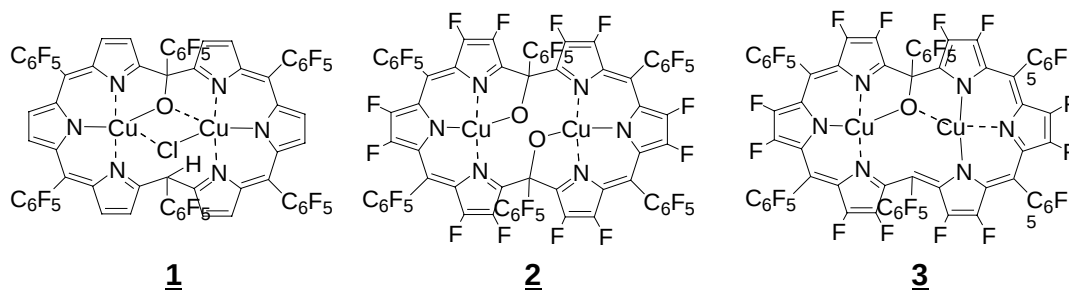


(分子研[†]・京大院理[‡]) ○ 古川貢[†]・G. A. Venkataramanarao[‡]・清水宗治[‡]・荒谷直樹[‡]・
大須賀篤弘[‡]・加藤立久[†]

【序】

ポルフィリン環は遷移金属の配位子として多種多様な物性を示すことにより、数多くの研究がなされてきた。ピロール環を 6 つ要する拡張ポルフィリン(ヘキサフィリン)では、遷移金属イオンを配位する空間が広がり、複数の遷移金属イオンを取り込むことができる。さらに、このヘキサフィリンではいくつかの配位構造が異なるものが報告されており、スピンを持つ金属イオンでは、その間に相互作用が存在し、構造の違いによる磁気特性の制御が期待される。本研究では、2 つの架橋配位子(O 及び Cl)を持つ 1, Cu 間に架橋配位子を持たない 2, Cu-O-Cu 構造をもつ 3 の拡張ポルフィリンの磁気特性を解明した。磁化率測定, ESR スペクトル測定を行い、分子内の Cu(II)間磁気相互作用と分子構造との相関を明らかにした。



【実験】

磁化率測定は、Quantum Design 社の SQUID 磁束計で 2-300 K の温度領域で測定した。ESR スペクトルは Bruker 社の X-band (~ 9.5 GHz) ESR Spectrometer を用いて、1.5 K で測定した。ESR スペクトル測定では、1, 2, 3 の THF 溶液、磁化率測定では、粉末状態で行った。

【結果と考察】

図 1 に拡張ポルフィリン 1, 3 の $\chi_p T$ 値の温度依存性を示した。1 及び 3 では、温度減少と共に、 $\chi_p T$ 値は減少し、Cu 間に反強磁性的交換相互作用が働いていることを示している。上記の系はスピン二量体と考えることができ、これらの系の磁化率 χ_p は Bleaney-Bowers の式、

$$\chi_p = \frac{2Ng^2\mu_B^2}{3k_B T} \frac{1}{1 + 1/3 \exp(-2J/k_B T)}, \quad (1)$$

であらわすことができる。ここで、 N , k_B , μ_B , T , J はそれぞれ、アボガドロ定数、ボルツマン定数、ボーア磁子、温度、交換相互作用パラメータである。(1)式を用いて理論値を計算した。その結果を図 1 に示した。得られたパラメータ J/k_B は 1, 3 でそれぞれ -17.3 K, -230 K であった。1, 3 で J の符号は共に負であり反強磁性的相互作用が働いていることが明らかになった。また、2 の $\chi_p T$ 値は温度に依らず一定値を示した。これは Cu(II)間に磁気相互作用が働いていないことを示している。上記の結果を確認するために、2 次元 nutation スペクトルを測定した。nutation 周波数はスピン量子数の関数になっており、 $S = 1$ の nutation 周波数は $S = 1/2$ の $\sqrt{2}$ 倍になることが知られている[1]。得られた結果、1, 3 では、nutation 周波数が 20 MHz で、2 では 14 MHz と約 $\sqrt{2}$ 倍であり、磁化率測定の結果と矛盾のない結果が得られた。

