

アカデミックプログラム [A講演] | 09. 錯体化学・有機金属化学：口頭A講演

2024年3月18日(月) 15:55 ~ 16:45 F1233(12号館 [3階] 1233)

[F1233-1vn] 09. 錯体化学・有機金属化学

座長：吉田 健文、中林 耕二

◆ 日本語

15:55 ~ 16:05

[F1233-1vn-01]

一次元鎖状希土類錯体の構成成分として設計された新規架橋性基底三重項ビラジカル配位子の開発と単鎖磁石への応用

○芳賀 風斗¹、呂 良成¹、石田 尚行¹ (1. 電気通信大学)

◆ 日本語

16:05 ~ 16:15

[F1233-1vn-02]

2-Benzimidazolinoneで架橋された2核ランタニド錯体の結晶構造および物性の調査

○松永 大豪¹、金友 拓哉¹、松橋 千尋²、榎本 真哉¹ (1. 東京理科大学、2. 電気通信大学)

◆ 日本語

16:15 ~ 16:25

[F1233-1vn-03]

ジスプロシウム(III)メタロセン錯体において置換基効果が磁気緩和障壁に与える影響に関する理論研究

○益田 晃希¹、井上 廉²、高 海斗²、岸 亮平^{1,3,4,5}、北河 康隆^{1,3,4,5,6} (1. 阪大院基礎工、2. 阪大基礎工、3. 阪大QIQB、4. 阪大RCSEC、5. 阪大ICS、6. 阪大SRN)

◆ 日本語

16:25 ~ 16:35

[F1233-1vn-04]

ジスプロシウム(III)メタロセン錯体の磁気異方性に対する密度汎関数理論法の汎関数依存性に関する理論研究

○井上 廉¹、高 海斗¹、益田 晃希²、北河 康隆^{2,3,4,5,6}、岸 亮平^{2,3,4,5} (1. 阪大基礎工、2. 阪大院基礎工、3. 阪大QIQB、4. 阪大RCSEC、5. 阪大ICS、6. 阪大SRN)

◆ 英語

16:35 ~ 16:45

[F1233-1vn-05]

ジスプロシウムイオンとペンタシアノニトロシル鉄酸イオンを用いた単分子磁石の光応答性

○大野 達也¹、中林 耕二¹、中村 一輝¹、Kunal Kumar¹、Junhao Wang²、大越 慎一¹ (1. 東京大学、2. 筑波大学)

一元鎖状希土類錯体の構成成分として設計された新規架橋性基底三重項ビラジカル配位子の開発と単鎖磁石への応用

(電通大¹⁾) ○芳賀 風斗¹・呂 良成¹・石田 尚行¹

Preparation of novel bridgeable ground triplet biradicals designed for liner-chain rare-earth complexes and their application to single-chain magnets (¹*University of Electro-Communication*) ○Nagito Haga,¹ Ryosei Ro,¹ Takayuki Ishida,¹

A single-molecule (-chain) magnet works as a magnetic domain, so that they could be applied to high-density information storage media. We designed bridgeable ground triplet biradical species for a paramagnetic counterpart in the 2p-4f heterospin magnetic materials. New 1,3-phenylene bis(nitroxides) having 10-phenyl-9-anthryl or acetyl ethylene glycol acetal at the 5-position were synthesized and characterized. Their complexation reactions toward one-dimensional 2p-4f magnetic chains are now attempted to develop novel magnets.

Keywords : *Magnetic Properties, Organic Radical, Rare-Earth Metal*

単分子・単鎖磁石は、従来のバルク磁石と異なりナノサイズでも磁区として機能するため、高密度磁気記録デバイスなどへの応用が期待されている。先行研究では1,3-フェニレンビスニトロキシドのベンゼン環上5位に *tert*-ブチル基を導入した基底三重項ビラジカル (tBuPBN; 図1、左) を架橋配位子に用いた鎖状希土類金属錯体が研究され¹⁾、その Tb 錯体は単鎖磁石性能を示した。本研究では鎖内外のパッキング様式などを変えるためさまざまな安定化置換基をベンゼン環上5位に導入し、無限次元鎖希土類金属錯体の合成および磁気解析を行う。

