

テルビウム(III)-フタロシアニン単分子磁石の NMR 測定における常磁性シフトの解析

(¹ 東北大院理; ² ハイデルベルク大学無機化学研究所; ³CREST(JST))

○守田 峻海,¹ Damjanović Marko,² 加藤 恵一,^{1,3}

Enders Markus,² Breedlove Brian K.,¹ 山下 正廣^{1,3}

Paramagnetic shift analysis of the NMR chemical shift of Tb(III)-phthalocyaninato single-molecule magnets

(¹Grad. Sch. Sci. Tohoku Univ.; ²Inst. Inorg. Chem., Heidelberg Univ.; ³CREST(JST))

○Takaumi Morita,¹ Marko Damjanović,² Keiichi Katoh,^{1,3}

Markus Enders,² Brian K. Breedlove,¹ Masahiro Yamashita^{1,3}

【緒言】

2003年にテルビウム(III)-フタロシアニンダブルデッカー型錯体[TbPc₂]⁻(nBu₄N)⁺が、大きな軸磁気異方性とスピン反転に関する障壁(ΔE)に由来する遅い磁化緩和を示す、いわゆる単分子磁石(Single-molecule magnet; SMM)としての性質を示すことが報告された。最近我々の研究グループでは、溶解性を向上させたβ位置換オクタプトキシフタロシアニン(obPc)を用いた、ダブルデッカー型錯体 Tb(obPc)₂ やトリプルデッカー型錯体 Tb₂(obPc)₃ に関する溶液中でのNMR測定について、その詳細な解析について報告した。これらの化合物の¹H, ¹³C NMR スペクトルからは、電子状態の決定・溶液中での分子の構造・磁場による分子の配向・置換基の運動の自由度・磁気異方性に関する知見を得ることに成功している。^{2,3}

大きな磁気異方性を持ったランタノイドを含む化合物の¹H NMR スペクトルでは、擬コンタクトシフト(pseudocontact shift; PCS or δ_{PC})の寄与によって、非常に広い化学シフトの範囲でシグナルが観測される。この場合の磁気異方性は、磁化率異方性テンソル(Δχ)によって評価する。PCSはΔχと¹Hとランタノイドの位置関係に敏感であるので、分子のモデルや様々な測定法を用いることによりシグナルの帰属をすることができ、さらに、化学シフトから磁化率異方性テンソルを計算によって求めることができる。

本発表では、溶液中でのNMR測定から得られる情報が、SMMの構造決定のみならず、SMM特性を知ることができる手段になりうる事を報告する。

【実験】

今回我々は、テルビウム(III)-縮環フタロシアニントリプルデッカー型錯体 (obPc)Tb(Fused-Pc)Tb(obPc) ([Tb₂]) を合成し、直流/交流磁化率測定(本発表では詳細は省略)と¹H NMR測定を行った。[Tb₂]は磁性中心として二つのTb³⁺イオンと二つのπラジカルを持っており、これらがPCSに寄与している。350 K, toluene-d₈中で測定された¹H NMR スペクトルは、化合物の低い対称性と配位子の回転のダイナミクスにより複雑になっているが、温度依存測定・COSY・EXSYなどの測定法を組み合わせることによりすべてのシグナルを帰属することができ、溶液中での分子の構造や磁気異方性に関する知見を得ることができた。(Figure 1)

