

## 研究課題名

フタロシアニン型配位子を用いた新規アクチノイド錯体の合成と性質

研究代表者名

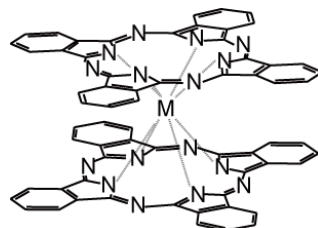
大阪大学・大学院理学研究科化学専攻・福田貴光

研究分担者名

東北大学・金属材料研究所・山村朝雄

## 1. はじめに

2つのフタロシアニン (Pc) 配位子でランタノイド (Ln) イオンを挟んだサンドイッチ型錯体 (右図) が、4f 電子系の大きな全角運動量と磁気異方性に由来する遅い磁気緩和を示すことが 2003 年に報告されて以来、多くの Ln 錯体が新次元の「単分子磁石 (SMM)」として各国のグループより報告され始め、研究が活発化している。さらに近年では、局在化した 4f 電子系に対して、5f 電子系の多様性が着目され、アクチノイド錯体を用いた SMM 開発も精力的に進められている。しかし、本来の f 電子系 SMM は、配位子の高い対称性に基づく f 副殻準位の配位子場分裂に由来する現象であるため、外部静磁場が無い状態でも遅い磁気緩和が観測されるのが特徴であるのに対し、後発で報告された錯体の多くは、外部静磁場の存在下においてのみ、遅い磁気緩和を示すという点で Pc 型ランタノイド SMM とは一線を画したものとなっている。この点において、高い対称性を有する Pc 配位子は依然としてアクチノイド SMM の構成要素として高いポテンシャルを有しているが、アクチノイドと Pc 配位子との錯形成に関しては極めて限られた研究例しかないため、合成手法の確立を含めた、基礎物性に関する知見の蓄積が必要である。



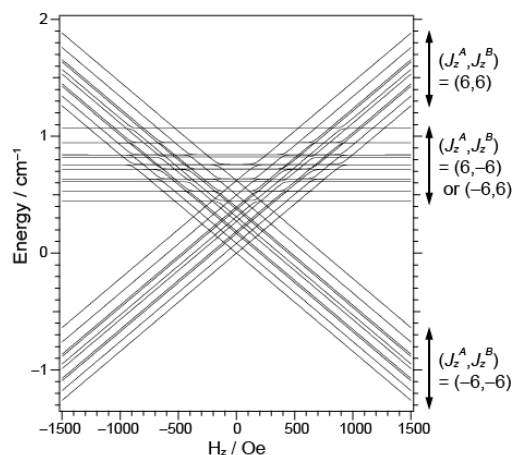
本研究では、申請者のこれまでの研究成果として、全く新しい構造を持つ、複核型の Pc 型錯体の合成に成功するなど、Pc 配位子がこれまで考えられてきた以上に、金属イオンのサイズ、価数等に応じた柔軟な構造をとり得ることが分かってきたことを踏まえ、Pc 型配位子を用いた新規アクチノイド錯体の合成を行い、その構造を明らかにするとともに、基礎的な磁気物性評価を行うことを目的としている。

## 2. 研究経過

2012 年度は施設改修等のため、ホットでの実験が難しい状況であったため、Ln 塩を用いたコールド実験を中心に、合成実験、並びに磁気物性評価実験を行った。

## 3. 研究成果

テルビウムおよびジスプロシウムを有する 2 層型 Pc 錯体を 2 分子重ねた 4 層型錯体を合成し、その動的磁気物性を評価した。この錯体は 2 つの Ln イオン間の距離が比較的大きいが、どちらの金属を用いた場合でも、単核とは異なる、明確な Ln イオン間の相互作用が磁気緩和時間の促進として観測されることが分かった。具体的には、Ln イオンの f 電子がなす全角運動量と核スピンの微細相互作用 (右図) により、量子トンネリングによる磁気緩和の促進が起きたものと考えられる。類似構造を有する錯体はウランを用いても合成できると期待されるため、高い対称性の配位子場を有するウラン錯体におけるウラン間相互作用の磁気緩和に及ぼす影響を調べる系の構築が可能となる。



Tb 2 核錯体の Zeeman ダイアグラム

## 4. まとめ

ホット実験が難しい状況であったので、当初の研究目的実現に向けた具体的な取り組みが十分に行えていないのが現状であるが、コールド実験を通して、予備実験、対照データとなる磁気物性測定が行えたことは今後の研究展開にとって重要であると言える。これらの研究経過と成果を踏まえ、アクチノイドを用いた新規錯体の合成、ならびにその磁気物性データの獲得が今後の課題である。