

Liイオン電池による多孔性錯体集積体の 磁性制御における格子次元性効果

¹東北大院理, ²東北大金研

○志藤奈波¹, 西尾正樹², 関根良博², 高坂亘², 谷口耕治², 宮坂等²

Effect of Lattice Dimension in Magnetism Control for Porous Coordination Polymers by Lithium-ion Battery

○Nanami Shito¹, Masaki Nishio², Yoshihiro Sekine²,
Wataru Kosaka², Kouji Taniguchi², Hitoshi Miyasaka²,

¹ Department of Chemistry, Graduate School of Science, Tohoku University, Japan

² Institute for Materials Research, Tohoku University, Japan

【Abstract】 Design of molecule-based magnets is a longstanding theme in the fields of molecular science and materials science. In this study, we report artificial construction of ferrimagnetic order lattice in metal-organic frameworks (MOFs) using an electrochemical technique. Paramagnetic donor/acceptor MOFs (D/A-MOFs) were selected as target materials for magnetism control, which have a two-dimensional layer structure composed of carboxylate-bridged paddlewheel-type diruthenium (II,II) complexes ($[\text{Ru}_2^{\text{II,II}}]$) as D and 7,7,8,8-tetracyano-*p*-quinodimethane derivatives (TCNQR) as A in a 2:1 ratio (i.e., D₂A-type). In the $[\text{Ru}_2]/\text{TCNQR}$ -MOF, long-range magnetic correlation should be constructed when TCNQR has a radical form ($\text{TCNQR}^{\cdot-}$)^[1]. Therefore, the electron-doping to TCNQR^0 in the neutral paramagnetic state $[-\{\text{Ru}_2^{\text{II,II}}\}-\text{TCNQR}^0-\{\text{Ru}_2^{\text{II,II}}\}-]_n$ to yield the ionic ferrimagnetic lattice $[-\{\text{Ru}_2^{\text{II,II}}\}-\text{TCNQR}^{\cdot-}-\{\text{Ru}_2^{\text{II,II}}\}-]_n^{\cdot-}$ was carried out using a Li-ion battery (LIB) system. New neutral D₂A-type MOFs; $[\{\text{Ru}_2(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2(2,6-(\text{CF}_3)_2\text{PhCO}_2)_2\}_2-\text{TCNQ}(\text{OMe})_2] \cdot 2(p\text{-xylene})$ (**1**), $[\{\text{Ru}_2(2,6-\text{F}_2\text{PhCO}_2)_4\}_2\text{TCNQ}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OH})_2]$ (**2**), and $[\{\text{Ru}_2(2,3,6-\text{F}_3\text{PhCO}_2)_4\}_2\text{TCNQ}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OH})_2]$ (**3**) were prepared. They have the same D₂A-type form with different bonding forms (Scheme 1). The conversion from a paramagnetic state to a ferrimagnetic state was successfully induced in **1** and **2** by discharging the material-incorporated LIB (Fig. 1), but not in **3**. This is probably associated with the bonding form in their frameworks.

【序】 電子供与体(D)であるカルボン酸架橋 paddlewheel 型ルテニウム二核(II, II)錯体 $[\text{Ru}_2^{\text{II,II}}]$ と電子受容体(A)である TCNQ(7,7,8,8-tetracyano-*p*-quinodimethane)誘導体 (TCNQR)からなる集積体では, 両者間での一電子移動により TCNQ 誘導体上にラジカルスピンの発生した場合に磁気秩序が発現する^[1]。この特徴に注目すると, D-A 間の電子移動が起こらない集積体であっても, 外部から電子を加えることで TCNQ 誘導体をラジカル化出来れば($\text{TCNQR}^{\cdot-}$), 磁気秩序の発現が期待される。実際, Li イオン電池(LIB)を利用し, 二次元層状構造を持つ多孔性中性 D₂A 集積体に対して Li イオン挿入を介した電子フィリング制御を行うことで, 磁気秩序の誘起が見出されている^[2]。本研究では, 格子の次元性の異なる系として, D₂A 型の二次元中性集積体と擬一次元中性集積体を新規に合成し, 電子ドーピングにより発現する磁気秩序状態を調べた。

【結果・考察】 $[\text{Ru}_2^{\text{II,II}}]$ および TCNQ 誘導体の HOMO, LUMO エネルギー準位に基づいた置換基制御により^[1], 中性 D₂A 集積体 $[\{\text{Ru}_2(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2(2,6-(\text{CF}_3)_2\text{PhCO}_2)_2\}_2-\text{TCNQ}(\text{OMe})_2] \cdot 2(p\text{-xylene})$ (**1**), $[\{\text{Ru}_2(2,6-\text{F}_2\text{PhCO}_2)_4\}_2\text{TCNQ}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OH})_2]$ (**2**) および $[\{\text{Ru}_2(2,3,6-\text{F}_3\text{PhCO}_2)_4\}_2\text{TCNQ}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OH})_2]$ (**3**) を合成した。単結晶 X 線構造解析により

