

分子内電子移動による Ce(III)ダブルデッカー錯体のスピンドイナミクス現象 Spin dynamics phenomena of a cerium(III) double-decker complex induced by intramolecular electron transfer

吉田健文,^{1*} 加藤恵一^{2,*}¹和歌山大学システム工学研究科ナノマテリアルクラスター,
〒640-8510 和歌山県和歌山市栄谷 930²城西大学理学部化学科、埼玉県坂戸市けやき台 1-1Takefumi YOSHIDA¹ and Keiichi KATOH^{2,*}¹Cluster of Nanomaterials, Graduate School of Systems Engineering, Wakayama University, 930 Sakaedani, Wakayama, 640-8510, Japan.²Department of Chemistry, Graduate School of Science, Josai University, 1-1, Keyakidai, Sakado, Saitama 350-0295, Japan

1 はじめに

セリウム(Ce)錯体は、三価/四価間を容易に酸化還元でき、三価では f^1 電子を持ち、単分子磁石としてふるまい、四価では f 電子を持たず非磁性である。このことから、価数を変化させることによる磁性のスイッチが期待される。また、 π 共役配位子に挟まれたサンドイッチ型 Ce 錯体では、三価と四価の混合原子価状態を示すことが報告されている。¹ 本研究では、化学的に還元した Ce ダブルデッカー錯体を通して、Ce イオンと配位子間の分子内電子移動と磁気緩和過程の相関に関する研究を行った。

2 実験

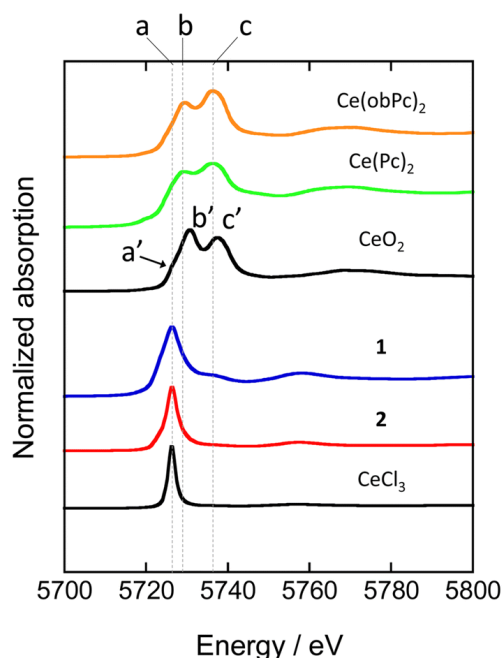
還元体 $\text{TBA}^+[\text{Ce}(\text{obPc})_2]^-$ (**1**) (TBA^+ = tributylammonium, obPc^{2-} = 2,3,9,10,16,17,23,24-octabutoxy phthalocyaninato, Pc^{2-} = phthalocyaninato) 及び $\text{TBA}^+[\text{Ce}(\text{Pc})_2]^-$ (**2**) は中性体: $[\text{Ce}(\text{obPc})_2]$ 及び $[\text{Ce}(\text{Pc})_2]$ を化学還元することで合成した。XAFS 測定は、BL9A で行った。

3 結果および考察

XAFS スペクトルにより、**2** は、セリウムイオンの価数がすべて三価であり、一方、**1** は、三価: 四価の比が 0.8:0.2 であることが分かった。このことから、**1** ではセリウムイオンと配位子間の分子内電子移動が起こっていることが明らかとなった。**1** の磁気緩和時間は **2** の約 2 倍遅い、これは **1** の三価/四価混合原子価状態が引き起こすスピンドイナミクスによるものである。

4 まとめ

本研究では、XAFS スペクトルにより、**1** での三価/四価混合原子価状態を明らかにし、磁気測定により、スピンドイナミクスの存在を明らかにした。

図 1 : 中性体及び **1**, **2** の XANES スペクトル。

謝辞

本研究は JSPS 科研費 JP21K05010, JP15K05467, JP24750119, JST CREST JPMJCR12L3 の助成を受けたものです。

参考文献

[1] D. K. P. Ng *et. al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 12257.

成果

1. K. Katoh *et. al.*, *Dalton Trans.*, **2024**, 10.1039/D4DT00436A.

* tyoshyd@wakayama-u.ac.jp