

一次元鎖 N-I 転移化合物における ドーピングによる転移挙動の変化

(金沢大院自然*, 東北大金研**) ○中林啓太,** 林 宜仁,* 宮坂 等**

Variation of the N-I transitions by doping of dummy units into the DA chain compound

(Kanazawa Univ. *, IMR, Tohoku Univ. **) ○Keita Nakabayashi,** Yoshihito Hayashi,*
Hitoshi Miyasaka**

【緒言】

ドナー分子 (D) とアクセプター分子 (A) から成る電荷移動集積体は、電荷移動、電子移動に伴う磁性、伝導性、構造変位や電荷分離による誘電応答などの様々な興味ある物性の発現が期待されるため、有機物性化学の分野で精力的に研究されてきた。当研究室では D としてカルボン酸架橋 paddlewheel 型 Ru 二核(II, II)錯体 ($[\text{Ru}_2^{\text{II,II}}(\text{RCO}_2)_4]$)、A として TCNQ、DMDCNQI 誘導体を用いることで、D/A の HOMO/LUMO エネルギー差に準じた電荷移動型配位集積体 (D/A-Metal-Organic Frameworks, D/A-MOFs) を設計し、導電性分子磁石の物性制御について研究を行っている^[1,2]。そのうち、中性イオン性転移 (N-I 転移) は、1981 年に Torrance らによって TTF-CA (TTF = tetrathiafulvalene; CA = Chloranil) で発見され^[3]、温度や圧力、光といった外場により中性状態 (N) とイオン性状態 (I) を行き来することができるため、電子移動をシグナルとしたスイッチングデバイスとしての応用も期待されている。当研究室では、昨年、共有結合で連結された電荷移動集積体としては初の N-I 転移化合物 $[\text{Ru}_2(2,3,5,6\text{-F}_4\text{PhCO}_2)_4\text{DMDCNQI}] \cdot 2(p\text{-xylene})$ (**0**) を報告している (Figure 1)^[4]。この化合物では、鎖間の D/A ユニットの配列に依存した Coulomb 相互作用により、N 鎖と電子移動を起こした I 鎖が 1 : 1 比で共存する中間状態 (IM) が初めて観測されている。また、I 相では、 $[\text{Ru}_2^{\text{II,III}}]^+$ の $S = 3/2$ と DMDCNQI^- の $S = 1/2$ の強い反強磁性的相互作用によりフェリ磁性磁気秩序が観測されるなど、有機分子にはない金属錯体としての特徴も有しており、N-I 転移の機構解明や制御に興味を持たれる。本研究では、**0** の N-I 転移制御を目的として、D/A ダミー分子ユニットのドーピングを行なった。その結果、三種類の dopant の挿入に成功し、ドーブ量に依存した系統的な転移挙動の制御に成功したので報告する。

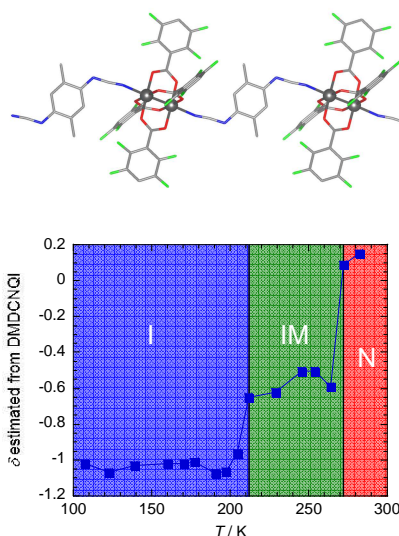


Figure 1. N-I 転移化合物 **0** (上)、及び単結晶構造解析から得られた電荷状態の温度変化(下)

【合成】

Dopant として $[\text{Ru}_2(\text{F}_5\text{PhCO}_2)_4]$ (D のダミー; $[\text{Ru}_2(\text{F}_5)]$)、 $[\text{Rh}_2(2,3,5,6\text{-F}_4\text{PhCO}_2)_4]$ (D のダミー; $[\text{Rh}_2]$)、 DMeODCNQI (A のダミー) 3 種類を選択し、それぞれを **0** に挿入することで、3 つの化合物シリーズを得た (100x は% ドープ率)。

$[\{\text{Ru}_2(2,3,5,6\text{-F}_4\text{PhCO}_2)_4\}_{1-x}\{\text{Ru}_2\text{F}_5\text{PhCO}_2\}_4\text{DMDCNQI}] \cdot 2(p\text{-xylene})$ (**x-F5** $x = 0.06, 0.1, 0.21, 0.24$)

$[\{\text{Ru}_2(2,3,5,6\text{-F}_4\text{PhCO}_2)_4\}_{1-x}\{\text{Rh}_2\text{F}_5\text{PhCO}_2\}_4\text{DMDCNQI}] \cdot 2(p\text{-xylene})$ (**x-Rh** $x = 0.07, 0.21$)

$[\{\text{Ru}_2(2,3,5,6\text{-F}_4\text{PhCO}_2)_4\}\text{DMDCNQI}_{1-x}\text{DMeODCNQI}_x] \cdot 2(p\text{-xylene})$ (**x-MeO** $x = 0.1, 0.2$)

