

Study on the synthesis of charge-transfer one-dimensional assemblies based on paddlewheel-type diruthenium complexes and their magnetic and electronic properties

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2017-10-05 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/2297/46669

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial-ShareAlike 3.0 International License.



Paddlewheel 型ルテニウム二核錯体を用いた電荷移動型
一次元集積体の合成とその磁気・電気物性に関する研究

Study on the synthesis of charge-transfer one-dimensional assemblies based on
paddlewheel-type diruthenium complexes and their magnetic and electronic properties

金沢大学大学院自然科学研究科
物質科学専攻

西尾 正樹

Abstract

Electron donor (D)/acceptor (A) metal-organic frameworks (D/A-MOFs) are promising candidates of the materials with the intriguing physical properties in magnetism and conductivity because of involving charge transfer of $D \leftrightarrow A$. For this purpose, the D/A combinations of carboxylate-bridged paddlewheel-type diruthenium(II,II) complexes ($[\text{Ru}_2^{\text{II,II}}]$) that act as one-electron ($1e^-$) donors and polycyano-organic acceptors such as 7,7,8,8-tetracyano-*p*-quinodimethane (TCNQ) and *N,N'*-dicyanoquinonediimine (DCNQI) have been chosen. Compared to D_2A -type two- and three-dimensional assemblies, only two examples of DA-type one-dimensional chain compounds based on $[\text{Ru}_2]$ and TCNQ/DCNQI was known. In this study, several 1-D compounds were synthesized by using not only DCNQI but also TCNQ derivatives. In addition, the X-ray structures of $1e^-$ -transferred (ionic) chain compound were revealed for the first time.

On the basis of the concept that the design of a mixed valence system is a key route to create electronic conducting frameworks, we propose a unique idea to rationally produce mixed valency in an ionic donor/acceptor chain (i.e., D^+A^- chain). The doping of a redox-inert (insulator) dopant (P) into a D^+A^- chain in place of neutral D enables the creation of mixed valency A^0/A^- domains between P units: $P-(D^+A^-)_nA^0-P$, where n is directly dependent on the dopant ratio, and charge transfer through the P units leads to electron transport along the framework. This hypothesis was experimentally demonstrated in an ionic DA chain synthesized from a redox-active paddlewheel $[\text{Ru}_2^{\text{II,II}}]$ complex and TCNQ derivative by doping with a redox-inert $[\text{Rh}_2^{\text{II,II}}]$ complex.

Ionic chain compound $[\text{Ru}_2(4\text{-Cl-2-MeOPhCO}_2)_4(\text{BTDA-TCNQ})] \cdot 2.5(\text{benzene})$ which allows a strong magnetic correlation ($J \approx -100$ K) between D^+ ($S = 3/2$) and A^- ($S = 1/2$) through the chain, followed by antiferromagnetic ordering at $T_N \approx 11$ K due to antiferromagnetic inter-chain interactions. This compound experiences a crystal-to-crystal transition by the elimination of crystallization solvents to give a stable crystal phase with a higher T_N at ≈ 14 K, probably due to shortened inter-chain distances. The doping of redox-inert and diamagnetic $[\text{Rh}_2]$ unit systematically modifies T_N dependent on the amount of dopant despite the absence of structural change.

学位論文要旨

近年、注目を集めている MOF (metal-organic framework) や CP (coordination polymer) と呼ばれる物質群は、金属イオンと架橋配位子の自己組織化により構築される規則的な多次元周期構造を持つ化合物であり、構築素子で形成される格子、または格子間に形成される空間を利用した様々な化学を組み合わせることが可能な、非常に魅力的な物質である。配位格子に着目すると、磁性や電気伝導性、誘電応答などの機能発現が、配位空間に生じる細孔に着目すると、ホスト-ゲスト相互作用によるゲスト分子、特にガス分子の吸着を利用した分離、貯蔵、あるいは不均一触媒など、多くの機能化を志向した研究が盛んに行われている。しかしながら、そのほとんどは磁性やガス吸着を狙いとした分子設計に基づいており、電気伝導を志向した研究例は少ない。