今回、新規なビスニトロキシドとして5位に10-フェニル-9-アントリルとアセチルエチレングリコールアセタールを有する誘導体(それぞれ PAPBN と AAPBN)を開発した。ラジカル分子構造は結晶構造解析により明らかにした。ラジカル配位子を用いた鎖状希土類金属錯体の合成については、PAPBN を用いた錯体は錯形成の過程で1,3-フェニレンがキノイド化してしまい、ラジカルが失活したことが結晶構造解析および磁気測定から示唆された(図1、右)。1,3-フェニレンとアントリル基がほぼ直交しており、立体保護効果が低いと考えられる。錯形成の反応条件を穏やかにすることが必要である。AAPBN を用いた希土類錯体は現在合成中である。

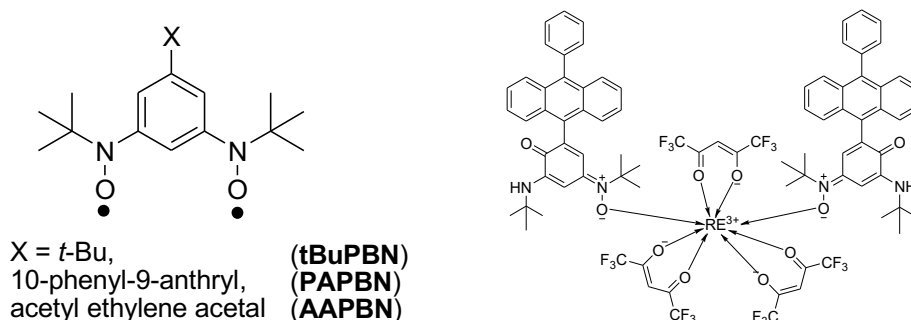


図1: 新規ラジカル配位子(左)と、キノイド化 PAPBN 配位子を有する希土類錯体(右)

1) S. Ito et al. *Inorg. Chem.* **2022**, *61*, 10619.

2-Benzimidazolinone で架橋された 2 核ランタノイド錯体の結晶構造および物性の調査

(東理大院理¹・電通大²) 松永 大豪¹・金友 拓哉¹・松橋 千尋²・榎本 真哉¹
 Crystal Structures and Physical Properties for Dinuclear Lanthanoid Complexes bridged by 2-Benzimidazolinone (¹*Graduate School of Science, Tokyo University of Science*, ²*Coordinated Center for UEC Research Facilities, The University of Electro-Communications*) ○Daigo Matsunaga,¹ Takuya Kanetomo,¹ Chihiro Matsuhashi² Masaya Enomoto¹

Lanthanide (Ln) ions exhibit a large magnetic anisotropy and momentum, owing to the inner magnetic orbitals, resulting in the development of the attractive magnetic and photoluminescent materials. In this study, novel dinuclear Ln complexes, [$\{\text{Ln}(\text{hfac})_3\}_2(\mu\text{-L})_3$] (**Ln-L**; Ln = Ce, Eu, Gd and Tb, hfac = hexafluoroacetylacetonate and L = 2-benzimidazolinone) were prepared. Compounds **Ln-L** crystallized in an orthorhombic *Aea2* space group and had two $\text{Ln}(\text{hfac})_3$ units bridged by three O atoms of the L molecules. The Tb and Eu analogues exhibited the photoluminescence (PL) properties. Compound **Gd-L** exhibited a negligible antiferromagnetic coupling between two Gd sites, indicating that the Ln sites are magnetically isolated. Compound **Ce-L** showed the slow relaxation of magnetization under $H_{\text{dc}} = 1.5$ kOe, indicating the SMM behavior. We will report on the magnetic and PL properties for **Ln-L**.

