

1P041

ヘテロール架橋ジアザポルフィリン二量体の磁気特性

(新潟大院自*, 新潟大学機器分析セ**) ○丸山裕久*, 大桃理志*, 俣野善博*, 古川貢**

Magnetic properties of heterole-bridged diazaporphyrin dimmers

(Graduate School of Sci. and Tech, Niigata Univ.*, Center for Instrumental Analysis, Niigata Univ.**)

○Yasuhisa Maruyama*, Satoshi Omomo*, Yoshihiro Matano*, Ko Furukawa**

【序論】 ジアザポルフィリン(DAP、図 1)はポルフィリンとフタロシアニンの中間的な物質[1]として着目されており、近年、2つの DAP をヘテロール X(チオフェン(Th)、ピロール(Py))で架橋した X-CuDAPdimer (X=Th, Py、図 1)が開発された[2]。Py-CuDAPdimer では、ピロールの水素と DAP のメソ位の窒素との水素結合が期待されるが、Th-CuDAPdimer では、架橋部に水素を持たないために水素結合は期待できない。中心金属にスピン持つ金属を用いれば、分子内水素結合によりスピン間の相互作用の制御が期待される。しかし、DAP は近年開発されたばかりで、CuDAP の結晶構造が報告されている[1]が、基礎的な物性に関するデータはほとんどない。本研究では、水素結合と磁気特性との相関を解明することを目的に、単結晶 X 線構造解析および ESR 測定により、CuDAP と Th-CuDAPdimer、Py-CuDAPdimer の結晶構造と磁気特性を調べた。

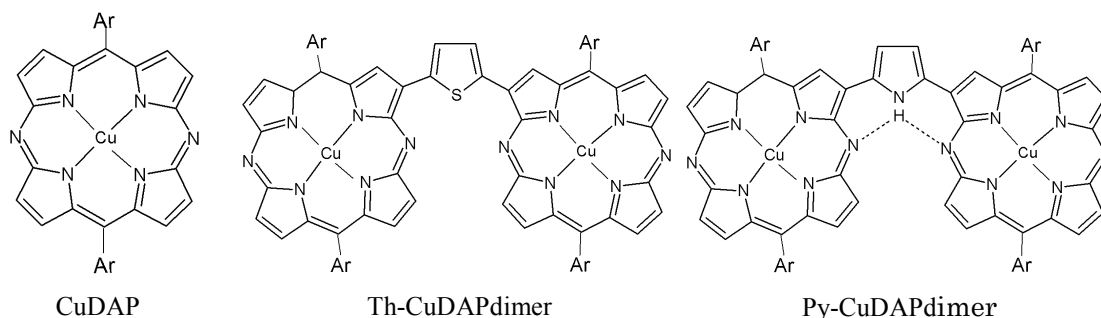


図 1 CuDAP、X-CuDAPdimer(X=Th, Py)の分子構造。破線は水素結合を表す。

【実験】 Py-CuDAPdimer の単結晶 X 線構造解析は

Bruker D8 VENTURE を用いて 93 K で測定した。ESR 測定は、CuDAP は JEOL JES-FA200、X-CuDAPdimer は Bruker EMX Plus を用いて 4~110K の温度範囲で測定した。試料は、CuDAP トルエン溶液(0.5 mM)、Th-CuDAPdimer、Py-CuDAPdimer の 2-メチル THF 溶液(~0.1 mM)をそれぞれ ESR 試料管に入れ凍結脱気・封管した。

【結果・考察】 単結晶 X 線構造解析で得られた Py-NiDAPdimer の結晶構造を図 2 に示した。ピロール上の水素と DAP のメソ位の窒素との距離は、それぞれ 2.280 Å、2.369 Å であり、期待通りの水素結合を確認できた。上記 3 つの分子の基底状態における磁気特性を解明するために、定常状態の ESR スペクトルを測定した。まず CuDAP の 40 K における ESR スペクトル[1]を図 3 に示し

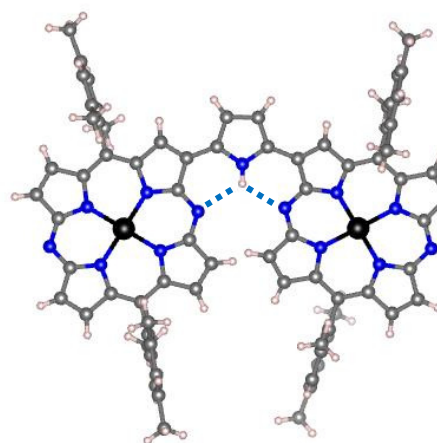


図 2 X 線構造解析から得られた Py-NiDAPdimer の分子構造。点線は水素結合を表している。

た。Cu 核と N 核による超微細構造が確認された。上記の超微細構造を考慮してスペクトルシミュレーションを行った結果、実測をよく再現できた。したがって、CuDAP では分子間相互作用が無い 2 重項状態と帰属できる。次に Th-CuDAPdimer と Py-CuDAPdimer の 30 K における ESR スペクトルを図 4 に示した。280 ~ 350 mT の範囲で Cu 核に由来する超微細構造が観測され、分裂幅は CuDAP と比較して約半分程度になっている。つまり、得られた信号は、2 つの Cu(II)核上のスピンの相互作用した 3 重項状態と予測される。以下のスピンハミルトニアンを用いてシミュレーションを行ったところ、実測をよく再現することができた。

