

三重項配位子を含む希土類マクロサイクル Ln_2L_2 の構造と磁気的性質

(電通大院情報理工) ○伊藤 沙紀・吉武 徹・石田 尚行

Structure and magnetic properties of Ln_2L_2 macrocycles where L is a triplet biradical (*Graduate School of Informatics and Engineering, The University of Electro-Communications*) ○Saki Ito, Toru Yoshitake, Takayuki Ishida

m-Phenylene bis(nitroxide)s are supposed to behave as a triplet bridging ligand. We prepared $[\{\text{Ln}(\text{hfac})_3(\text{iPr}_3\text{BPBN})\}_2]$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$), where iPr_3BPBN is 2',4',6'-trisiopropylbiphenyl-3,5-diyl bis(*tert*-butyl nitroxide). The X-ray crystallographic analysis showed that the complexes possessed a $\text{Ln}/\text{L} = 2/2$ macrocyclic structure. Magnetic measurements revealed that $[\{\text{Gd}(\text{hfac})_3(\text{iPr}_3\text{BPBN})\}_2]$ was a ground high-spin complex. The exchange couplings are interpreted in terms of the proposed exchange mechanism based on the magneto-structure relationship. The DFT calculation also supports the experimental results. The ac magnetic susceptibility measurements on the Dy derivative revealed $E_a/k_B = 16(1)$ K for the magnetization reversal without any dc bias.

Keywords : Triplet Biradical; Single-Molecule Magnet; Lanthanide; Exchange Interaction

ニトロキシドラジカルは Gd^{3+} に配位すると、フェニル基の *o*-位水素が反発することで Gd-O-N-C の二面角が大きな構造となり強磁性的相互作用が働くと予想される¹⁾。

本研究では、 iPr_3BPBN (2',4',6'-trisiopropylbiphenyl-3,5-diyl bis(*tert*-butyl nitroxide)) と Ln イオンで錯形成を行った。その結果、 Ln_2L_2 のマクロサイクル構造が得られた。Ln = Gd の磁気測定により、基底高スピン錯体 $S_{\text{total}} = 9$ であることを確認し、Ln = Tb, Dy 誘導体で同様に強磁性的カップリングが示唆された (Fig. 1)。また、交流磁化率測定ではゼロバイアス磁場において out-of-phase 成分のピークが観測され、エネルギー障壁が 16(1) K と求まった (Fig. 2)。4f-2p の交換相互作用を導入することにより、交換磁場が発生し、量子トンネリング効果を軽減できたといえる。

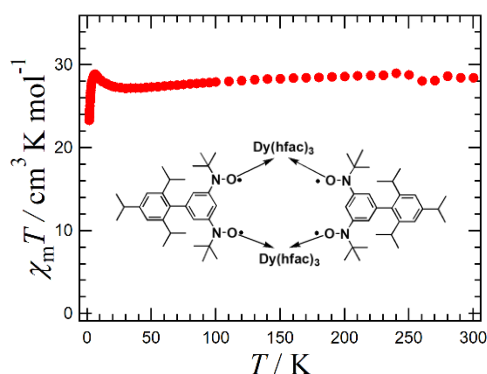


Fig. 1. DC susceptibility result and structural formula of $[\text{Dy}_2\text{L}_2]$.

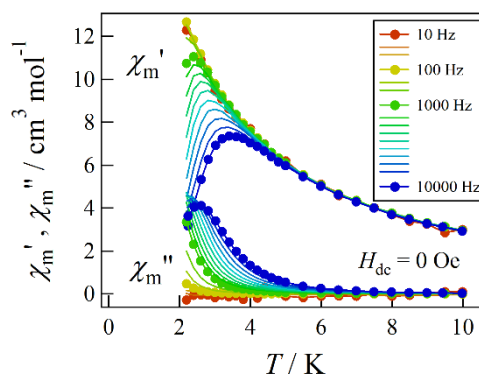


Fig. 2. AC susceptibility of $[\text{Dy}_2\text{L}_2]$.

- 1) T. Kanetomo, T. Yoshitake, T. Ishida, *Inorg. Chem.* **2016**, 55, 8140.