当研究室では、電子ドナー (D) と電子アクセプター (A) を構築素子とした Donor/Acceptor-metal-organic framework (D/A-MOF) を提唱し、研究を行なっている。D としてはカルボン酸架橋 paddlewheel 型ルテニウム二核 (II,II) 錯体 ($[\text{Ru}_2^{\text{II,II}}]$)、A としてポリシアノ系アクセプター分子である DCNQI (*N,N'*-dicyanoquinonediimine) や TCNQ (7,7,8,8-tetracyano-*p*-quinodimethane) を用い、これまでに様々な興味深い物性を示す化合物を報告してきた。この系は、1) D/A 共に酸化還元前後の構造変化が少ないこと、2) D は $[\text{Ru}_2^{\text{II,II}}]$ ($S = 1$)、 $[\text{Ru}_2^{\text{II,III}}]^+$ ($S = 3/2$) と酸化状態にかかわらず局在スピンをもち、アクセプター分子も一電子還元によりラジカルアニオン状態 ($\text{A}^{\cdot-}$, $S = 1/2$) を安定にとること、3) D の HOMO レベルと A の LUMO レベルのエネルギー差が非常に小さく、共に置換基修飾により電荷移動を調節できること、4) 分子末端まで π 共役で繋がったシア

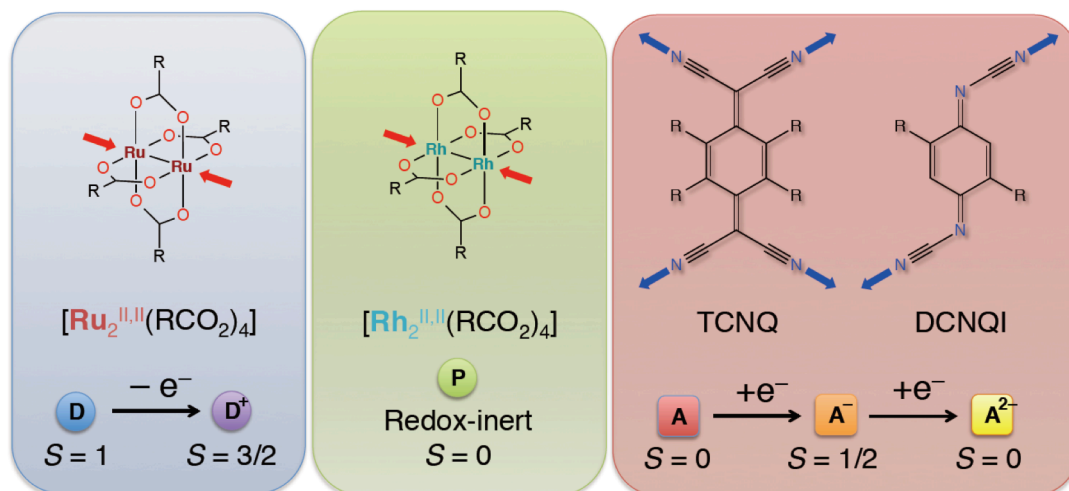


Fig. 1. 用いた構築ユニットの構造とスピン状態.

