

異なる層構造を有するダブルレイヤー型多孔性磁性体の CO₂ 吸脱着による磁気秩序相変換

¹九大院理, ²名大院工
○芳野遼¹, 友景成美¹, 三島章雄², 大場正昭¹

Magnetic Phase Conversion through CO₂ Adsorption/Desorption of Double-Layer Type Porous Magnet Having Different Interlayer Structures

○Haruka Yoshino¹, Narumi Tomokage¹, Akio Mishima², Masaaki Ohba¹
¹ Graduate School of Science, Kyushu University, Japan
² Graduate School of Engineering, Nagoya University, Japan

【Abstract】 Porous magnets based on coordination polymer framework are expected to be chemo-responsive materials, interlocking porosity-related functions and magnetic properties. Here, we prepared new porous magnet, $\{[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{dmen})_2]_2[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6](\text{AZDC})_{0.5} \cdot 7\text{H}_2\text{O}\}$ (**1**_H₂O; dmen = 1,1-dimethylethylenediamine, AZDC = Azobenzene-4,4'-dicarboxylate). Compound **1**_H₂O formed double-layer type structure consisting of cationic 2-D layers extended by Fe^{III}-CN-Ni^{II} linkages, and AZDC²⁻ weakly linked two layers as a pillar-anion. Activated **1** exhibited metamagnetic behavior based on ferromagnetic intralayer interaction between Ni^{II} and low-spin Fe^{III} and antiferromagnetic interlayer interaction, and two-steps CO₂ adsorption with expanding interlayer separation. After CO₂ adsorption, **1** showed ferromagnetic behavior with T_C of 11.5 K. Furthermore, CO₂ pressure dependency of powder X-ray diffraction pattern and field dependency of magnetization revealed that the magnetic phase of **1** strongly depends on the interlayer distance. The magnetic phase was successfully converted through the structural change accompanying CO₂ adsorption by using new dianion-based porous magnet.

【序】 多孔性配位高分子 (Porous Coordination Polymers: PCPs) は、金属イオンを有機配位子で架橋した化合物群であり、構成成分を適切に選択することで、骨格構造に様々な物理特性を付与することが可能である。特に、二次元シート構造を有する PCPs では、シート間の「構造柔軟性」を利用した物性や機能がこれまでに数多く報告されている^[1-3]。しかし、規則的細孔が存在する三次元構造体と比較した場合、二次元型 PCPs ではゲスト吸着に必要なホスト-ゲスト間の相互作用部位が十分に確保されておらず、分子吸着の観点では不利な面がある。そこで本研究では、カチオン性の二次元シート構造を有するシアノ架橋磁性体にジアニオンをシート間のピラー配位子として導入することで、二次元構造由来の構造柔軟性を保持しつつ、ゲスト吸着のための細孔空間が共存した新規の多孔性磁性体 $\{[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{dmen})_2]_2[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6](\text{AZDC})_{0.5} \cdot 7\text{H}_2\text{O}\}$ (**1**_H₂O; dmen = 1,1-dimethylethylenediamine, AZDC²⁻ = Azobenzene-4,4'-dicarboxylate) を合成し、気体分子の吸脱着に連動した磁気秩序相の変換を検討した。

【方法 (実験・理論)】 単結晶 X 線構造解析、IR スペクトル、熱重量測定、吸着測定、元素分析などから **1** の基本物性の評価を行い、ゲスト分子には骨格内のアゾ基との相互作用が期待される二酸化炭素 (CO₂) を選択した^[4]。**1** の CO₂ 応答性は、当研究室で独自に開発したガス圧制御下での *in situ* 物性同時測定システムを駆使した粉末 X 線回折測定 (PXRD)、および磁気測定を通して詳細かつ系統的に検討した。

