

層間にデカメチルメタロセンを有する π -スタック型ピラードレイヤー構造集積体の磁気特性

(東北院理¹, 東北大 IMR²) ○福永大樹¹, 関根良博², 高坂 亘², 谷口耕治², 宮坂 等²

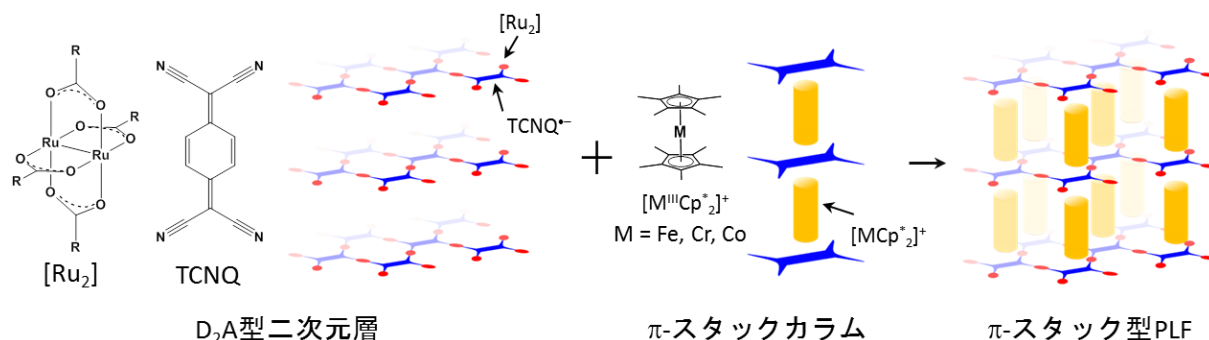
Magnetic Properties of π -stacked Pillared Layer Frameworks with Intercalated $[\text{MCp}^*_2]^+$

(Tohoku Univ.¹, IMR, Tohoku Univ.²) ○Hiroki Fukunaga¹, Yoshihiro Sekine², Wataru Kosaka²,
Kouji Taniguchi², Hitoshi Miyasaka²

【緒言】

当研究室では、paddlewheel 型 Ru 二核(II,II)錯体($[\text{Ru}_2]$)を電子ドナー(D)、TCNQ 誘導体を電子アクセプター(A)とすることで、D $\rightarrow$ A 間の電子移動を誘起した電荷移動型集積体の構築およびその磁気特性についての報告を行ってきた¹。特に D₂A 型の二次元層状集積体は、平均一電子移動した $\text{D}^{0.5+}\text{A}^-$ (又は局在状態として $\text{D}^+\text{D}^0\text{A}^-$: $[\text{Ru}_2^{\text{II,III}}]^+ (S=3/2) - \text{TCNQ}^- (S=1/2) - [\text{Ru}_2^{\text{II,II}}] (S=1)$) の電子状態をとる場合、層内の $[\text{Ru}_2]$ -TCNQ⁻間の強い磁気交換相互作用 ($J \sim -70 \text{ cm}^{-1}$) を由来とするフェリ磁性的層内磁気秩序を発現する¹。このとき、二次元磁気層に垂直な方向に対して機能性を持たせることが出来れば、「二次元層の面方向」と「二次元層へ垂直な方向」の二つの成分を利用した異方的な多機能性を構築可能であると考えられる。この、「異方的に多機能性を構築する」方法の一つとしては配位格子と π -スタックの組み合わせがあり²、磁気秩序と伝導性の異方格子における制御が挙げられる。そのためには π -スタックカラムを合理的に構築する必要があり、この方法論は低次元系の磁気秩序を三次元的に制御するのにも有効であろう。そこで、Miller らが報告した $[\text{FeCp}^*_2]\text{TCNQ}$ に着目した。 $[\text{FeCp}^*_2]\text{TCNQ}$ は、TCNQ⁻と $[\text{FeCp}^*_2]^+$ が π -スタックによって交互に積層しており、TCNQ⁻と $[\text{FeCp}^*_2]^+$ 間には強磁性相互作用が働いて極低温で磁気相転移を起こすことが知られている^{3,4}。

そこで本研究では、金属錯体と TCNQ (tetracyano-*p*-quinodimethane) が成す二次元層がデカメチルメタロセニウム ($[\text{M}^{\text{III}}\text{Cp}^*_2]^+ = [\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cp}^*_2]^+ (S=1/2)$, $[\text{Cr}^{\text{III}}\text{Cp}^*_2]^+ (S=3/2)$, $[\text{Co}^{\text{III}}\text{Cp}^*_2]^+ (S=0)$; Cp* = pentamethylcyclopentadiene) を介した π -スタックによってつながれた、 π -スタック型ピラードレイヤー構造 (π -スタック型 PLF, scheme 1) の提案を行う。すなわち本研究では、 $[\text{Ru}_2]$ -TCNQ- $[\text{Ru}_2]$ が成す D₂A 型の二次元層状集積体と TCNQ⁻ $[\text{MCp}^*_2]^+$ (M = Fe ($S=1/2$), M = Cr ($S=3/2$), M = Co ($S=0$)) を組み合わせることで、D₂A 型二次元磁気層内の磁気相互作用を $[\text{MCp}^*_2]^+$ 上のスピンの三次元的に拡張した、新しい三次元磁気格子の構築を行った。また、 π -スタック型 PLF は D₂A 型二次元磁気層内 (面内方向) と二次元層に垂直な方向 (π -スタックカラム方向) の二つの異方性磁気格子が組み合わさった構造体であると考えられるため、異方的に多機能性を構築する際の一つのモデルとして捉えることが可能である。