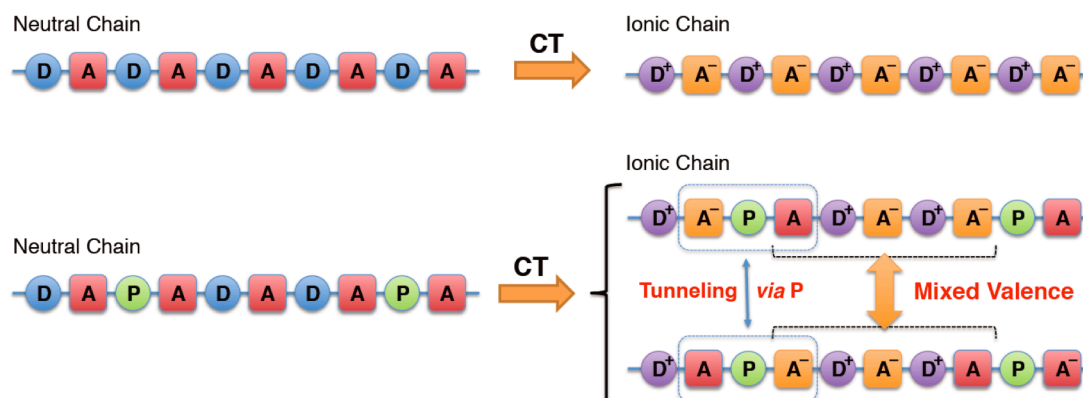


Fig. 2. 電荷移動型 DA 一次元鎖への不活性ユニット (P) のドーピングにおける電荷状態の模式図.

ノ基が金属に配位することで、D-A 間に磁気および伝導パスを形成することが可能であることなどが特徴として挙げられる (Fig. 1)。これまでに、D:A = 2:1 で一電子移動を起こした D_2A 型二次元、あるいは三次元集積体において、分子磁性体としてはかなり高い相転移温度を持つ化合物を報告している。しかし、D と A が D:A = 1:1 で交互配列した DA 型一次元鎖を考えた場合、中性鎖、または完全電荷分離型のイオン性鎖の極限状態のどちらかを安定状態とする場合が多く、一般的には混合原子価にはなり得ない。

ここで DA 型一次元鎖への混合原子価の導入法として、「電荷移動型 DA 鎖 (D^+A^- 鎖) への不活性ユニット (P: Pinning dopant) のドーピング」を提案した。このドーピングにおいて取り得る状態を Fig. 2 に示す。上記のように、ドーピングされていない一次元鎖では純粋な中性 DA 状態またはイオン性 D^+A^- 状態である。しかし、D サイトに置換する酸化還元不活性な P ユニットのドーピングした場合、 $D \rightarrow A$ の電荷移動により 2 つの P ユニットの挟まれた 1 つのドメイン内は $[-P-(D^+A^-)_nA^0-P-]$ と $[-P-A^0(D^+A^-)_n-P-]$ の 2 つの状態 (A^0 の位置が左右逆) が考えられる。すなわち、このドメイン内には必ず中性の A^0 (ホール) が存在することとなり、ドメイン内を移動可能な A^0/A^- の混合原子価状態となる。一方で P の両隣の A に着目すると、4 つの状態、 $[-A^0PA^0-]$ 、 $[-A^-PA^-]$ 、 $[-A^0PA^-]$ 、 $[-A^-PA^0-]$ が考えられる。このうち後者の 2 つの間で P ユニットの介した電子ホッピングが起こる場合は、ドメイン間の電子輸送が可能となり伝導性が期待できる。一方で (予想ではあるが)、P によりドメイン内の電子が閉じ込められた場合、 $A^0A^- \leftrightarrow A^0A^0$ の双極子モーメント変化に対する誘電応答が期待できるかもしれない。

この仮説を立証するには、D から A へ一電子移動を起こしたイオン性の一次元鎖化合物が必要となる。しかしながら、 D_2A 型の化合物において多数のイオン性化合物が得られているのに対し、一次元鎖化合物ではイオン性鎖集積体は得られておらず、この系

