

ニトロキシドラジカルを含む配位子を持つランタノイド錯体の磁気特性に関する理論研究

(阪大院基礎工¹・阪大 QIQB²・阪大 RCSEC³・阪大 ICS-OTRI⁴・電通大院工⁵・阪大 OTRI-Spin⁶) ○高 海斗¹・井上 廉¹・益田 晃希¹・多田 幸平¹・岸 亮平^{1,2,3,4}・石田 尚行⁵・北河 康隆^{1,2,3,4,6}

Theoretical study on magnetic properties of lanthanide complexes with ligand containing nitroxide radical. (¹Graduate School of Engineering Science, Osaka University, ²QIQB, Osaka University, ³RCSEC, Osaka University, ⁴ICS-OTRI Osaka University, ⁵Graduate School of Informatics and Engineering, The University of Electro-Communications, ⁶OTRI-Spin, Osaka University) ○Kaito Taka,¹ Ren Inoue,¹ Koki Masuda,¹ Kohei Tada,¹ Ryohei Kishi,^{1,2,3,4} Takayuki Ishida,⁵ Yasutaka Kitagawa,^{1,2,3,4,6}

The lanthanide complexes are actively investigated because some of them show single-molecule magnet (SMM) behavior. In addition, the single-ion magnets with organic radical ligand have also been reported. We have discussed how orbital interactions between the 2p orbitals of ligands and the 4f orbitals of lanthanide (Ln) ion affect the magnetic anisotropy in SMM behavior. However, the relationship between 4f of Ln and radical in ligand is still unclear. Therefore, in this study, we investigate the effect of interaction between 4f and 2p radical on SMM property using quantum chemical calculations.

Keywords : Single-molecule magnets; Quantum chemical calculations; Lanthanide complexes; Radical Ligands; Orbital interactions

ランタノイド(Ln)イオンを有する錯体の一部は単分子磁石(SMMs)としての性質を示すことから、盛んに研究が行われている。近年、この単イオン磁石の配位子に有機ラジカルを導入した系が報告された。これまで我々のグループでは、ランタノイド(Ln)錯体の単分子磁性において、配位子の 2p 軌道と Ln の 4f 軌道相互作用が磁気異方性に与える影響を議論してきた。他方、ラジカルを有する配位子の軌道が単イオン磁石の磁性に与える影響については未解明な点が多い。そこで本研究では、ニトロキシドラジカルを含む Ln 錯体を対象に、量子化学計算によって 4f 軌道と 2p ラジカル軌道間の相互作用と磁気異方性の関係を調べた。具体的には、石田らによって報告された錯体¹⁾(Fig. 1)について、密度汎関数理論(DFT)法により磁気異方性パラメータ(*D*)値の計算を行い、軌道相互作用と *D* 値との関係を議論した。

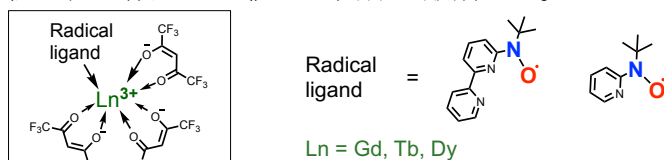


Fig. 1 The Ln-NO radical complexes

1) (a) T. Kanetomo, S. Yoshii, H. Nojiri and T. Ishida, *Inorg. Chem. Front.*, **2015**, 2, 860 (b) T. Kanetomo and T. Ishida, *Inorg. Chem.*, **2014** 53 (20), 10794-10796 (c) M. L. Baker, T. Tanaka, R. Murakami, S. Ohira-Kawamura, K. Nakajima, T. Ishida, and H. Nojiri, *Inorg. Chem.*, **2015** 54 (12), 5732-5738 (d) T. Ishida, R. Murakami, T. Kanetomo, and H. Nojiri, *Polyhedron*, **2013**, 66, 183-187