Scheme 1. π -スタック型 PLF の構築戦略

【実験】 Paddlewheel 型 $[\text{Ru}_2^{\text{II,II}}]$ 錯体である $[\text{Ru}_2^{\text{II,II}}(2,3,5,6\text{-F}_4\text{PhCO}_2)_4(\text{THF})_2]$ を溶媒に溶かし、 $[\text{MCp}^*_2]\text{TCNQ}$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Co}$) 溶液との液相拡散法により π -スタック型 PLF を有する同構造の集積体 $[\text{MCp}^*_2][\{\text{Ru}_2(2,3,5,6\text{-F}_4\text{PhCO}_2)_4\}_2\text{TCNQ}] \cdot n(\text{solv.})$ (**1**: $\text{M} = \text{Fe}$, **2**: $\text{M} = \text{Cr}$, **3**: $\text{M} = \text{Co}$) の合成に成功した。また、Paddlewheel 型 $[\text{Rh}_2^{\text{II,II}}]$ 錯体を用いて同様の合成を行うことで、**1** と同構造の集積体 $[\text{FeCp}^*_2][\{\text{Rh}_2(2,3,5,6\text{-F}_4\text{PhCO}_2)_4\}_2\text{TCNQ}] \cdot n(\text{solv.})$ (**1'**) を得た。

【結果と考察】 磁化率測定の結果、**1** は $T_C = 82 \text{ K}$ 、**2** は $T_C = 89 \text{ K}$ での磁気相転移を示すことが明らかとなった (Figure 1a)。D₂A 二次元層内は強い反強磁性相互作用によって結ばれているため、この磁気相転移は $[\text{MCp}^*_2]^+$ 上のスピンを通じて二次元磁気層同士が強磁性的に配列して発現したためであると考えられる。また、Figure 1a に示したように、**1** の直流磁化率は 20 K 以下の低温域において値が再び上昇するという特異的な挙動が見られたが、この挙動は磁場の強さには非依存であった。すなわちこの挙動は、スピンフリップによる反強磁性—常磁性転移によるものではなく、 $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cp}^*_2]^+$ 固有の強いスピン-軌道相互作用により、 $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cp}^*_2]^+$ の有効磁気モーメントが見かけ上減少したことによる (Figure 1b)⁵。実際、酸化還元不活性である $[\text{Rh}_2]$ ($S = 0$) を用いた集積体である **1'** は磁気相転移を示さず、 $[\text{FeCp}^*_2]^+$ のスピン-軌道相互作用により 20 K 以下の低温域で χT の急激な減少が見られた。同様の挙動は **2** でも見られたが、 $[\text{CrCp}^*_2]^+$ は $g \approx 2$ であるため、この挙動は一軸異方的なゼロ磁場分裂パラメータ (D) の影響により、低温域で有効磁気モーメントの見かけ上の減少 $M_{[\text{CrCp}^*_2]^+} < 3 \mu_B$ が起きたためと解釈できる。

【結論】 π -スタック型 PLF の構築により、低次元磁気格子同士を組み合わせ、新しく三次元格子が構築可能であることを実験的に証明した。本手法は、異方性を有する二つの磁気格子を組み合わせ、機能性 (磁気秩序) の構築を行っており、異方性格子を利用した機能性の制御に対する一つの知見を与えるものである。

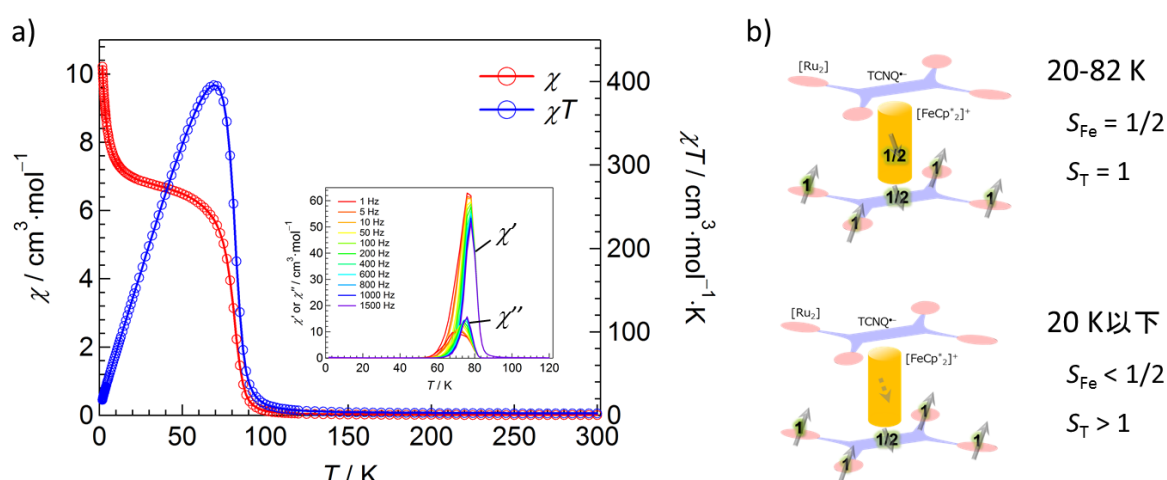


Figure 1. a) **1** の χ および χT vs T プロット。挿入図は χ' および χ'' vs T プロット。 b) 20 K を境としたスピン量変化のイメージ図。 S_{Fe} , S_T はそれぞれ $[\text{FeCp}^*_2]^+$ および全体のスピン量を表す。

References

- 1) H. Miyasaka, *Acc. Chem. Res.* **2013**, 46, 248.
- 2) H. Miyasaka *et al.*, *Inorg. Chem.*, **2010**, 49, 9116.
- 3) J. S. Miller *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 2756.
- 4) T. Okamura, K. Yamaguchi *et al.*, *J Organomet Chem.* **1998**, 569, 177.
- 5) H. Fukunaga and H. Miyasaka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 569.