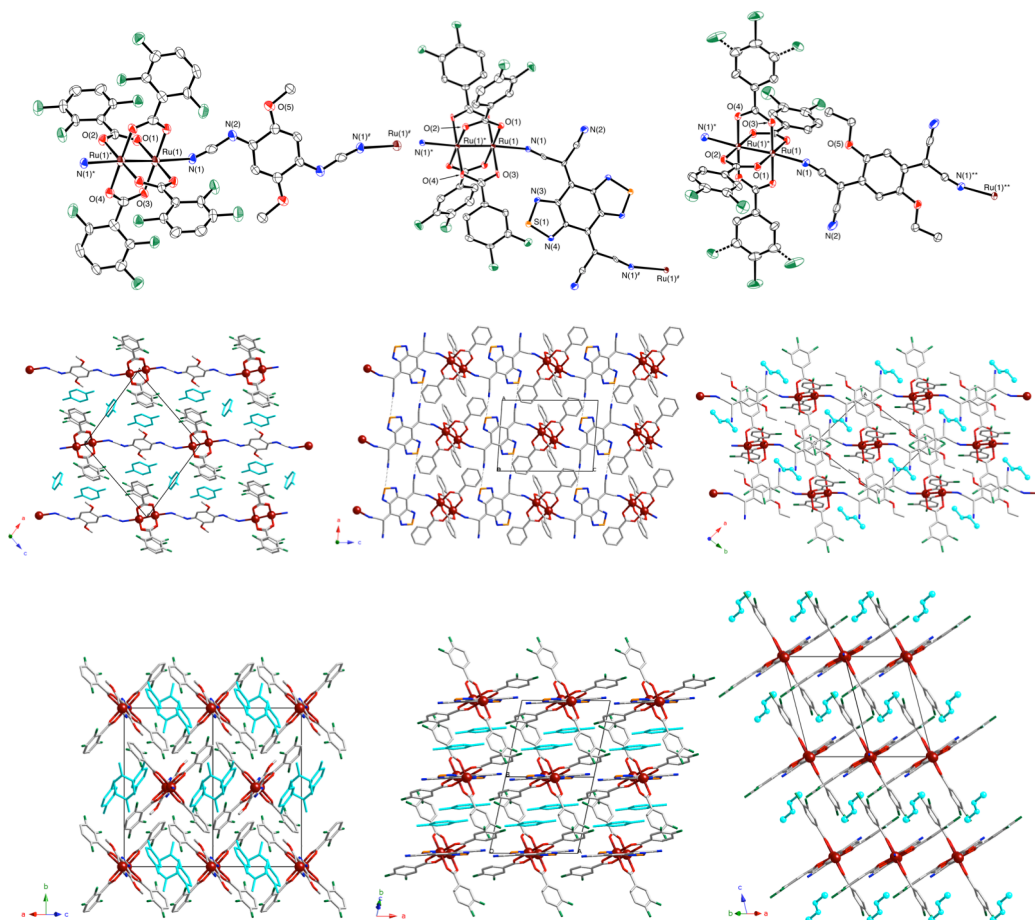


Fig. 3. 代表的な一次元鎖錯体の構造. 左: **N-1**, 中央: **N-12**, 右: **I-3**.

における一次元鎖化合物は 2 例しか報告例がない。そこでまず、 $[\text{Ru}_2]$ と DCNQI または TCNQ から成る一次元鎖集積体を様々な組み合わせで合成を行ない、集積体の構造を明らかにした。今回新たに電荷移動を起こさない中性型一次元鎖集積体 **N-1-N-15**、電荷移動を起こしたイオン性一次元鎖集積体 **I-1-I-3** を得た。特に、DCNQI 誘導体を用いた **N-1-N-5** が一次元鎖集積体を構築することは自明であるが、TCNQ 誘導体を用いても配位飽和な D_2A 型ではなく *trans* 位のシアノ基のみで架橋した配位不飽和な一次元鎖化合物を多数得ることができた。さらに、TCNQ を用いることで、この系では初となる 3 つのイオン性一次元鎖錯体の構造を明らかにすることができた。代表として DCNQI 誘導体を用いた中性化合物 **N-1**、TCNQ 誘導体を用いた中性化合物 **N-12**、イオン性化合物 **I-3** の構造を Fig. 3 に示す。一次元鎖同士は異なるパッキングをしており、特に **N-12** では D と A が in-phase で配列したアクセプター分子間に $\text{S}\cdots\text{N}$ 接触が見られ、他の一次元鎖化合物よりも強い鎖間相互作用が示唆された。それぞれの化合物の結晶構造を明らかにしたことから、結合距離を用いて各ユニットの電荷状態を見積もることができる。

