

Synthesis and Physical Properties of Molecular Spin Ladders Based on  
Oxyanion Bridging Copper (II) Complexes

(オキシアニオン架橋銅(II)錯体からなる分子性スピンラダーの合成と物性)

広島大学大学院理学研究科化学専攻

張 笑

本論文は 4 種類のオキシアニオンと銅イオンからなるラダー化合物  $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{ClO}_4)_2(\text{NH}_3)_6$  (**1**),  $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_5$  (**2**),  $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)_2(\text{bpp})_{2.5} \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$  (**3**),  $[\text{Cu}_6(\text{NO}_3)_5(\text{bpp})_6(\text{H}_2\text{O})_3](\text{NO}_3)_2(\text{OH})_5(\text{H}_2\text{O})_4$  (**4**) ( $\text{bpp} = 1,3\text{-bis}(4\text{-pyridyl})\text{propane}$ )の構造と物性に関して記したものであり、下記の 6 章から構成されている。

第 1 章で序論を述べた後、第 2 章では化合物 **1** および **2** の合成と磁気測定の結果に関して記載した。化合物 **1** のラダー構造は二つの  $\text{Cu}^{2+}$  と一つの  $\text{CO}_3^{2-}$  が交互に配列することで構成されており、それぞれのラダーラングとレッグは  $\text{Cu-O-Cu}$  によって形成されていた。また、ラダー間にはカウンターアニオン  $\text{ClO}_4^-$  が存在していた。この化合物の磁化率温度依存性から、ラダーのラングの磁気交換相互作用 ( $J_1/k_B$ ) は  $-364 \text{ K}$ 、ラダーのレッグの磁気交換相互作用は  $J_2/k_B = -27.4 \text{ K}$  と見積もられた。この結果、化合物 **1** は磁氣的に孤立した (ラダー間に磁気交換相互作用の無い) スピンラダーであることが明らかになった。一方、化合物 **2** のラダー構造においても二つの  $\text{Cu}^{2+}$  と一つの  $\text{CO}_3^{2-}$  が交互に配列して形成されていたが、本系ではラダー内の  $\text{CO}_3^{2-}$  が歪んで配列していた。そのため、磁化率曲線はスピンラダーモデルではなく、次元交替鎖モデルでよく再現され、そのとき、ラダーのラング方向の磁気交換相互作用は  $J_3/k_B = -7.26 \text{ K}$ 、レッグ方向の片側の磁気交換相互作用は  $J_4/k_B = -4.42 \text{ K}$  と見積もられた。

第 3 章ではラダー間の磁気交換相互作用の制御を目指した内容を記載した。具体的には、化合物 **1** のカウンターアニオン ( $\text{ClO}_4^-$ ) を  $\text{bpp}$  分子で置換した化合物 **3** の構造と磁性について報告した。化合物 **3** のラダー構造は化合物 **1** と同様に、二つの  $\text{Cu}^{2+}$  と一つの  $\text{CO}_3^{2-}$  が交互に配列することで構成されていたが、結晶学的に異なる銅イオンが 2 種類存在していた。得られた構造から、予測される磁気交換相互作用はラング方向に 2 種類、レッグ方向に 2 種類であると考えられる。また、各ラダー間は  $\text{bpp}$  分子によって架橋されていた。論文中で、2 種類のラダーラング方向の相互作用および 2 種類のラダーレッグ相互作用を等価であると仮定し、磁化率曲線をスピンラダーモデルで再現した

ところ良い一致を示し、その時、ラダーのラングの磁気交換相互作用 ( $J_5/k_B$ ) は-366 K、ラダーのレッグの磁気交換相互作用は  $J_6/k_B = -11.5$  K と見積もられた。

第4章では、化合物 **4** の構造と磁性について記載した。化合物 **4** は  $\text{Cu}^{2+}$  と  $\text{NO}_3^-$  から構成された広義のラダー構造を有していた。ラダーラングは四つの  $\text{Cu}^{2+}$  と三つの  $\text{NO}_3^-$  で、ラダーレッグは二つの  $\text{Cu}^{2+}$  と一つの  $\text{NO}_3^-$  で形成されていた。また、本系の詳細な磁気構造に関しても本章で述べた。

第5章では、化合物 **1** を金属カリウムやヨウ素蒸気にさらすことで、キャリアドーピングを試みた結果を記した。例えば、化合物 **1** をヨウ素蒸気にさらしたとき、著しい電気抵抗の減少が観測された。

第6章では全体の研究に対する結論を述べた。

以上、本論文では、オキシアニオンと銅イオンからなる4種類の新規分子性スピンドー化合物の合成に成功し、それぞれの磁気構造を詳細に検証した。