

水車型Ru二核金属錯体とTCNQ誘導体誘導体からなる 多孔性層状磁石の磁気ガス応答性

¹東北大金研, ²東北大院理

○高坂亘^{1,2}, 刘朝远², 張俊², 宮坂等^{1,2}

Gas-Magnetic Responsibility in Porous Magnets Constructed from Paddlewheel-type Diruthenium Complex and TCNQ

○Wataru Kosaka^{1,2}, Zhaoyuan Liu², Jun Zhang², Hitoshi Miyasaka^{1,2}

¹Institute for Materials Research, Tohoku University, Japan

²Graduate School of Science, Tohoku University, Japan

【Abstract】 Studies on molecular porous materials, so-called porous coordination polymers (PCPs) or metal–organic frameworks (MOFs), have been attracted much attention, in which the design of gas-responsive materials was a critical issue. Here we report a porous layered magnet whose magnetic behavior is variable dependent on adsorbed gas molecules. The porous ferrimagnet, which is composed of a 2:1 assembly of a paddlewheel-type diruthenium(II, II) complex and a derivative of 7,7,8,8-tetracyano-*p*-quinodimethane (TCNQ), exhibits reversible gas sorption properties for N₂, CO₂, and O₂. While the uptake of N₂ and CO₂, despite their diamagnetic characteristics, leads to the increase of *T*_C, the uptake of O₂ reveals a continuous phase change from a ferrimagnet involving the increase of *T*_C at low gas pressures to an antiferromagnet at high gas pressures.

【序】 多孔性配位高分子 (PCP) あるいは金属有機複合骨格 (MOF) の分野においては、気体分子のような化学的刺激に応答する磁性材料の開発が大きな挑戦課題の一つである。これまでの多孔性磁石の研究では、溶媒蒸気の吸脱着に伴う磁気物性制御についての研究は盛んに行われてきた一方、N₂, CO₂, O₂ といった一般的なガスに応答する物の報告例は極めて少ない。本発表では、水車型 Ru 二核錯体 ([Ru₂], 電子ドナー, D) と TCNQ 誘導体 (電子アクセプター, A) からなる D₂A 型二次元層状集積体の磁性[1,2]とガス吸着特性, および両者の相関物性について報告する。本化合物は、N₂, CO₂, O₂ に対して可逆な吸脱着を示した。反磁性の N₂ と CO₂ を吸着した場合は、吸着に伴いフェリ磁性相転移温度の増加が観測されたが、常磁性の O₂ の場合は、吸着が進むにつれ磁気秩序がフェリ磁性から反強磁性へと変化を示した。

【実験】 目的とする配位高分子骨格(1)は、電子ドナー [Ru₂^{II,II}(3,5-F₂PhCO₂)₄(THF)₂] と電子アクセプター TCNQ(MeO)₂ をジクロロメタン/ジクロロエタン溶媒中にて 2:1 のモル比で液相拡散させることにより合成した (Fig.1)。合成直後の化合物は層間に結晶溶媒を含んでいたが(1-solv), 353 K で真空引きすることにより脱溶媒相(1)を得た。1-solv と 1 の結晶構造は、単結晶 X 線構造解析により明らかにした。磁気測定は超伝導量子干渉計 (SQUID) により行った。定容法により N₂, O₂, CO₂ に対するガス吸着等温線測定を行った。ガス吸着状態の化合物の構造決定は、粉末 X 線回折(PXRD)パターンからの結

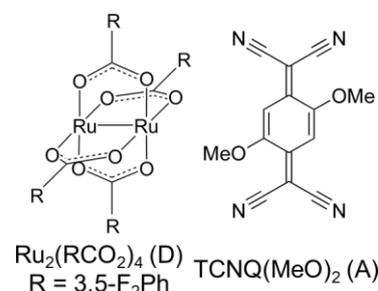


Fig. 1. Structure of [Ru₂(RCO₂)₄ and TCNQ(MeO)₂.

晶構造解析によって決定した。ガス雰囲気下における磁気測定は、気密セルを用い、SQUID 中でガス圧力、温度を制御しながら行った。

【結果・考察】 化合物 **1-solv**, **1** はいずれも $[\text{Ru}_2]$ ユニットの軸位に TCNQ の CN 基が配位した二次元層状構造であった。**1** では、**1-solv** の層間に存在していた結晶溶媒が除去された事により、層状構造はやや歪んでいた (**Fig.2**)。各 D/A ユニットの結合長から電子状態は、一つの $[\text{Ru}_2^{\text{II,II}}]$ ユニットの軸位から $\text{TCNQ}(\text{MeO})_2$ へ電子移動が起こった、一電子移動イオン性状態 ($[\text{Ru}_2^{\text{II,III}}]^+$ ($S = 3/2$) - $\text{TCNQ}(\text{MeO})_2^-$ ($S = 1/2$) - $[\text{Ru}_2^{\text{II,II}}]$ ($S = 1$)) であることが示唆された。**1-solv**, **1** のどちらも低温にてフェリ磁性転移を示し、転移温度 (T_C) はそれぞれ 83, 76 K であった。