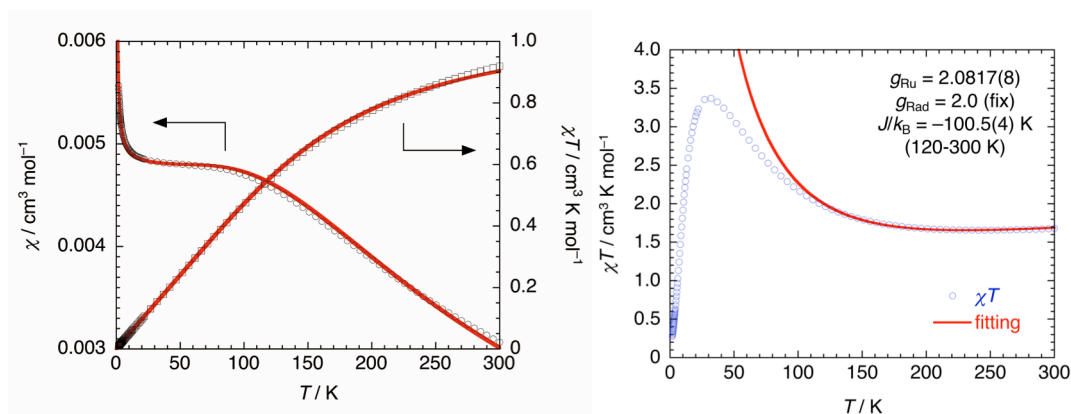


Fig. 4. 中性一次元鎖化合物 **N-3** (左)とイオン性一次元鎖化合物 **I-1** (右)の磁気挙動。

[Ru₂]錯体では、Ru–O_{eq} 距離が酸化状態の一つの指標となり、中性化合物 **N-1–N-15** では 2.056–2.077 Å、イオン性化合物 **I-1–I-3** および N-I 転移化合物 **NI-1** では 2.016–2.032 Å とはっきりとした違いが見られ、これらはそれぞれ一般的な[Ru₂^{II,II}]と[Ru₂^{II,III}]⁺の値の範囲にあることから、それぞれの化合物を中性およびイオン性としたことと矛盾しない。また、アクセプター分子の電荷状態も Kistenmacher の関係式を用いることで見積もることができ、それぞれドナー分子の電荷状態と一致する結果が得られた。またアクセプターの電荷状態を IR の CN 伸縮振動ピークから見積もった結果も、結合距離から判断した電荷状態と一致している。これらの化合物の磁気特性を測定すると、中性化合物では孤立した[Ru₂^{II,II}] (*S* = 1)に由来する挙動が、イオン性化合物では[Ru₂^{II,III}]⁺ (*S* = 3/2)と TCNQ^{•−} (*S* = 1/2)が反強磁性的にカップリングしたフェリ磁性鎖の挙動を示し、こちらも電荷状態の帰属から予想される通りの挙動を示した (Fig. 4)。また alternating chain model

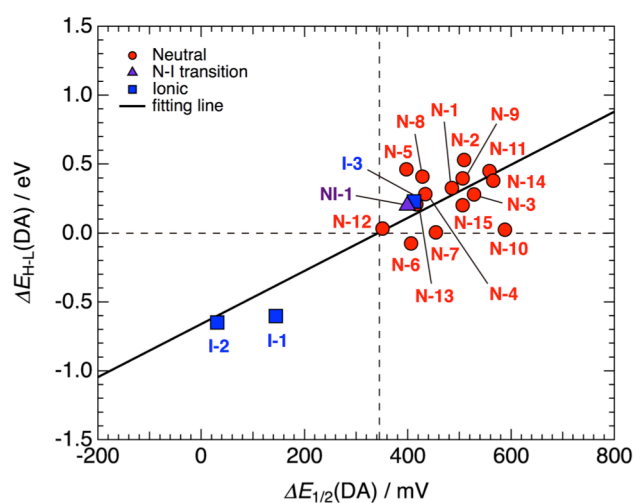


Fig. 5. 一次元鎖系における電荷移動ダイアグラム。

によるフィッティングの結果、D⁺A[−]間は *J* ≈ −100 K 以上の非常に大きな値が得られ、これは電荷移動を利用した交換相互作用が強くはたらいた結果である。得られた一次元鎖化合物を用いて、中性–イオン性ダイアグラムを作成した (Fig. 5)。ここでは、横軸に D と A の第一酸化還元電位差 Δ*E*_{1/2}、縦軸に DFT 計算により求めた D の HOMO と A の LUMO