求められた Ru-O 結合距離, および磁化率の常磁性挙動から, **1**, **2** および **3** が $[\text{Ru}_2^{\text{II,II}}]\text{-TCNQ}^0\text{-}[\text{Ru}_2^{\text{II,II}}]$ の電荷状態をとる中性集積体であることが確認された。**1**, **2** および **3** を LIB の正極として組み込み, 放電により Li イオンおよび電子を挿入したところ, **1** および **2** にフェリ磁性磁気秩序 (**1**: 54 K, **2**: 88 K) の発現が観測された(Fig. 1)。**1** では, 電子ドーピングにより TCNQR^- が発生したことにより, D-A 間に二次元的な交換相互作用パスが構築され, 長距離磁気秩序が発生したと考えられる(Scheme 1a)。一方 **2** は, 結晶構造的には二次元的に結合した系であるが, 電子ドーピング時に交換相互作用パスが構築されるのは, TCNQ 誘導体の CN 基が $[\text{Ru}_2^{\text{II,II}}]$ に配位して形成される π 共役一次元鎖のみである。その為, 磁気的には擬一次元的な系とみなされ, 以前に報告した二次元的な交換相互作用パスを持つ系よりも, 低い転移温度 (~ 10 K) が期待された^[3]。しかし実際には, 電子ドーピングを行った **2** において, 二次元的な交換相互作用パスを持つ系と同程度の高い磁気転移温度を持つフェリ磁性磁気秩序の発現が観測された。この系は, 結合をしていない CN 基が, 配位結合をしている OH 基と立体障害なしに組み替わることが可能な特殊な構造をとっており, リチウムイオン挿入過程で配位結合が再構成され, 二次元的な交換相互作用パスが形成されていることが示唆される(Scheme 1b)^[4]。一方, 立体障害により構造の組み替えが困難である **3** においては, 磁気秩序が観測されなかった。この結果に関しては, 一次元的な交換相互作用パスしか形成されないこと(Scheme 1c)を反映した低い磁気転移温度が, Li イオン導入による乱れの影響を受けて, 観測温度範囲以下に抑制された可能性が考えられる。

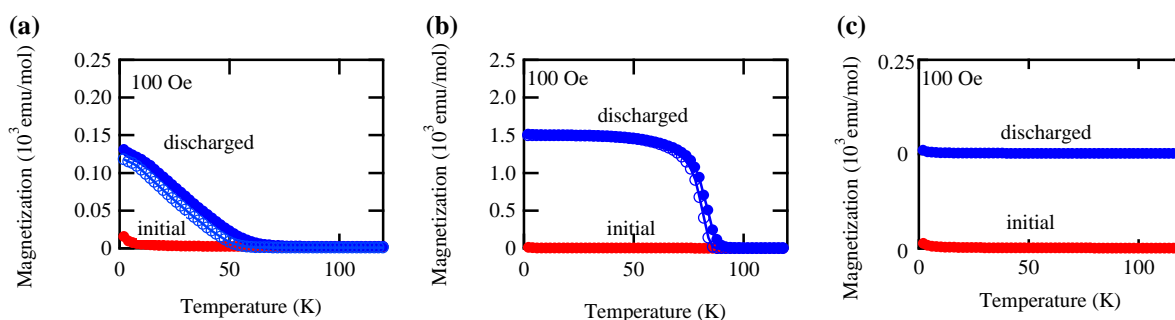
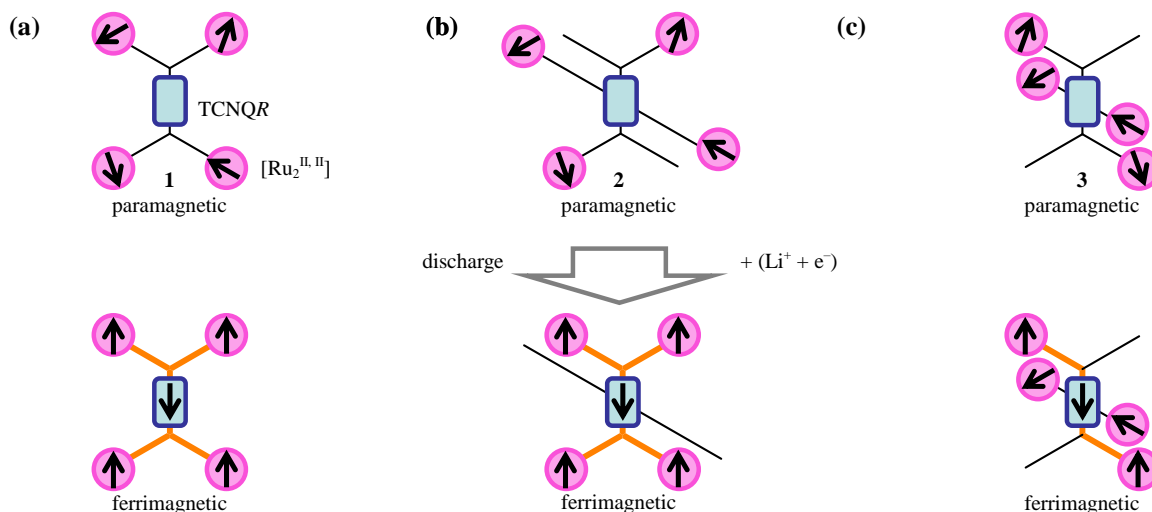


Fig. 1. Temperature dependence of magnetization of (a)**1** (b)**2** (c)**3**.



Scheme 1. Magnetic phase control by using LIB of (a)**1** (b)**2** (c)**3**.

【参考文献】

- [1] H. Miyasaka, *Acc. Chem. Res.* **46**, 248 (2013).
- [2] K. Taniguchi *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **55**, 5238 (2016).
- [3] M. Nishio *et al.*, *Inorg. Chem.* **53**, 4716 (2014).
- [4] K. Taniguchi *et al.*, *JJAP*, **56**, 060307 (2017).