化合物 **1** の吸着等温線を測定したところ、 N_2 , CO_2 , O_2 に対して吸脱着能を示した (**Fig.3**)。また、ガス吸着に伴い結晶構造の変化を伴うことが、粉末 X 線回折からの結晶構造解析により明らかとなった。特に、 O_2 下では酸素の吸着量に応じて 2 つの相が存在しており、この構造相転移は O_2 の吸着等温線に見られたステップに対応している。なお、ガス下における赤外吸収スペクトル測定より、いずれのガス吸着に伴う骨格の電子状態変化は起きていないことが示唆された。

ガス雰囲気下における磁気測定を行ったところ、反磁性ガスである N_2 や CO_2 吸着状態では T_C の上昇が観測され、 N_2 下では 88 K, CO_2 下では 92 K となった (**Fig.4a**)。この T_C の変化は **1** と **1-solv** の間で見られた変化と同様に、層状構造の変化に起因する物であると考えられる。一方、常磁性ガスである O_2 を導入していったところ、導入初期 (酸素圧 $P < 2.5$ kPa) N_2 , CO_2 と同じく T_C の上昇が見られた ($T_C = 90$ K at $P = 1$ kPa) もの、 $P = 2.5$ kPa において、78 K にカスプが出現し、反強磁性秩序の形成が示唆された ($T_N = 78$ K) (**Fig.4b**)。酸素圧の上昇に従い T_N は連続的に上昇していき、100 kPa O_2 下では $T_N = 98$ K にまで達した (**Fig.4c**)。 N_2 や CO_2 吸着の場合とは異なり、 O_2 吸着の場合の磁気挙動が他のガスとは異なるのは、多段階の構造相転移、あるいは O_2 分子のスピン ($S = 1$) の存在に起因していると現在考えている。

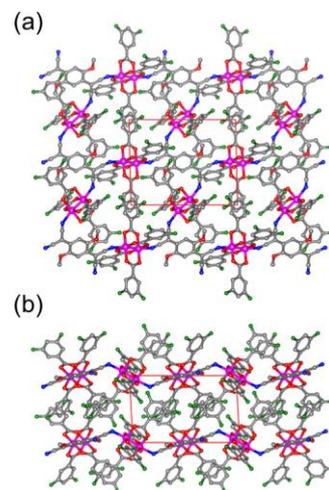


Fig. 2. Crystal structure of **1**. (a) Top view and (b) side view of the D_2A layer

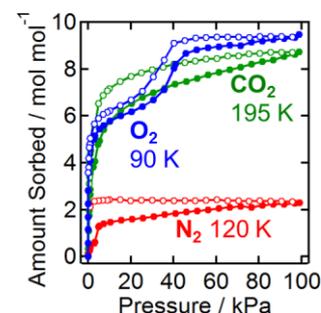


Fig. 3. Gas sorption isotherm For N_2 , O_2 , and CO_2

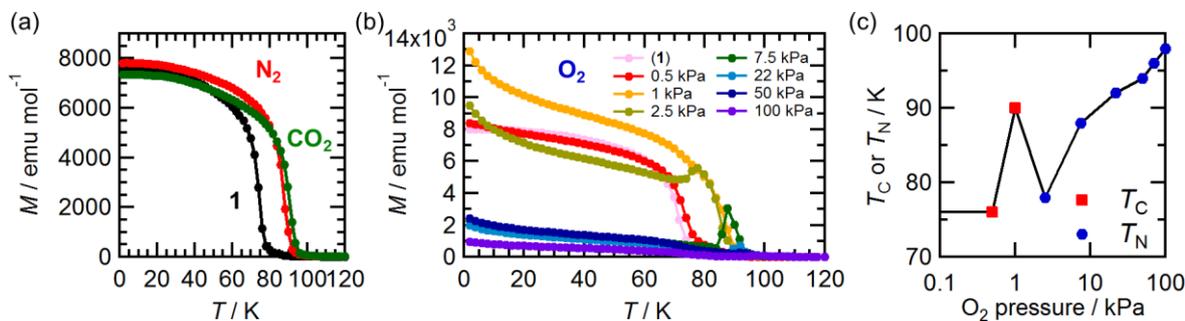


Fig. 4. (a) FCM curves at a 100 Oe under vacuum and 100 kPa of N_2 and CO_2 . (b) The O_2 -pressure dependence of FCM curves at 100 Oe. (c) The variation in T_C or T_N as a function of O_2 pressure.

【参考文献】 [1] N. Motokawa *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 11943 (2010). [2] H. Miyasaka *Acc. Chem. Res.* **46**, 248 (2013).