レベルエネルギー差 $\Delta E_{\text{H-L}}$ をプロットしている。その結果、各化合物は直線上に並ぶことがわかり、 $\Delta E_{\text{H-L}} \approx 0 \text{ eV}$ 、 $\Delta E_{1/2} \approx 400 \text{ mV}$ あたりを境界として右上に中性化合物、左下にイオン性化合物が並んでいることがわかる。また境界領域では、中性・イオン性・N-I転移型と3種類の化合物がプロットされることから、境界領域ではパッキングなどのわずかな影響を受けて化合物の電荷移動状態を安定化させていることが示唆された。以上のことから、様々な組み合わせで一次元鎖錯体の合成を行うことにより、これまで報告例が少なかったDA一次元鎖状集積体を多数合成することに成功し、また当初目的としていたイオン性一次元鎖錯体の合成にも成功した。そこで、Fig. 2に示すようにイオン性化合物へのドーピングを行なった。イオン性鎖錯体として収量、結晶の安定性といったメリットをもつ $[\text{Ru}_2(4\text{-Cl-2-MeOPhCO}_2)_4(\text{BTDA-TCNQ})] \cdot 2.5(\text{benzene})$ (**I-1**)をターゲットとし、ドーパントとして $[\text{Ru}_2^{\text{II,II}}]$ と等構造であり、かつ酸化還元不活性な $[\text{Rh}_2^{\text{II,II}}]$ を選択した(Fig. 1)。その結果、Rhを3, 5, 16%ドーピングした化合物 **Rh-x%** ($x = 3, 5, 16$)を得た。また100%Rh体である **I-1-Rh**の合成にも成功した。ドーピング率はICP-MSを用いて精確に決定し、同一バッチで合成したものを用いて全ての測定を行なった。単結晶を用いた蛍光X線測定により、同一結晶内に $[\text{Rh}_2]$ が取り込まれていることを確認した。また、単結晶X線構造解析から各結合距離を比較すると、Rh濃度に比例した変化を示した。特に、アクセプターであるBTDA-TCNQの電荷がRh濃度に比例して変化したことから、当初の目的通り一次元鎖内で中性のアクセプター分子 A^0 が存在し、これがRh濃度に比例してその存在比が上昇していることを表しており、混合原子価状態の導入に成功したと言える。一次元鎖内の電気抵抗率を二端子法にて測定すると、室温での直流抵抗率 $\rho_{\text{dc}@300\text{K}}$ は、**I-1**、**Rh-3%**、**Rh-5%**、**Rh-16%**の順に低下し、それぞれ 1.2×10^6 、 5.5×10^5 、 1.3×10^5 、 $8.8 \times 10^3 \Omega \text{ cm}$ であった。すなわち、Rh濃度が高いほど電