$$H = \sum_i^2 (\mu_B \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{g}_i \cdot \mathbf{B}_0 + \mu_N \mathbf{I}_{\text{Cu}i} \cdot \mathbf{g}_{\text{Cu}i} \cdot \mathbf{B}_0 + \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{A}_i \cdot \mathbf{I}_{\text{Cu}i}) + \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{D}_{12} \cdot \mathbf{S}_2,$$

$$\mathbf{D}_{12} = [-1, -1, 2]/3 \times D + [1, -1, 0] \times E$$

ここで、 μ_B はボーア磁子、 μ_N は核磁子、 S は電子スピン演算子、 g は g テンソル、 \mathbf{B}_0 は外部磁場、 \mathbf{I}_{Cu} は Cu 核スピン演算子、 $g_{\text{Cu}i}$ は Cu の核の g 因子、 A は核と電子の超微細相互作用、 \mathbf{D}_{12} は電子スピン間の微細相互作用を示している。また、得られた D 値は、それぞれ 51 MHz (Th-CuDAPdimer)、72 MHz (Py-CuDAPdimer) となり、この値から見積られるスピン間の距離は、Th-CuDAPdimer では 11.8 Å、Py-CuDAPdimer では 10.6 Å である。この値は X 線結晶構造解析から得られる中心金属間距離とほぼ一致しており、二つの Cu(II)スピン間に相互作用が存在することを示している。次に交換相互作用を求めめるため、ESR 信号強度 (I) に温度 (T) を掛けた IT 値の温度依存性を調べた。(図 5) 5-20 K の温度領域では、温度上昇と共に IT 値は増加し、それ以降の温度では一定の値を示した。実測値を Bleaney-Bower 式[3]を用いてシミュレーションを行ったところ、実測を良く再現することができた。得られた交換相互作用定数は Th-CuDAPdimer : $J/k_B = -2.9$ K, Py-CuDAPdimer : $J/k_B = -1.7$ K であり、どちらも $J < 0$ であるので、反強磁性の交換相互作用を示した。水素結合の有無により交換相互作用

の大きさを制御できることが明らかになった。当日は、分子構造、水素結合と磁気特性との相関、スペクトルシミュレーションの結果を詳細に議論する予定である。

[1] H. Matano, *et al. Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 6208-6216

[2] S. Omomo, *et al. Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 2003-2010

[3] B. Bleaney, K. D. Bowers *Proc. Roy. Soc. Lond. A* **1952**, *214*, 451-465

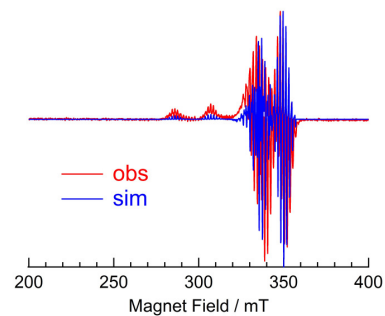


図 3 CuDAP の ESR スペクトル [1](40 K) (赤：測定値、青：計算値)

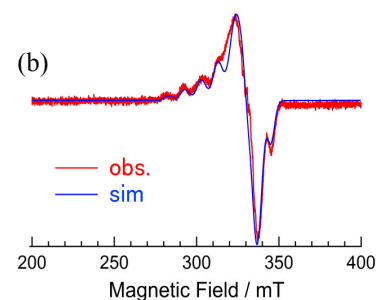
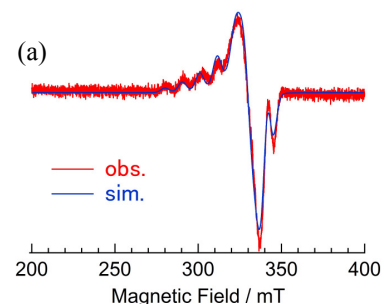


図 4 ESR スペクトル(30 K) (a):Th-CuDAPdimer, (b):Py-CuDAPdimer (赤：測定値、青：計算値)

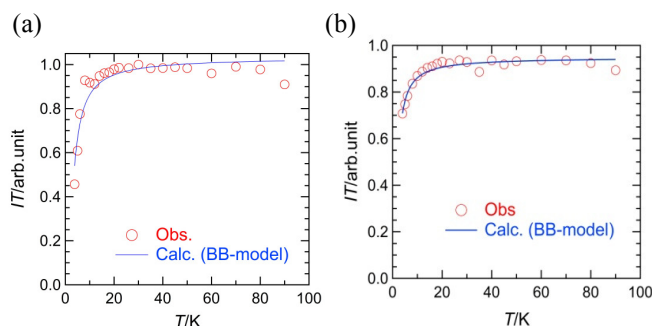


図 5 信号強度の温度依存性 (a) Th-CuDAPdimer, (b) Py-CuDAPdimer ○：測定値、実線：計算値