

ビス(ニトロニルニトロキシド)金(I)錯体が配位した希土類(III)錯体の合成と磁気的性質

(阪市大院理¹・阪大院基礎工²・阪市大院工³) ○谷本 理勇¹・鈴木修一²、塩見大輔¹、田中里佳³、直田 健²、小寄正敏¹、岡田恵次¹

Syntheses and magnetic properties of lanthanide(III) complexes ligated by bis(nitronyl nitroxide-2-ide)gold(I) anion (¹Graduate School of Science, Osaka City University, ²Graduate School of Engineering Science, Osaka University, ³Graduate School of Engineering, Osaka City University) ○Ryu Tanimoto¹, Shuichi Suzuki², Daisuke Shiomi¹, Rika Tanaka³, Takeshi Naota², Masatoshi Kozaki¹ and Keiji Okada¹

Nitronyl nitroxide (NN) has been widely used as a stable spin source. Recently we found that radical metalloids, which are consisted of NN-2 ide radical anion(s) and metal ion (Pt, Ag, Au, Cu), showed unique redox properties and reactivities. In this study, we have newly synthesized Ln(III) complexes (Ln = Sm, Eu, Gd, Tb, Dy) ligated with NN-Au-NN anions ($S = 1/2 \times 2$) as new multi-spin molecular systems and found unique magnetic properties based on the intramolecular exchange interactions.

Keywords : Lanthanide; Gadolinium; Nitronyl Nitroxide; Gold; Radical

ニトロニルニトロキシドラジカル (NN) は、その電子スピンや酸化還元特性が注目されて広く研究されている。最近我々は、NN ラジカルが C2 位で金属元素に直結した各種金属錯体に注目し、それらの酸化還元特性や反応性を明らかにしてきた^{1,2}。さらに最近では NN 部が直結した金(I)イオンを複数有する錯体の合成にも成功し、特異な分子内スピン間相互作用を明らかにしつつある³。今回、金(I)イオンに二つの NN が直接配位したアニオン性金属錯体 **1**⁻ を配位子とする希土類(III)錯体 **Ln-1₃** (Ln = Sm, Eu, Gd, Tb, Dy) の合成に成功し、それらの磁気物性の解明を検討したので報告する。

希土類錯体 **Ln-1₃** は 3 当量の **1**⁻ と対応する硝酸塩を混合することで合成した。得られた錯体はいずれも空気下溶液中でも高い安定性を有していた。X 線構造解析の結果、**Ln-1₃** は希土類イオンに対して三つの **1**⁻ がキレート配位しており、磁性をもつ希土類イオンと 1 個と 6 個の NN ($S = 1/2$) から構成されていることがわかった (Figure 1)。SQUID を用いて **Ln-1₃** の磁気特性を調査したところ、**Gd-1₃** では分子内スピン間相互作用のために、磁化率の複雑な温度依存性が観測された。

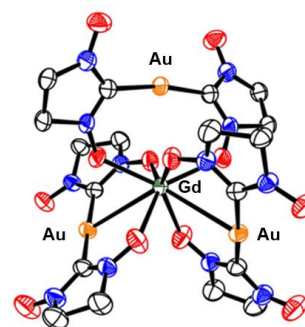


Figure 1. ORTEP figures of **Gd-1₃**. CH₃ groups were omitted for clarity.

1) Tanimoto, R.; Okada, K. et al. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, 1198. 2) Tanimoto, R.; Okada, K. et al. *Chem. Lett.* **2014**, 43, 678. 3) Suzuki, S.; Kozaki, M.; Okada, K. et al. *Chem. Eur. J.* **2021**, 27, 11450.