

強い磁気結合を持つ 2,6-二置換ピリジンビラジカルと
希土類イオンからなる単分子磁石の研究

(電通大院先進理工) ○川上日向子、利根川朝人、石田尚行

Study on single-molecule magnets consisting of
2,6-pyridinediyl dinitroxide and lanthanoid ions

(UEC-Tokyo) ○Hinako Kawakami, Asato Tonegawa and Takayuki Ishida

[緒言]

2p-4f 金属錯体はランタノイドの異方性とラジカルの相互作用から、優れた単分子磁石となる可能性が期待されている。ラジカルの安定性について、2,6-二置換ピリジンビラジカルの構造を持つ pybNO (Fig. 1) は不安定であり単離は困難であった¹⁾。

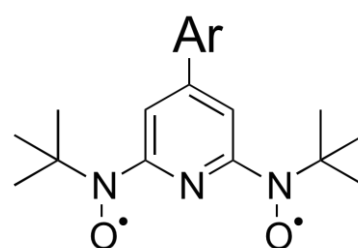
その点を解決するために、本研究ではピリジンの4位に立体保護効果を持つ置換基を導入した。置換基としてメチシルを導入した mespybNO (Fig. 2) は基底三重項分子であり、分子内カップリング定数は室温級であった。反磁性の Y(hfac)₃ に配位させた錯体について、ニトロキシドの配座はピリジン窒素原子に対して anti,anti から syn,syn に変化した。分子内交換相互作用は室温級であり、基底三重項状態を保つことがわかっている。

[結果と考察]

Gd(hfac)₃、Tb(hfac)₃、Dy(hfac)₃ について

mespybNO との錯体合成に成功した。結晶構造解析の結果より、これらの錯体は同形であり、空間群は *P2₁/n* であった。ピリジンの窒素をキャップとする capped square antiprism 型を取ることが明らか

となった (Fig. 3)。[Gd(hfac)₃(mespybNO)] の磁化率測定の結果は、10 K 付近で $S=5/2$ の値である $4.38 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ 付近に停滞した。このことから mespybNO と金属原子の間には反強磁性的相互作用が働いたと考えられる。磁化測定の結果より、[Gd(hfac)₃(mespybNO)] は高磁場で反強磁性的相互作用の値である $6 \mu_B$ に漸近した。



pybNO : Ar = H
mespybNO : Ar = mes

Fig. 1 構造式

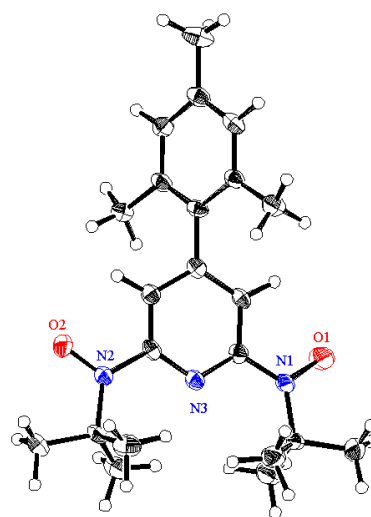


Fig.2 mespybNO の結晶構造

[Tb(hfac)₃(mespybNO)] と [Dy(hfac)₃(mespybNO)] の理論値はそれぞれ 7 μ_B と 8 μ_B であるが、いずれも実測値はそれらより低い値となった。磁化容易軸が結晶中で傾きを持っており、分子間でモーメントの一部を打ち消し合うために理論値よりも低い値となったと考えられる。(Fig.4)