【結果・考察】 単結晶 X 線構造解析より、**1**·H₂O は Fe–CN–Ni 結合で展開された二次元シート間にピラーである AZDC²⁻ が存在することで double-layer を形成し、さらに *c* 軸方向に double-layers が積層した構造をもつことが分かった (Fig. 1)。PXRD パターンの測定から、骨格の層間距離は結晶水の脱離前後で可逆的に変化した。また、磁気測定から **1**·H₂O およびゲストフリー体 (**1**) は 10 K 付近でメタ磁性転移を示した。これは、シート内で Fe^{III} (low-spin) と Ni^{II} 間の磁気軌道の直交による強磁性的相互作用が働き、シート間では反強磁性的相互作用が働いて磁気モーメントがキャンセルされた結果である。196 K で **1** の CO₂ 吸着測定を行うと、組成あたり約 2 分子の CO₂ がゲート吸着現象を伴って段階的に吸着された (Fig. 2)。さらに CO₂ 雰囲気下における *in situ* の磁気測定から、CO₂ の吸脱着によるメタ磁性–強磁性間の可逆的な変換が観測された (Fig. 3)。**1** の磁気特性の変化より、CO₂ 吸着に伴って二次元シート間に働く磁氣的相互作用の変化が予想されたため、196 K で CO₂ 雰囲気下における PXRD パターンの圧力依存測定を行った。その結果、*P*_{CO₂} = 50 kPa における double-layer の層間距離は **1** と同様であったのに対し、ゲート吸着後 (*P*_{CO₂} > 85 kPa) では二次元シート間が大きく拡張していることが分かった。これより、シート間の磁氣的相互作用が、CO₂ 吸着体 **1**⇌CO₂ (50 kPa) では through-space の反強磁性的相互作用であるが、**1**⇌CO₂ (100 kPa) では dipole-dipole 相互作用が支配的な強磁性的相互作用に変化したことが示唆された。さらに磁化の磁場依存性では、**1**⇌CO₂ (100 kPa) は低磁場領域から速やかな磁化の増加を示し、強磁性的な磁気秩序相の形成が示唆された。一方、**1** および **1**⇌CO₂ (50 kPa) では、200 G 付近に変曲点が観測された。これはシート間の反強磁性的相互作用が外部磁場により打ち消され、スピンの反転していることを意味する。これらの結果より、磁化率の温度依存性を測定した弱磁場 (10 G) では、**1** と **1**⇌CO₂ (50 kPa) はメタ磁性体、**1**⇌CO₂ (100 kPa) は強磁性体であることを確認した。

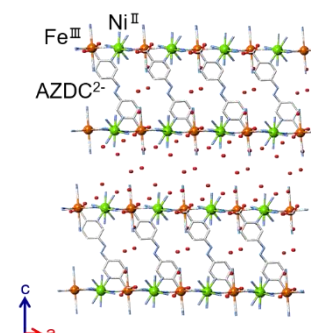


Fig. 1 Crystal structure of **1**·H₂O (dmen was omitted for clarity.)

以上、本研究では構造柔軟性と細孔空間を両立した新規の多孔性磁性体の合成に成功し、ガス圧制御雰囲気下での *in situ* PXRD および磁気測定を通して、気体分子の吸脱着による構造変化を駆動力とした可逆的な磁気秩序相変換を達成した。また、CO₂ 吸着に伴う構造と磁性の変化から、ガス吸着と磁気秩序相変換が連動する機構についても詳細に考察した [5]。

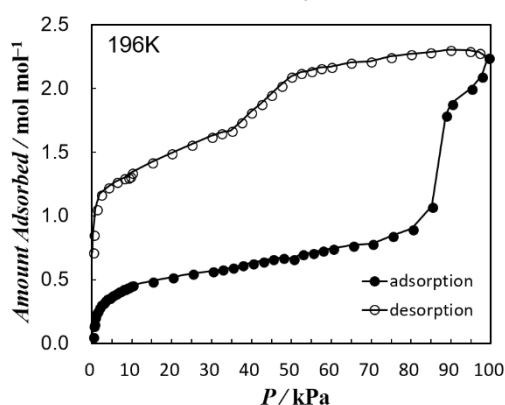


Fig. 2 CO₂ adsorption/desorption isotherms at 196K

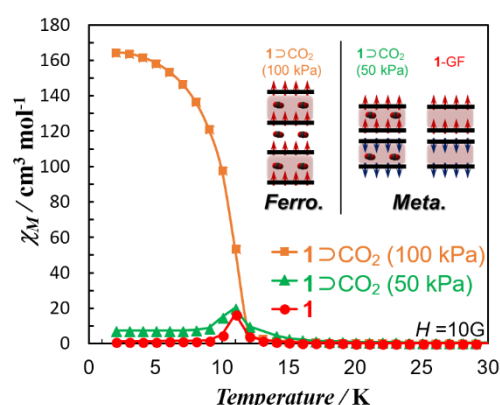


Fig. 3 Magnetic phase conversion of **1** through CO₂ adsorption

【参考文献】

- [1] M. Ohba, H. Ōkawa, N. Fukita, Y. Hashimoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 1011 (1997).
- [2] W. Kaneko, S. Kitagawa, M. Ohba, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 13706 (2007).
- [3] A. Kondo, K. Kaneko *et al.*, *Nano Lett.*, **6**, 2581 (2006).
- [4] R. Lyndon, C. J. Kepert, M. R. Hill *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **52**, 3695 (2013).
- [5] H. Yoshino, M. Ohba *et al.*, *Bull. Jpn. Soc. Coord. Chem.*, **71**, 122 (2018).