Keywords : Lanthanide complex; Magnetic properties; Luminescence

希土類元素 (Ln) は内殻の磁性軌道により、強い磁気異方性や大きな磁気モーメントを示す。これは単一分子での遅い磁気緩和を示す単分子磁石などの磁性材料へ応用される。また、一部 Ln イオンは f 軌道間の遷移による線幅の狭い発光特性を示す。本研究では、2-benzimidazolinone (L) を配位子に持つ 2 核 Ln 錯体 [$\{\text{Ln}^{\text{III}}(\text{hfac})_3\}_2(\mu\text{-L})_3$] (**Ln-L**; Ln = Ce, Eu, Gd, Tb) を合成した。得られた錯体の単結晶 X 線構造解析より、いずれも空間群 *Aea2* を示し、2 つの $\text{Ln}(\text{hfac})_3$ ユニットを 3 つの配位子 L の O 原子が架橋した分子構造であった (Fig. 1)。化合物 **Eu-L** と **Tb-L** は固体状態でそれぞれ赤色と緑色の発光を示した。化合物 **Gd-L** の磁気測定より、O 架橋を介した 2 つの Gd イオン間の相互作用が小さいことがわかった ($J = -6.4(12) \times 10^{-3}$ K)。これは 2 つの Ln イオンが錯体内において磁氣的に孤立していることを示唆する。化合物 **Ce-L** は直流磁場下 (1.5 kOe) の交流磁化率測定より、遅い磁気緩和に基づく磁気挙動を示した。本発表では、2 核錯体 **Ln-L** の蛍光および磁気特性について報告する。

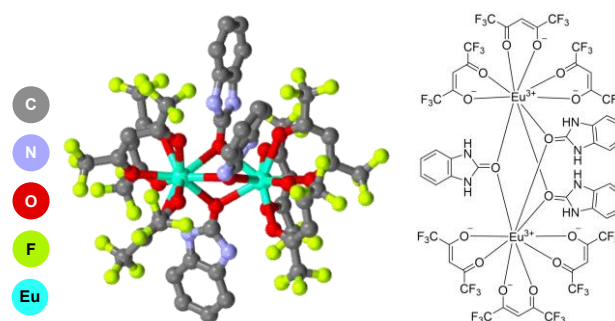


Fig. 1. The molecular structure of **Eu-L**.

ジスプロシウム(III)メタロセン錯体において置換基効果が磁気緩和障壁に与える影響に関する理論研究

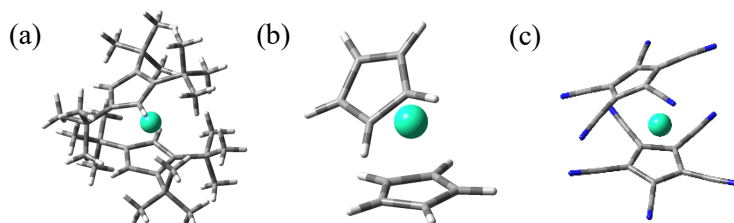
(阪大院基礎工¹・阪大基礎工²・阪大 QIQB³・阪大 RCSEC⁴・阪大 ICS⁵・阪大 SRN⁶)
 ○益田 晃希¹・井上 廉²・高 海斗²・岸 亮平^{1,3,4,5}・北河 康隆^{1,3,4,5,6}

Theoretical study on the influence of substituent effects on the magnetic relaxation barrier in dysprosium(III) metallocene complex (¹Graduate School of Engineering Science, Osaka University, ²Faculty of Engineering Science, Osaka University, ³QIQB, Osaka University, ⁴RCSEC, Osaka University, ⁵ICS-OTRI, Osaka University, ⁶SRN-OTRI, Osaka University) ○ Koki Masuda¹, Ren Inoue², Kaito Taka², Ryohei Kishi^{1,3,4,5}, Yasutaka Kitagawa^{1,3,4,5,6}

Single-molecule magnets (SMMs) based on lanthanides have been actively investigated for spintronics applications. Dysprosium(III) metallocene complexes have been reported to have high magnetic properties. Their properties can be evaluated by the magnetic relaxation barrier. It has been reported that the introduction of substituents induces changes in molecular structure and the magnetic relaxation barrier in dysprosium(III) metallocene complexes. In this study, the change in the magnetic relaxation barrier by the introduction of substituents are examined using quantum chemical calculations on dysprosium(III) metallocene model complex. It is clarified that the Dy-Cp distance and the Cp-Dy-Cp angle are changed by the introduction of substituents. In the presentation, the theoretical analysis of the magnetic relaxation barrier and the relationship between magnetic properties and molecular structure will be discussed.