当日は[Tb(hfac)₃(mespybNO)] と [Dy(hfac)₃(mespybNO)] の単分子性能について報告する。

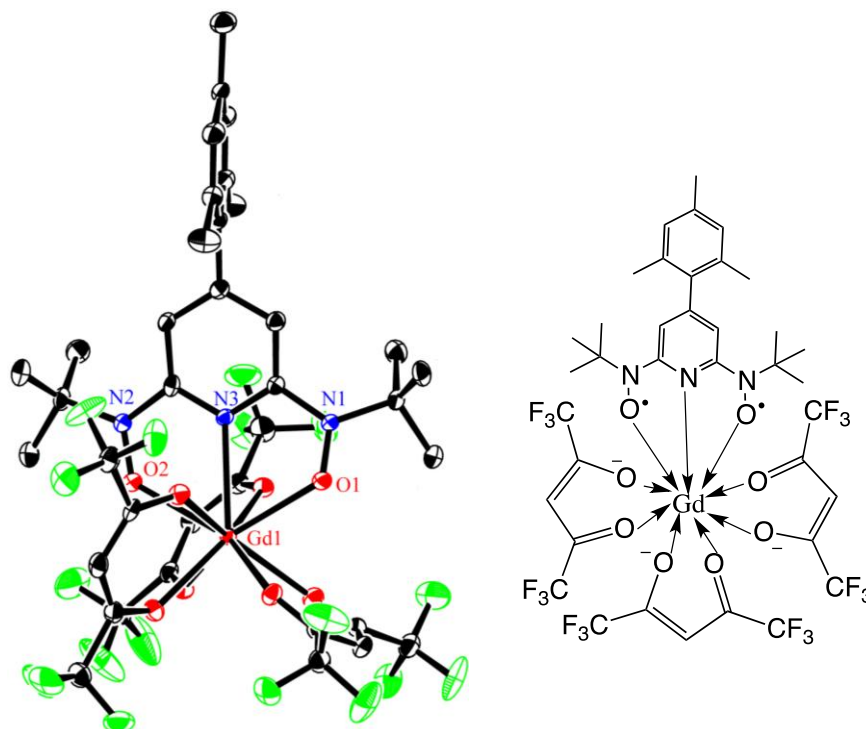


Fig.3 [Gd(hfac)₃(mespybNO)] の X 線構造解析の結果。
(熱振動楕円は 50%、水素原子は省略した。)

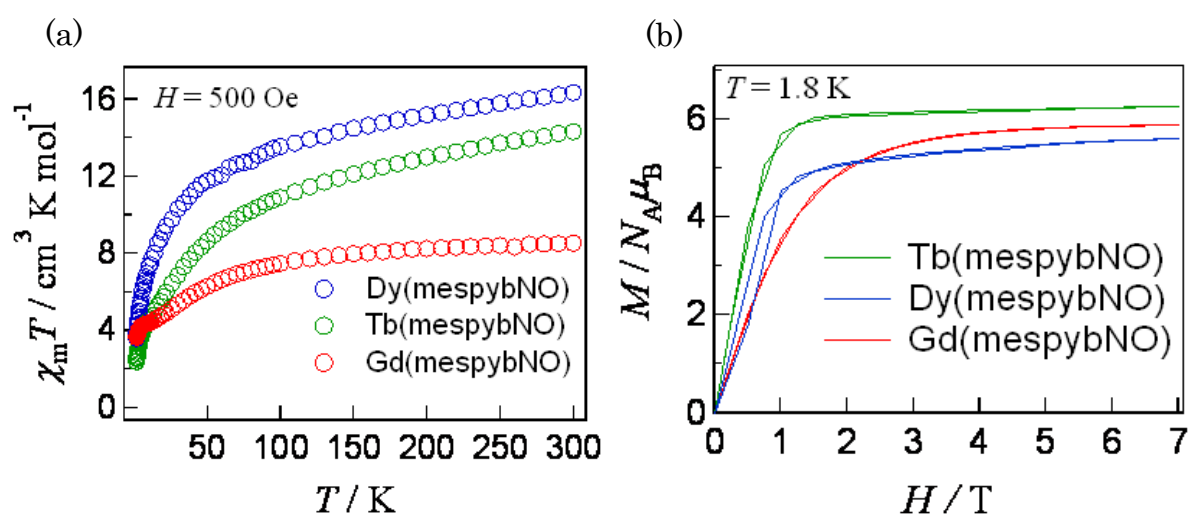


Fig.4 [Ln(hfac)₃(mespybNO)] の磁化率測定(a)と磁化測定(b)の結果

参考文献 1) A. Okazawa, T. Nogami, T. Ishida, *Polyhedron*, 2007, 26, 1965.