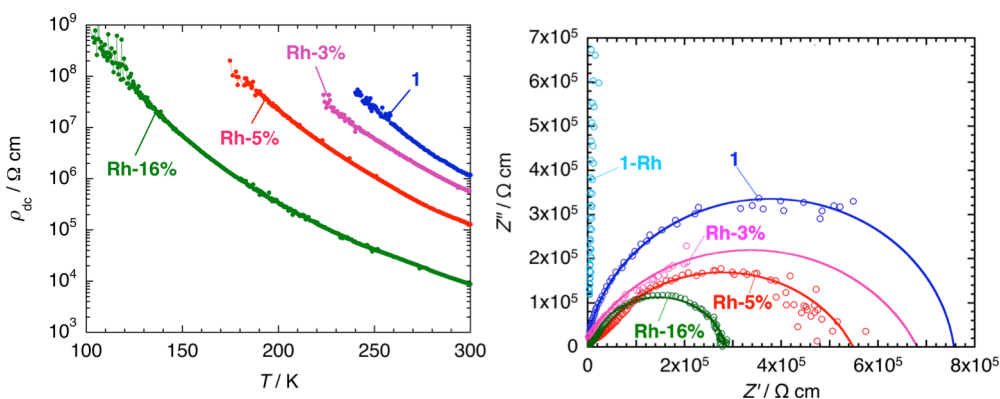


Fig. 6. 各サンプルの単結晶における一次元鎖方向の直流電気抵抗率の温度依存性（左）と室温における交流インピーダンス測定（右）。

気抵抗率が減少しており、言い換えると絶縁体である **I-1-Rh** を **I-1** にドーピングすればするほど電気が流れやすくなっていると言える。また活性化エネルギーは、Rh 濃度が高くなるほど低下し、**I-1**、**Rh-3%**、**Rh-5%**、**Rh-16%**の順にそれぞれ 403、310、262、158 meV であった。つまり、活性化エネルギーの点からも[Rh₂]ドーピングにより電気が流れやすくなっていることが判明した (Fig. 6)。また、交流インピーダンス測定から得られた Nyquist プロットを Fig. 6 の左図に示す。この Nyquist プロットでは半円の直径がそれぞれの過程における抵抗率に相当する。測定周波数領域は 1 MHz から 100 Hz であり、この領域ではただ 1 つの半円が描かれていることから、これらの化合物において伝導過程が単一の電子／ホールホッピングに由来していることが示唆される。また、ドーピングサンプルでは化合物 **I-1** や絶縁体である **I-1-Rh** よりも半円が小さくなっており、フィッティングにより得られた室温における交流電気抵抗率 $\rho_{ac@300K}$ は、**I-1**、**Rh-3%**、**Rh-5%**、**Rh-16%**の順に 7.6×10^5 、 6.8×10^5 、 5.5×10^5 、 $2.8 \times 10^5 \Omega \text{ cm}$ であった。この抵抗率の減少傾向は直流測定の場合と一致しており、交流測定からも[Rh₂]のドーピングにより伝導度が向上することが示された。更に、交流測定から求められた活性化エネルギー $E_a(ac)$ は、**Rh-3%**、**Rh-5%**、**Rh-16%**の順にそれぞれ 201、225、197 meV と求められ、直流測定とは異なり、Rh 濃度にほぼ依存していないことがわかった。これは、直流測定がサンプルのバルクとしての伝導を観測するのに対し、交流測定が局所的な伝導を観測しているためであると考えられる。つまり、交流測定で観測される局所的抵抗とは [Rh₂] (P) のドーピングにより生じる 2 つの混合原子価状態のうち、より障壁が高い[Rh₂] を介した電子／ホールホッピング ($[-A^+PA^0-] \leftrightarrow [-A^0PA^+-]$) であると考えられ、この P 分子を介した電子／ホールホッピングの障壁が 150–200 meV に相当すると推測される。もう一方の一次元鎖内の 2 つの P 分子間に生じる混合原子価状態 ($[-PA^0D^+AP-] \leftrightarrow [-PA^+D^0AP-]$) は、Robin-Day の分類では Class III、あるいはそれに近い状態ではないかと推測される。以上のように考えると、交流測定において活性化エネルギーが Rh 濃度に依存しないのは[Rh₂]を介したホッピングという同じ伝導過程を観測しているためであると説明することができる。以上より、当初の目的通り電荷移動を起こすイオン性鎖化合物への酸化還元不活性種のドーピングによりホールキャリアを導入することに成功し、分子性化合物では珍しいキャリア数制御による伝導度の向上に成功した。このような電氣的 (電子的) に不活性なものをドーピングすることにより伝導度を向上させるというアイディアはユニークであり、今後、導電性 MOF を設計する上での新たな指針を示すことができた。

