

## セリウム積層型錯体の磁気特性

<sup>1</sup>東北大理, <sup>2</sup>JST-CREST, <sup>3</sup>WPI-AIMR  
 ○高橋昂宏<sup>1</sup>, 加藤恵一<sup>1,2</sup>, 山下正廣<sup>1,2,3</sup>

## Magnetic property of Ce multiple-decker complex

○Takahiro Takahashi<sup>1</sup>, Keiichi Katoh<sup>1,2</sup>, Masahiro Yamashita<sup>1,2,3</sup>

<sup>1</sup> Department of Chemistry, Tohoku University, Japan

<sup>2</sup> JST-CREST, Japan

<sup>3</sup> WPI-AIMR, Japan

## 【Abstract】

Crystal structure of (TPP)Ce(Pc)Ce(TPP) was revealed. From this structure, octacoordination environments of two Ce(III) ions were determined to be square-prism. The results of DC magnetic susceptibility measurements suggested that (TPP)Ce(Pc)Ce(TPP) has uniaxial magnetic anisotropy. From AC magnetic susceptibility measurement, (TPP)Ce(Pc)Ce(TPP) showed single-molecule magnets (SMMs) behavior in an external magnetic field.

## 【緒言】

単分子磁石は、分子自体の大きな一軸磁気異方性により、単一分子で磁石のようにふるまう物質である。2003年に石川らによって Tb(III)・フタロシアニン(Pc) Double-Decker 型錯体[Tb(III)Pc<sub>2</sub>]<sup>-</sup>TBA<sup>+</sup>が単分子磁石として振る舞うことが報告されて以来、Ln(III)-Pc 積層型錯体の磁気特性に関して、多くの研究が行われてきた。<sup>[1]</sup> 当グループでは、Tb(III)-Pc Triple-decker 型錯体において、Tb(III)イオン間の強磁性的な相互作用により Double-Decker 型錯体と大きく異なる磁化緩和挙動を示すことを報告した。<sup>[2]</sup> 近年、基底状態において Tb(III)イオンと似た扁平な電荷分布をもつ、Ce(III)イオンを中心金属に用いた Ce(III)錯体の SMM 特性が梶原らによって報告された<sup>[3]</sup> また当グループでは、Ce(III)-Pc Double-Decker 型錯体[Ce(III)Pc<sub>2</sub>]<sup>-</sup>TBA<sup>+</sup>及び Ce(III)-Pc 多層積層型錯体が単分子磁石特性を示すことを当グループから報告している。<sup>[4]</sup> 常磁性の3価と反磁性の4価を安定に取り得ることから、スピンスースとして Ce イオンを用いることで酸化還元による SMM スイッチングが期待できる。

そこで本研究では、スイッチング可能な SMM の性能向上を目指し、比較的近距離に並んだ Ce(III)イオン間の磁氣的相互作用と磁化緩和過程の関連について新たな知見を得るため、Pc・テトラフェニルポルフィリン(TPP)混合セリウム三層積

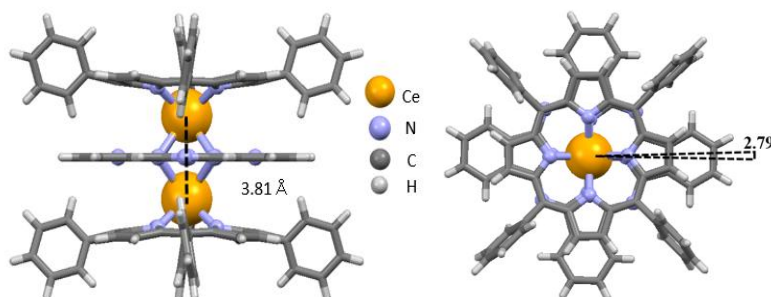


Fig. 1 Crystal structure of (TPP)Ce(Pc)Ce(TPP)

層錯体(TPP)Ce(Pc)Ce(TPP)を合成し、その結晶構造と磁気特性を明らかにした。

### 【方法 (実験)】

(TPP)Ce(Pc)Ce(TPP)は、既報の論文を参考に合成した。<sup>[5]</sup> 本錯体のクロロホルム溶液に *n*-ヘキサンを拡散させることにより(TPP)Ce(Pc)Ce(TPP)の単結晶を得、X線結晶構造解析により構造を明らかにした。(TPP)Ce(Pc)Ce(TPP)の直流及び交流磁化率をQuantum-Design社製MPMS-3を用いて測定した。

