

18 員環ポリアミンを基盤とする 6 座かご型配位子を用いた単核希土類金属錯体の合成、構造と遅い磁化緩和の発現

Syntheses, structures, and slow magnetic relaxation phenomena of lanthanide complexes constructed with a dodecadentate cage ligand based on 18-membered cyclic polyamines (Nara Women's Univ.) ○Ayaka Horii, Yuki Nakamura, Yoji Horii, Takashi Kajiware

We have been investigating the SMM features of lanthanide complexes. In the previous work, we have synthesized lanthanide complexes with 18-membered macrocyclic ligands such as 18-crown-6 to realize an anisotropic ligand field. In this work, we synthesized mononuclear Ln(III) complexes $[\text{LnL}](\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{EtOH}$ (Ln = Dy(**1**), Tb(**2**)) with a dodecadentate cage ligand **L** based on an 18-membered cyclic polyamine as shown in **Scheme 1**. The Dy and Tb ions in **1** and **2** are in hexa coordination with long Ln-N and short Ln-O bonds, and both complexes exhibit slow magnetic relaxation due to the anisotropic ligand field.

Keywords : Lanthanide complexes; Magnetic Properties; Single molecule magnets; Slow magnetic relaxation; Mononuclear Dy(III) complexes

【序】当研究室では希土類金属錯体を対象に、SMM挙動の解明に向けた研究に取り組んできた。これまで、異方的な配位子場を形成するために、18-crown-6のような18員環の大環状配位子を用いて錯体を合成し、得られた錯体が遅い磁化緩和を示すことを見出してきた^[1]。今回、**Scheme1**に示したような18員環ポリアミンを基盤とする6座かご型配位子**L**をもつ単核Ln(III)錯体 $[\text{LnL}](\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{EtOH}$ (Ln = Dy(**1**), Tb(**2**))を合成し、構造と磁気特性を検討したので報告する。

【構造と合成】 $[\text{18}] \text{aneN}_6$ (1 eq.) と 2-bromo-*N*-ethoxypropylacetoamide (7.57 eq.) の反応により配位子**L**の Na^+ 錯体 $[\text{Na}_2\text{L}]\text{Br}_2$ の結晶を得た。 $[\text{Na}_2\text{L}]\text{Br}_2$ と $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ (Ln = Dy(**1**), Tb(**2**)) 及び NaClO_4 を 1 : 1 : 3 の比で EtOH 中で反応させ、 $[\text{LnL}](\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{EtOH}$ (Ln = Dy(**1**), Tb(**2**)) の結晶を得た。X線結晶構造解析により、Ln原子のequatorial位に6つのN原子が配位し、axial位に6つのO原子が配位した12配位錯体の形成が確認された。平均の結合距離は、Ln-N = 2.92 Å, Ln-O = 2.49 Åであった。

【磁気特性】錯体**1**, **2**についてAC磁化率の測定を行った結果、遅い磁化緩和を示すことがわかった。以上より、oblate型の電子雲形状を持つTb(III) やDy(III) に対し、配位子**L**は一軸磁気異方性の発現に適した結晶場を与える事が明らかになった。

Scheme 1, Synthesis of **1** and **2**

