

## プラセオジウム(III)とポルフィリン光励起環状 $\pi$ 電子系との磁氣的相互作用の研究

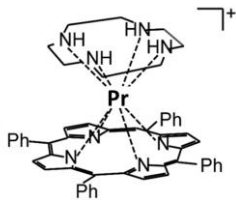
(阪大院理<sup>1</sup>・国立研究革新庁 化学研究センター<sup>2</sup>) ○ 芦田 剛<sup>1</sup>・サントリア アナス<sup>1,2</sup>・石川 直人<sup>1</sup>

Magnetic Interaction between dysprosium(III) and photoexcited cyclic  $\pi$  system of porphyrin (<sup>1</sup>Graduate School of Science, Osaka University, <sup>2</sup>Research Center for Chemistry, National Research and Innovation Agency, Indonesia) ○ Tsuyoshi Ashida,<sup>1</sup> Anas Santria,<sup>1,2</sup> Naoto Ishikawa,<sup>1</sup>

Lanthanides retain a large total angular momentum  $J$  in complexes due to their shielded 4f orbitals. On the other hand, tetraphenylporphyrin (TPP), which possesses a cyclic  $\pi$ -conjugated system, acquires orbital angular momentum  $L$  upon photoexcitation. Consequently, lanthanide-TPP stacked complexes exhibit both  $J$  and  $L$  angular momenta in the photoexcited state, forming a unique system where these momenta interact ( $J$ - $L$  interaction). To date, studies on  $J$ - $L$  interactions have primarily focused on heavy lanthanides. Dysprosium (Dy) has shown intriguing behavior characterized by antiferromagnetic interaction with TPP; however, the mechanism remains unclear. In this study, we focused on the magnetic similarity between Dy and the early lanthanide praseodymium (Pr) and investigated the  $[\text{Pr}(\text{TPP})(\text{cyclen})]^+$  complex. Our findings suggest that Pr and TPP exhibit antiferromagnetic interaction.

**Keywords :** Lanthanide; Porphyrin; MCD; Theoretical calculation

ランタノイドは遮蔽された 4f 軌道を持つため、錯体内で大きな全角運動量  $J$  を保持する。一方、環状  $\pi$  共役系をもつテトラフェニルポルフィリン (TPP) は、光励起により軌道角運動量  $L$  を獲得する。そのためランタノイド TPP 積層型錯体は、光励起状態において  $J$  と  $L$  の 2 つの角運動量を持ち、それらが相互作用 ( $J$ - $L$  相互作用) する稀有な系となっている。これまで  $J$ - $L$  相互作用について、主に後期ランタノイドでの調査が行われており、特にジスプロシウム (Dy) は大きな負の相互作用 (反強磁性的相互作用) を示すという興味深い挙動が示されているが、理由は明らかでない<sup>1)</sup>。本研究では Dy と前期ランタノイドであるプラセオジウム (Pr) の磁氣的な類似性に注目し、 $[\text{Pr}(\text{TPP})(\text{cyclen})]^+$  錯体について調査を行った。磁気円二色性 (MCD) 測定の結果、Soret 帯に温度依存性のある大きな負の A 項が現れた。これは Dy での挙動と類似しており、関連があると考えられる。また、RASSCF 計算の結果からも、Pr と TPP 間の反強磁性的相互作用が示唆された。



1) Antiparallel Coupling between a 4f System and a Photoexcited Cyclic  $\pi$  System in a Dysprosium(III) Monoporphyrinato Complex. A. Santria, N. Ishikawa, *Inorg. Chem.* **2021**, 60, 18, 14418-14425.