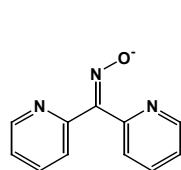


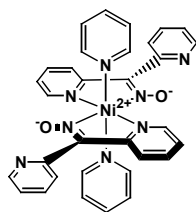
3P021 di-2-pyridyl ketoximate を用いた 3d-4f ヘテロ金属多核錯体の構造と磁性

(電通大量子物質) ○森 文仁 石田尚行 野上 隆

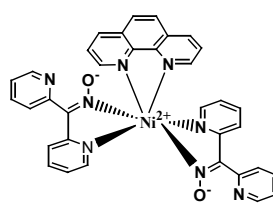
【序】大きなスピン基底状態を有する多核錯体は 1 分子で磁石としての性質を示す単分子磁石になる可能性があるということで注目されている。近年、この単分子磁石のスピン源として巨大な全角運動量を有する希土類金属を用いた化合物群の研究が行われてきている。¹⁾ このような研究は希土類イオン単体のものや希土類イオンと Cu イオンを組み合わせた多核錯体が主であり希土類イオンと Ni イオンを組み合わせた多核錯体の報告例は少ない。本研究ではこれまで大きなスピン基底状態を有する多核錯体の構築素子として軽希土類イオンを用いて oximate 部位を有する遷移金属錯体[Cu(Hdmg)₂]や[Ni(dpk)₂(py)₂] (dpk = di-2-pyridyl ketoximate)との集積型錯体の合成を行ってきた。²⁾ 今回の研究では Tb, Dy に注目し oximate 部位を有する Ni イオン錯体である [Ni(dpk)₂L₂] (L₂ = (py)₂, 1,10-phen)との集積型錯体 [{Ln(hfac)₃]₂{Ni(dpk)₂L₂}]**(1)** (Table 1), [LnNi₂(hfac)₂(CH₃OH)(dpk)₄][Ln(hfac)₄(CH₃OH)]**(2)** (Ln = Tb**(2a)**, Dy**(2b)**, Ho**(2c)**; hfac = hexafluoroacetylacetonate) を合成し、これらの構造、磁氣的性質について検討した。



dpk⁻



[Ni(dpk)₂(py)₂]



[Ni(dpk)₂(1,10-phen)]

{[Ln(hfac)₃]₂{Ni(dpk)₂L₂}] **(1)**

1a: Ln = Tb, L₂ = (py)₂

1b: Ln = Tb, L₂ = 1,10-phen

1c: Ln = Dy, L₂ = (py)₂

1d: Ln = Dy, L₂ = 1,10-phen

Table 1

【実験】hfac 錯体の高いLewis酸性を期待して配位受容性錯体には [Ln(hfac)₃] · 2H₂O**(4)**を用いた。**4** を n-heptane との共沸により H₂O を取り除いた 2 等量の [Ln(hfac)₃] と 1 等量の [Ni(dpk)₂L₂] を入れた CH₂Cl₂ 溶液を、窒素雰囲気下で反応させ自然蒸発法にて結晶化させると、黄色のブロック状結晶 **1a-d** が得られた。**4** と等量の [Ni(dpk)₂(py)₂] を MeOH 中で反応させ自然蒸発法にて結晶化させると赤色の針状結晶 **2 a-c** が得られた。

【結果と考察】X 線構造解析の結果から **1a-d** は左右から [Ln(hfac)₃] が [Ni(dpk)₂L₂] を挟み込んでキレート配位している LnNiLn 型 3 核錯体であることがわかった(Figure 1)。**2a-b** は [Ni(dpk)₃]⁻ 構造の酸素が Ln に配位しており余分に Ni 原子が存在している 3 核錯体である(Figure 2)。またカウンターアニオンとして [Ln(hfac)₄]⁻ が存在していることが判明した。このように溶媒によって構造の異なる 3d-4f ヘテロ金属多核錯体を作り分けることができた。また、希土類イオンが酸素に結合しやすい性質を利用すれば分子設計を行ううえで有利になると考えられる。