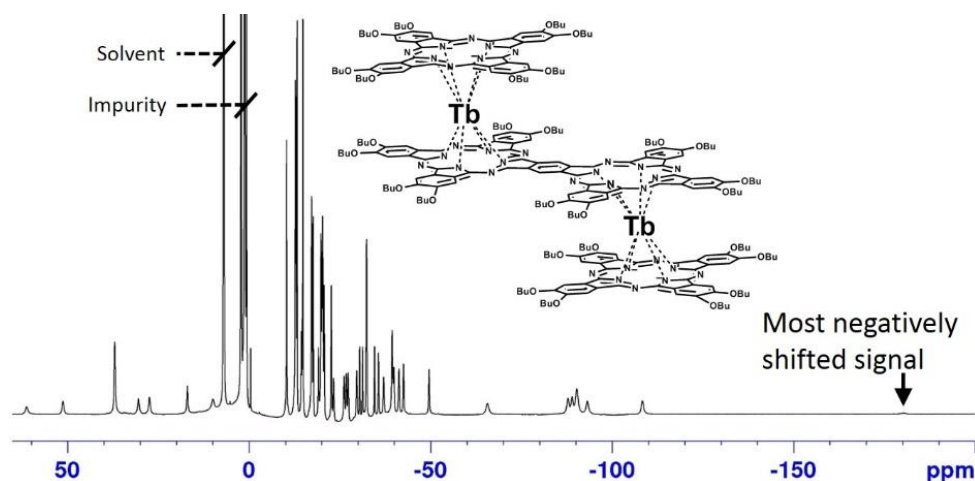


Figure 1 [Tb₂]の¹H NMR スペクトル (350 K, 400 MHz, toluene-d₈)

【結果と議論】

直流磁化率からは、[Tb₂]は 18 K において磁気ヒステリシスが観測されており、現在のところ SMM の中では最も高い温度である。一方で、¹H NMR から得られる磁化率異方性テンソルに関して、そのアキシャル成分($\Delta\chi_{ax}$)はロンビック成分($\Delta\chi_{rh}$)よりも非常に大きく、 $\Delta\chi_{rh}$ の化学シフトへの寄与は無視できる。この事実は、大きな一軸異方性を持つ SMM の性質と矛盾しない。注釈に記述している PCS の式を用いて等シフト曲線を図示すると、分子の磁気異方性軸がフタロシアニン面に対して垂直に立っていることがわかる(Figure 2)。さらに、磁化率異方性テンソルの成分を比較してみると、

[Tb₂]の $\Delta\chi_{ax}$ は既に報告されている Tb₂(obPc)₃ や Tb(obPc)₂ の $\Delta\chi_{ax}$ よりも 50% 大きい値を示すことがわかった。これは、良い SMM 特性を持つ [Tb₂] の性質が、溶液の NMR スペクトルに表れているものと考えている。現在、NMR 測定が SMM 特性を解析する手段の一つとして確立できるよう、Tb(III)、Dy(III)を用いた種々のフタロシアニン系 SMM について、詳細な測定を行っている。

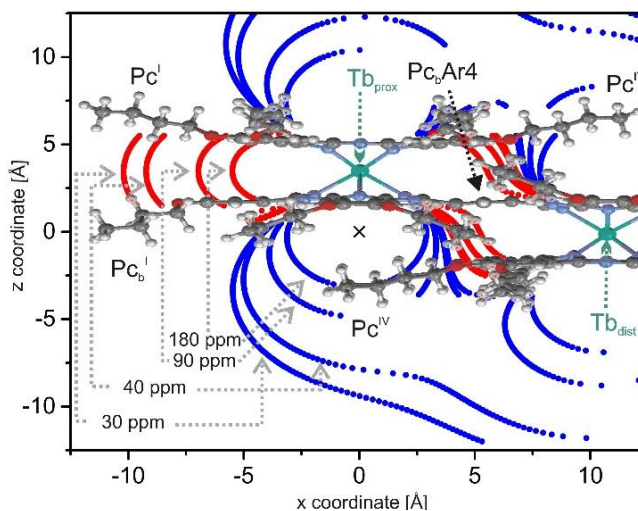


Figure 2 [Tb₂]の PCS に関する等シフト曲線
(赤色: 負の PCS, 青色: 正の PCS)

【参考文献・注釈】

$$*\delta_{PC} = \frac{1}{12\pi} \frac{1}{r^3} \left[\Delta\chi_a (3\cos^2\theta - 1) + \Delta\chi_{rh} \frac{3}{2} \sin^2\theta \cos 2\Omega \right]$$

(r : the length of the vector connecting the unpaired electron (usually centered on the metal ion) and the NMR nucleus, θ : the angle between the corresponding r vector and the magnetic field axis (B_0), Ω : the angle the r vector has in the plane perpendicular to the magnetic field axis.)

1. N. Ishikawa, M. Sugita, T. Ishikawa, S. Koshihara, Y. Kaizu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 8694–8695.
2. M. Damjanović, K. Katoh, M. Yamashita, M. Enders, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*, 14349–14358.
3. M. Damjanović, T. Morita, K. Katoh, M. Yamashita, M. Enders, *Chem. Eur. J.*, **2015**, doi: 10.1002/chem.201501944