### 【結果・考察】

X線結晶構造解析の結果、晶系 tetragonal, 空間群  $I4/m$ ,  $Z = 2$  であり、Ce イオン周りの配位環境は、直方体の頂点に配位子が存在するスクエアプリズム型で、 $D_{4h}$  の高い対称性を持つ分子であることが明らかになった。また、分子内の Ce イオン間の距離は 0.381 nm、Pc と TPP の積層角度は  $2.79^\circ$  であった。Ce イオンに配位している N 原子の距離は、Ce-N(TPP) が 0.246 nm、Ce-N(Pc) が 0.273 nm であり、TPP 側に少し寄った位置に Ce イオンが存在していることが分かった (Fig.1)。パッキング構造からは、分子間最近接の Ce イオンとの距離は 1.383 nm であり、分子内の Ce イオンに比べて十分に離れているとわかった。磁気双極子相互作用は双極子間の距離を  $r$  とした時、 $r^3$  に反比例するので分子内相互作用が支配的だと考えられる。直流磁化率測定からは、極低温領域において  $\chi_M T$  値のわずかな上昇が見られ、極低温において Ce(III) イオン間には分子内強磁性的磁気双極子相互作用が働いていると考えられる。磁場を変化させて測定した直流磁化率からは、本錯体が一軸磁気異方性を持つことが確認された。交流磁化率測定では、3000 Oe の磁場中で、単分子磁石に明確な磁化率の周波数依存性が観測され、Cole-Cole plots からは本錯体の磁化緩和挙動が単緩和であることが観測された (Figs.2, 3)。ゼロ磁場では、周波数依存性は確認されず本錯体は field induced SMM であると判明した。

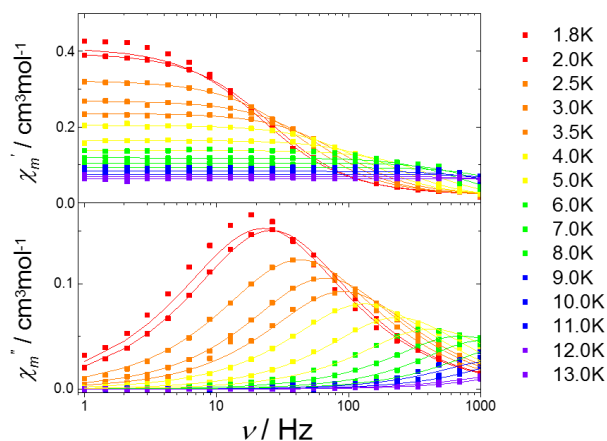


Fig. 2 Frequency dependent of ac magnetic susceptibilities of (TPP)Ce(Pc)Ce(TPP) at 3000 Oe.

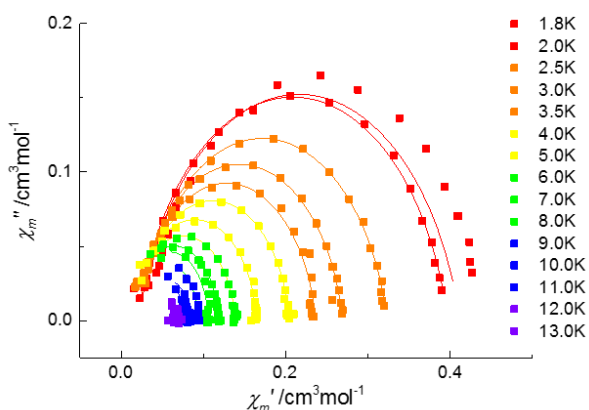


Fig. 3 Cole-Cole plots of (TPP)Ce(Pc)Ce(TPP) at 3000 Oe.

### 【参考文献】

- [1] N. Ishikawa *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 8694.
- [2] K. Katoh *et al.*, *Chem. Sci.*, **2016**, 41, 13582.
- [3] S. Hino *et al.*, *Dalton Trans.*, **2013**, 42, 2683.
- [4] 小林可奈, 堀井洋司, 加藤恵一, Brian K. Breedlove, 山下正廣, 第66回錯体化学討論会, 1PB-12(2016).
- [5] D. Chabach *et al.*, *New. J. Chem.*, **1992**, 16, 431.