遷移金属ヘミポルフィラジン基鎖状ポリ窒化炭素の合成と磁性

Synthesis and magnetic properties of transition metal hemiporphyrazine based linear chain polymeric carbon nitrides

埼玉大院理工 [1], 阪大先端強磁場 [2] ○(M1)伊藤 悠利 [1], (B)神保 直永 [1]
萩原 政幸 [2], 木田 孝則 [2], 本多 善太郎 [1]
Saitama Univ.[1], AHMF, Osaka Univ.[2], ○Yuri Ito[1], Naoto Zimbo[1], Masayuki Hagiwara[2], Takanori Kida[2], and Zentaro Honda[1]
E-mail:y.ito.619@ms.saitama-u.ac.jp

遷移金属が均一分散した窒化炭素シートはスピントロニクス材料への応用が期待され、その探索と合成方法の研究が盛んに行われている。当研究室では平面有機分子に金属が配位した金属フタロシアニンの伸展により金属が均一分散した 2 次元窒化炭素材料の開発を行っており、これまでにフタロシアニンが伸展した 2 次元ポリ窒化炭素の合成に成功している。今回我々はフタロシアニンと類似したヘミポルフィラジン(略称 Hp)をビルディングブロックとしたポリ窒化炭素形成を試み、目的物と思われる物質を得たので報告する。

金属(*Mt*) Hp は磁性分子である金属フタロシアニン(*Mt*Pc)のイソインドール部分をピリジン環に置き換えた構造を持つ平面錯体である（Fig. 1a）。通常、*Mt*Hp は金属塩の存在下、ジシアノベンゼンとジアミノピリジンの反応により合成されるが、テトラシアノベンゼンを用いることで 1 方向に Hp 分子が伸展した鎖状ポリ窒化炭素の形成が予想される(Fig. 1b)。そこで、原料粉（テトラシアノベンゼン、ジアミノピリジン、金属酢酸塩）を混合後、ソルボサーマル法(200 ℃)、真空封入管中(250 ℃)で加熱したところ、ソルボサーマル法による加熱では金属ヘミポルフィラジンのテトラシアノ体が得られた。一方、真空封入管中加熱した試料は鎖状ポリ窒化炭素に予想される周期の X 線回折線を示した。各種 *Mt*Hp を合成し、磁気測定をしたところ、いずれも常磁性を示した。一方、Mn 鎖状ポリ窒化炭素(MnHpP)の磁気測定の結果、こちらも常磁性的な磁化率を示したが、ワイス温度の絶対値は MnHp（θ ＝0.1 K）に比べて大幅に増加した(θ ＝–31.9 K)（Fig. 2）。鎖状ポリ窒化炭素内に反強磁性的な磁気相互作用が働いていることが示唆される。当日詳細を報告する。

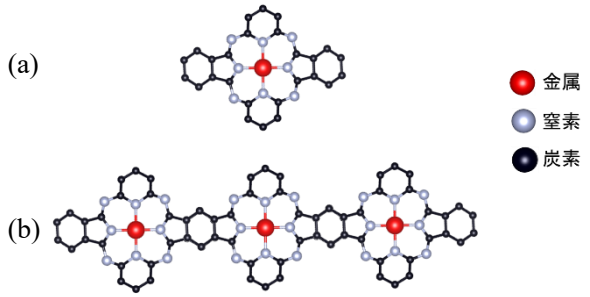

Fig. 1(a). 金属ヘミポルフィラジン
(b). 鎖状ポリマーの構造

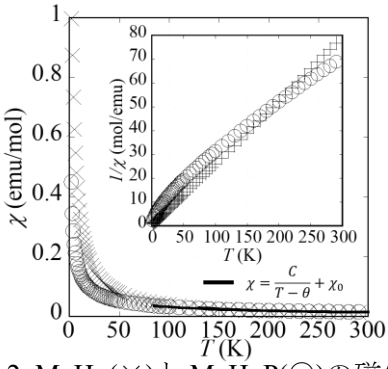

Fig. 2. MnHp(×)と MnHpP(○)の磁化率