

四角酸を用いた二層ポリマー構造を有する希土類錯体の磁気的性質

(電通大院情報理工) ○高野 莉奈・石田 尚行

Magnetic Properties of Rare-Earth Squarates with a Polymeric Bilayer Structures (*Graduate School of Informatics and Engineering, The University of Electro-Communications*) ○Rina Takano, Takayuki Ishida

Rare-earth ions and bridging ligands with multiple carbonyl groups may form multinuclear complexes. Magnetic interactions in polymeric materials would lead to bulk magnetism. In the present study, a squarate dianion was selected as a bridge. The crystallographic analysis clarified a bilayer structure in the product, $[\text{Ln}_2(\text{C}_4\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_8]$. The Tb, Dy, and Er complexes showed frequency-dependent ac magnetic susceptibility. Green photoluminescence was observed from the Tb complex under ultraviolet irradiation.

Keywords : Single-Molecule Magnet; Rare-Earth Metal Ion Complex, Polymeric Structures, Luminescence

希土類イオンは複数のカルボニル基を持つ有機配位子により多核錯体を形成する。高分子状錯体に交換相互作用があればバルクの磁性体を与える可能性がある¹⁾。

本研究では、四角酸と酢酸希土類塩から $[\text{Ln}_2(\text{C}_4\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_8]$ (Ln-sq と略記; Ln = Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm) を合成した。四角酸と希土類による錯体の構造は複数知られているが²⁾、我々は特定の構造を得る合成法を確立した。結晶構造解析から、いずれの錯体も既報の Tb-sq³⁾と同形であることが分かった。Fig. 1 に Gd-sq の結晶構造解析の結果を示す。二層構造を有し、二種の独立な金属イオンが存在した。交流磁化率測定の結果、Tb, Dy, Er-sq は 5~10 K 以下で周波数依存性を示し、単分子磁石性能の兆しが見られた。Er-sq の結果を Fig. 2 に示す。アレニウス式による解析によれば Ln = Tb, Dy, Er についてそれぞれ $U_{\text{eff}}/k_{\text{B}} = 33(2), 48(1), 15(1)$ K と求まった。さらに、Tb-sq では紫外線の下で緑色の蛍光を示し、最大量子収率は励起波長 320 nm に対して約 25% であった (Fig. 3)。合成した Ln-sq について磁気特性を比較して論じる。

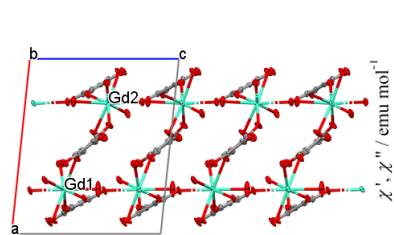


Fig. 1. Structure of Gd-sq.
H atom are omitted.

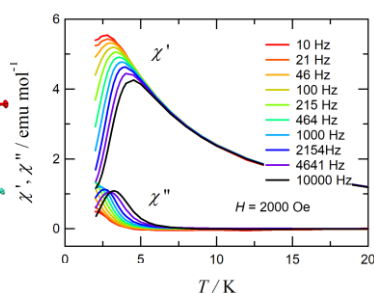


Fig. 2. AC magnetic susceptibility results for Er-sq.

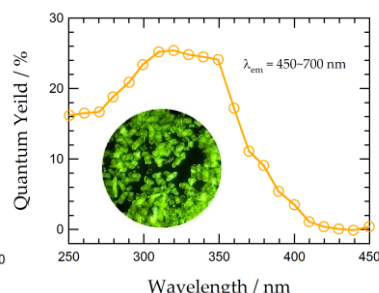


Fig. 3. PLQY for Tb-sq with a photo of the microcrystals.

Ref. 1) A. E. Thorarinsdottir et al. *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 8716. 2) J. F. Petit et al. *Inorg. Chim. Acta* **1990**, *167*, 51. 3) R. Takano et al. *Crystals* **2021**, *11*, 1221.