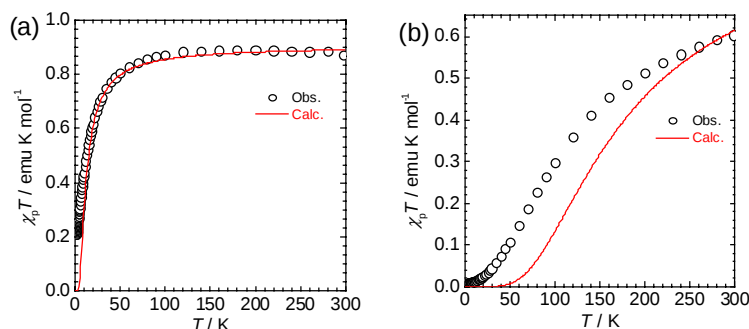


図 1. (a)1, (b)3 の $\chi_p T$ 値の温度依存性.

この系で注目される点は, 1 と 3 で磁気相互作用が反強磁性的であるということ, その大きさが 1 桁異なるという 2 点である. X 線結晶構造解析の結果から分子内 Cu-Cu 間距離は, 1, 3 でそれぞれ 3.468, 3.605 Å である. また, 架橋のない 2 では, Cu 間に交換相互作用が働いていない. これらのことより Cu-Cu 間の磁気相互作用は, 直接交換相互作用ではなく, 架橋配位子 O, Cl を介した超交換相互作用であると考えられる. GKA (Goodenough-Kanamori-Anderson) 則[2]に従うと, 90° 超交換相互作用の場合には, スピン間に強磁性的相互作用が働く. しかし 1, 3 の Cu-O-Cu の結合角は, それぞれ, 107.9° , 119.2° であり, どちらも 90° に近い結合角を持っていながら, 反強磁性的相互作用を示している. これは, 分子構造の歪みから生じていると考えられる. つまり, GKA 則の 90° 超交換相互作用では, 2 つの遷移金属イオンの d 軌道と陰イオン(架橋配位子)のもつ p_x , p_y 軌道が関与し, p_x 軌道と p_y 軌道が等価であることを仮定している. 3 では, O 原子に最も近いのは拡張ポルフィリン環上の C 原子であり, X 線結晶構造解析の結果から, C-O 結合が存在することが示されている. p_x 軌道を C-O 方向に採れば, 当然, p_x 軌道と p_y 軌道とは非等価になる. この非等価性が反強磁性的相互作用の原因と考えられる. このように p_x 軌道と p_y 軌道の非等価性が大きな反強磁性的な超交換相互作用を生ずることは Geertsma らにより指摘されている[3].

また, 1 でも, 上記と同様の議論から, Cu 間には大きな反強磁性的相互作用が働くことが期待される. しかし, 1 では架橋配位子として, O 以外に Cl が存在する. Cu-Cl-Cu 結合角は 85.8° と 90° に非常に近い. さらに, Cl の周りには結合を形成しておらず, p_x と p_y を非等価にする要因がない. したがって, Cl を介した超交換相互作用は強磁性的になると期待される. その結果, O を介した反強磁性的相互作用を Cl を介した強磁性的相互作用が打ち消して, 3 よりも小さな反強磁性的相互作用が働いたと結論付けられる.

【結論】

拡張ポルフィリン 1, 2, 3 の磁気特性と分子構造との相関を, 磁化率, 及び, ESR スペクトルを用いて調べた. 架橋配位子を持つ 1, 3 では, Cu 間に反強磁性的相互作用が, また架橋配位子を持たない 2 では, Cu 間に磁気相互作用が働かないことを明らかにした. この結果から, Cu(II)間相互作用は, 架橋配位子を介した超交換相互作用によるものであると結論づけた. 反強磁性的である理由を, Cu-O-Cu 結合角の 90° からのずれ, 及び, 架橋配位子対称性の低下から生じるエネルギー差によると考えられる.

[1] P. M. Lahti, *Magnetic Properties of Organic Materials* (Marcel Dekker Inc., New York, 1999).

[2] J. Goodenough, *Magnetism and the Chemical Bond* (John Wiley and Sons, New York, 1963).

[3] W. Geertsma, and D. Khomskii, *Phys. Rev. B*, **54**, 3011-3014 (1996).