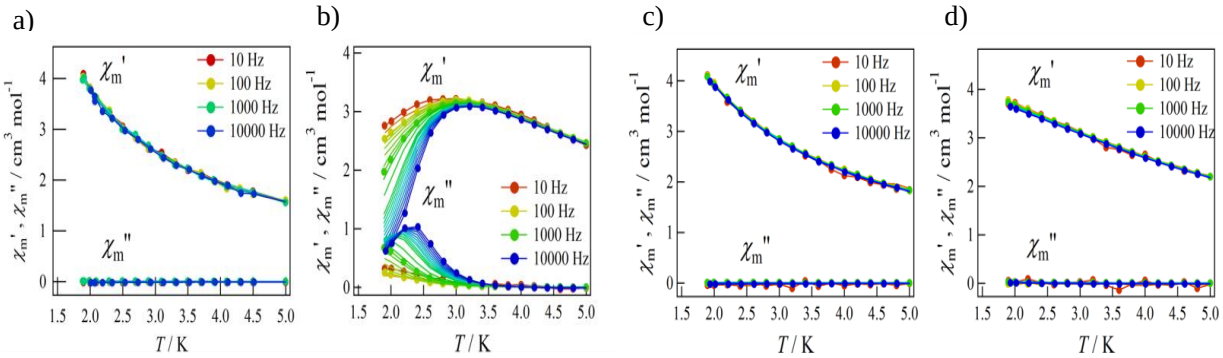

Figure 3. Ac magnetic susceptibilities for **Tb-6bpyNO** at applied dc bias fields of (a) 0 Oe and (b) 2000 Oe and for **Tb-6bpyCO** at applied dc bias fields of (c) 0 Oe and (d) 2000 Oe.

参考文献）(1) K. Osanai et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14008. (2) T. Kanetomo and T. Ishida, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 10794. (3) T. Kanetomo et al. *Inorg. Chem. Front.* in press (doi: 10.1039/c5qi00098j).