【結果と考察】

x-F5 と **x-MeO** シリーズに関しては、単結晶 X 線構造解析により、 $[\text{Ru}_2(\text{F5})]$ および DMeODCNQI がドーピングされていることを確認した。また、**x-Rh** シリーズの $[\text{Rh}_2]$ のドーピング量は ICP-MS により定量した。尚、全てのシリーズにおいて結晶構造は **0** と同型であり、ドーピングが目的通り行われたことを示している。

i) **x-F5**

単結晶構造解析の結果から、97 K において **0.06-F5**、**0.1-F5** は I 状態、**0.21-F5**、**0.24-F5** は N 状態を示した。**0.06-F5** と **0.1-F5** では、 T_1 及び T_2 ($T_1 > T_2$) の転移温度が低温側へシフトし、さらに IM 状態が徐々に狭まる (Figure 2)。直流磁化率測定を行った結果からもこの転移温度は支持され、**0.21-F5**、**0.24-F5** については、部分的なドメインで一段階の N-I 転移が起こることが明らかとなった。しかし、**0.21-F5**、**0.24-F5** に圧力を印加したところ、数 kbar の低圧で完全に I 状態になることが明らかとなり、圧力による N-I 転移、及び常磁性—フェリ磁性秩序のスイッチングに成功した。

ii) **x-Rh**

97 K における単結晶構造解析の結果 **0.07-Rh** は I 状態、**0.21-Rh** は N 状態であることが分かった。構造から電荷状態を見積もったところ、**0.07-Rh** では、**0** の T_2 (完全に I 相に転移する温度) 付近で N-I 転移が開始されるが、IM 状態をとらず、どちらかと言えば徐々に I 相に移行する挙動が見られた。また、**0.21-Rh** についても部分的な電子移動が直流磁化率測定のより観られた (Figure 3)。

iii) **x-MeO**

単結晶構造解析の結果から、97 K では、**0.1-MeO** は I 状態、**0.2-MeO** は N 状態だった。**0.1-MeO** の転移挙動は、**x-F5** と同様な中間状態を経る二段階の転移である。**0.2-MeO** は 97—260 K の温度領域において転移は観測されなかったが、より低温部で転移する可能性が示唆された (Figure 4)。

以上、3 種類の dopant をドーピングした結果、置換された D/A と dopant の HOMO/LUMO エネルギーが近い **x-F5**、**x-MeO** では、dopant が希薄である場合には、dopant 自身も N-I 転移に関っていると考えられる。一方、**x-Rh** では、 $[\text{Rh}_2]$ が酸化還元不活性であるため、電子の授受に関わらない。その結果、一次元鎖の電子移動を完全に分断し、孤立ドメインを形成するという結果が得られた。

[1] Miyasaka, H. *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 248–257.

[2] (a) Miyasaka, H. et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3831–3835. (b) Miyasaka, H. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 11358–11359. (c) Motokawa, N. et al. *Dalton Trans.* **2008**, 4099–4102. (d) Motokawa, N. et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7760–7763. (e) Motokawa, N. et al. *CrystEngComm* **2009**, *11*, 2121–2030. (f) Miyasaka, H. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1532–1544. (g) Nakabayashi, K. et al. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 6072–6074.

[3] (a) Torrance, J. B. et al. *Phys. Rev. Lett.* **1981**, *46*, 253–257. (b) Torrance, J. B. et al. *Phys. Rev. Lett.* **1981**, *47*, 1747–1750.

[4] Miyasaka, H. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 5338–5345.

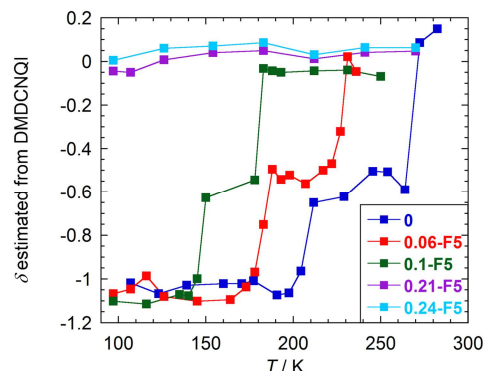


Figure 2. **x-F5** の単結晶構造解析から得られた電荷状態の温度変化

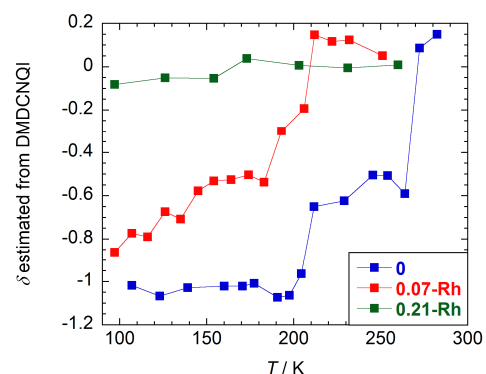


Figure 3. **x-Rh** の単結晶構造解析から得られた電荷状態の温度変化

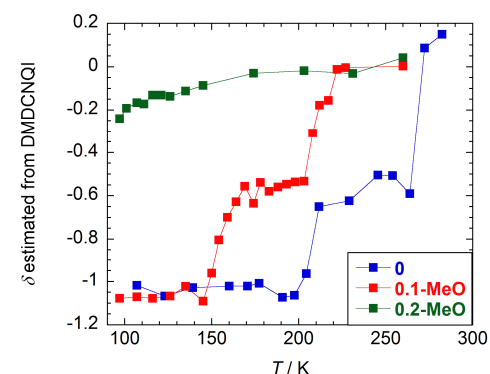


Figure 4. **x-MeO** の単結晶構造解析から得られた電荷状態の温度変化