Keywords : Single-molecule magnets, Dysprosium metallocene complexes, Magnetic relaxation barrier, Spintronics, Quantum chemical calculation

スピントロニクスへの応用を目指して、ランタノド錯体を用いた単分子磁石が盛んに研究されている。ジスプロシウム(III)メタロセン錯体が高い磁気特性をもつことが報告された。¹ その特性は磁気緩和障壁により評価できる。先行研究では、配位子に置換基を導入することで、ジスプロシウム(III)メタロセン錯体の構造が変化し、磁気緩和障壁が変化することが報告されている。² 本研究では、ジスプロシウム(III)メタロセン錯体のモデル構造を用いて、置換基導入に伴う構造変化や磁気緩和障壁の変化を量子化学計算により調べた。置換基を導入した場合、中心金属 Dy と配位子 Cp の面間距離や、配位子 Cp-中心金属 Dy-配位子 Cp のなす角度が変化することが明らかとなった。当日は CASSCF による磁気緩和障壁の理論解析結果や、磁気特性と分子構造の関係を議論する。



Molecular structure of Ref1 (a) and this work (b, c)

Color code: Green) dysprosium, Gray) Carbon, White) Hydrogen, Blue) Nitrogen

- 1) Goodwin, C., Ortu, F., Reta, D. *et al. Nature*. **2017**, 548, 439–442
- 2) Daniel Reta. *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2021**, 143, 15, 5943–5950

密度汎関数理論法を用いたジスプロシウム(III)メタロセンの磁気異方性の汎関数依存性に関する理論研究

(阪大基礎工¹・阪大院基礎工²・阪大 QIQB³・阪大 RCSEC⁴・阪大 ICS⁵・阪大 SRN⁶)

○井上廉¹・高海斗¹・益田晃希²・岸亮平^{2,3,4,5}・北河康隆^{2,3,4,5,6}

Theoretical study on the functional dependence of magnetic anisotropy of dysprosium(III) metallocene using density functional theory method (¹Graduate School of Engineering, Osaka University, ²Graduate School of Engineering, Kyoto University) (¹Faculty of Engineering Science, Osaka University, ²Graduate School of Engineering Science, Osaka University, ³QIQB, Osaka University ⁴RCSEC, Osaka University, ⁵ICS Osaka University, ⁶SRN, Osaka University) ○Ren Inoue,¹ Kaito Taka,¹ Koki Masuda,² Masahiro Tsuda,² Ryohei Kishi,^{2,3,4,5} Yasutaka Kitagawa,^{2,3,4,5,6}

Single-molecule magnets (SMMs) based on lanthanide complexes have been actively investigated for application to high-density recording media. The properties of single-molecule magnets can be evaluated by the magnetic anisotropy parameter (D), which originates from the electronic state of the complex. For a couple of decades, on the other hand, it has been well known that computational results such as electronic states, energies, as well as simulated properties are strongly affected by the functional of the density functional theory (DFT) method. In this study, therefore, we examine the effect of the DFT functional on the calculated magnetic anisotropy parameter (D) on the dysprosium(III) metallocene complex.

Keywords : *single-molecule magnets, dysprosium metallocene, quantum chemical calculation, density functional theory, magnetic anisotropy*

高密度記録媒体への応用を目指して、ランタノイド錯体を用いた単分子磁石(SMMs)が盛んに研究されている。単分子磁石特性は、錯体の電子状態に起因する磁気異方性パラメータ (D) により評価できる。他方、約 20 年ほど前より、密度汎関数理論(DFT)法により計算される電子状態、エネルギーそして分子特性などが、汎関数に依存することがよく知られている¹。そこで本研究では、ジスプロシウム(III)メタロセン(Fig. 1)を対象に、DFT法の汎関数が磁気異方性パラメータ(D)に与える影響を議論した²。

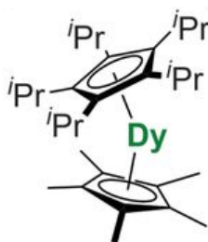


Fig.1 ジスプロシウム(III)メタロセンの構造

1. F Zhou, V Ozoliņš, *Phys. Rev. B* **2009**, 80, 125127.
2. F.-S. Guo *et al.*, *Science* **2018**, 362, 6421.

Photo-responsivity of the single-molecule magnet based on Dysprosium(III) ion and Pentacyanonitrosylferrate(II)

(¹The University of Tokyo, ²University of Tsukuba) ○ Tatsuya Ono,¹ Koji Nakabayashi,¹ Kazuki Nakamura,¹ Kunal Kumar,¹ Junhao Wang², Shin-ichi Ohkoshi.¹

Keywords: Single-molecule magnet, Photoresponsivity, Pentacyanonitrosylferrate, Dysprosium.