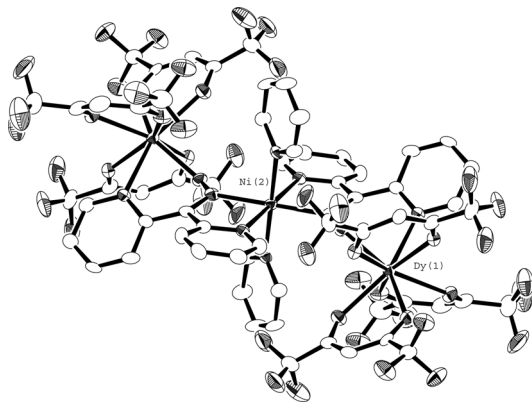


Figure 1. $[\{\text{Ln}(\text{hfac})_3\}_2\{\text{Ni}(\text{dpk})_2(\text{py})_2\}]$

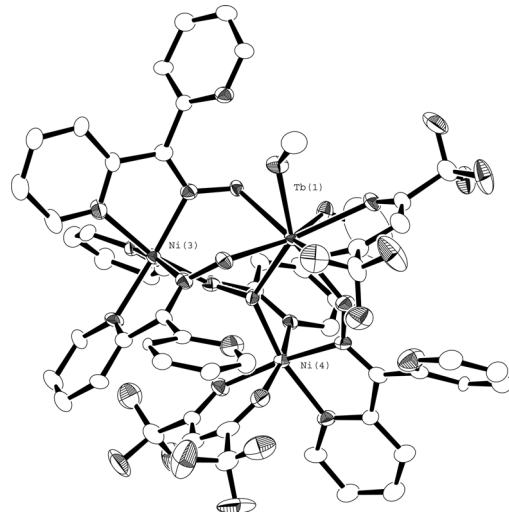


Figure 2. $[\text{LnNi}_2(\text{hfac})_2(\text{dpk})_4(\text{CH}_3\text{OH})]^+$ の部分

DC 磁気測定の結果 χT vs T のグラフから **1d** に関しては温度の減少とともに χT の減少が観測され、低温部では χT の上昇が観測された。(Figure 3) また AC 磁気測定の結果 Dy を用いた各化合物は χ の実数部、虚数部ともに周波数の依存性が観測された。その中でも **1c-d** の虚数部の χ は $[\text{Dy}(\text{hfac})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の虚数部の χ と比べても大きな値を示すことから Dy と Ni との 3 核錯体にすることによって顕著な磁化の遅れが現れると判断できる。しかし、いずれの周波数でも虚数部の χ の上昇のみが観測され blocking を示すピークが観測されないことから 2K 以下の低温部分で blocking を示すと考えられる。また、Tb を用いた化合物に関しては AC 磁気測定の結果、周波数の依存性はほとんど観測されなかった。講演ではこれらの化合物の類縁体の構造、磁氣的性質についても発表する。

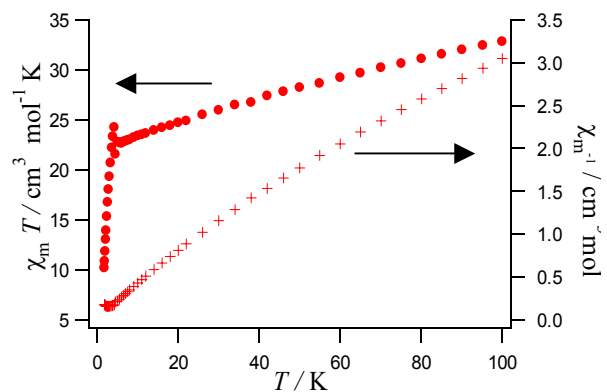


Figure 3. $[\{\text{Dy}(\text{hfac})_3\}_2\{\text{Ni}(\text{dpk})_2(1,10\text{-phen})\}]$ の DC 磁化率測定

参考文献

- 1) N. Ishikawa et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 8694 (2003);
S. Osa et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 420 (2004).
- 2) Y. Kobayashi et al., *Chem. Phys. Lett.*, **378**, 337 (2003).