Single-molecule magnets (SMMs), which show slow magnetic relaxation originating from large magnetic anisotropy of spin in the single molecule, have emerged as an attracting research field. Spin relaxation behavior appearing in the single molecule is a good target to develop information storage and spintronic devices.¹ For broader application of SMMs, switching of SMM property triggered by photo irradiation or electric field is of great interest. In this regard, pentacyanonitrosylferrate(II), $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$, is a fascinating building block since it exhibits photo-reversible isomerization of nitrosyl ligand, $\text{Fe}-\text{N}=\text{O}$, to isonitrosyl ligand $\text{Fe}-\text{O}=\text{N}$.² We aimed at the synthesis of photoswitchable SMM by incorporating photo-responsive $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ to Dy^{III} complex, which is widely applied to SMM due to large magnetic anisotropy, and herein we report $[\text{Dy}(\text{2-pyridone})_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**DyFe**), displaying SMM behavior and photo-responsivity.

DyFe was prepared by mixing two aqueous solutions, that is, one contained $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3$ and 2-pyridone, and the other had $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. **DyFe** crystallized in a monoclinic $P2_1/c$ space group (Figure 1a). The alternate current magnetic measurements revealed that **DyFe** is a SMM, which showed slow magnetic relaxation in zero direct magnetic current magnetic field up to 7 K (Figure 1b). Photoresponsivity of **DyFe** was investigated through IR measurements. After **DyFe** was irradiated to by 532 nm-light for seven hours, the absorption peak of nitrosyl ligand ($\text{Fe}-\text{N}=\text{O}$) stretching decreased, meanwhile a new absorption peak appeared at 1796 cm^{-1} , which is assigned to isonitrosyl ligand ($\text{Fe}-\text{O}=\text{N}$) (Figure 1c). Subsequent irradiation of 804 nm-light extinguished the new absorption peak and strengthen the absorption of nitrosyl ligand to the initial states, showing this isomerization is photo-reversible.

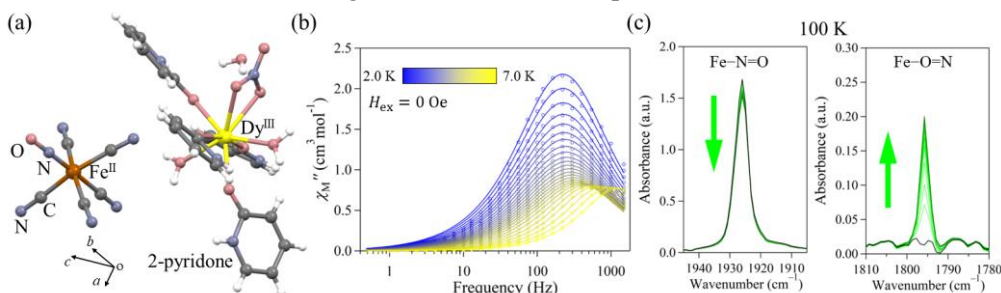


Figure1 (a) Crystal structure of **DyFe** viewed from the a axis. (b) Temperature dependence of χ_M'' against frequency plot. (c) Absorbance changes by 97 mW/cm^2 of 532-nm-light irradiation for 7 h.

- 1) J. Wang, S. Chorazy, K. Nakabayashi, B. Sieklucka, and S. Ohkoshi, *J. Mater. Chem. C*, **2018**, 6, 473.
- 2) M. Komine, K. Imoto, A. Namai, M. Yoshikiyo, and S. Ohkoshi, *Inorg. Chem.*, **2021**, 60, 2097.