また、前述の通りイオン性一次元鎖化合物 **I-1** は D⁺も A⁻も磁気スピンを持つめに磁性にも興味を持たれる。ここでは磁気物性を制御する目的で、2 つ手法を用いた。すな

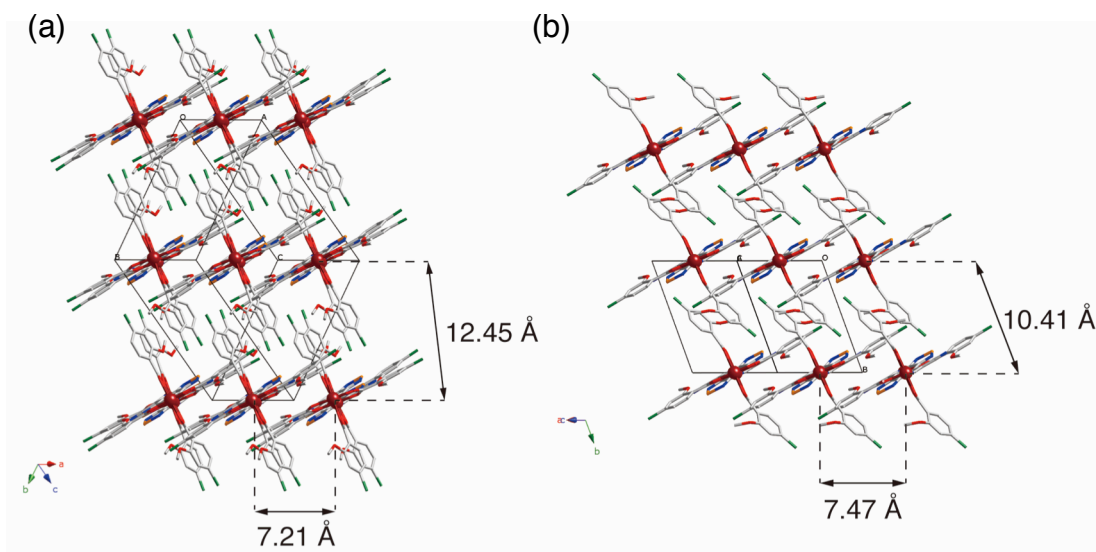


Fig. 7. 脱溶媒前後の鎖間距離の変化. (a) **I-1**、(b) **I-1'**.

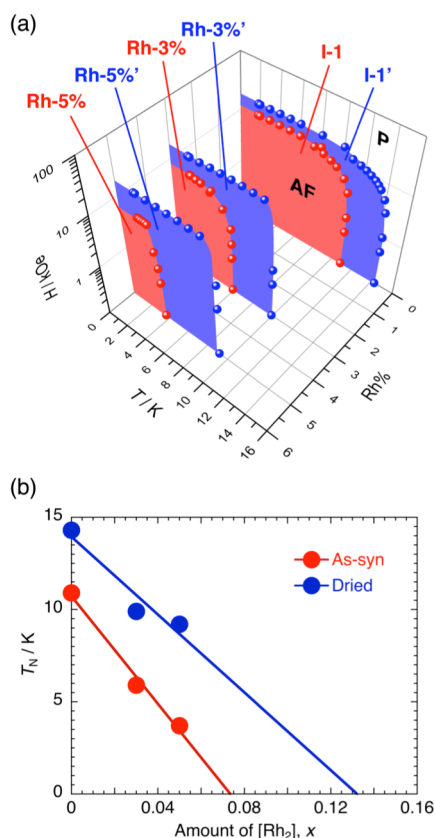


Fig. 8. (a) 各サンプルの H - T 相図.

(b) $[Rh_2]$ ドープ量に対する Néel 温度 T_N の変化.

わち、 $[Rh_2]$ 錯体をドーピングすることで鎖内のスピン状態を、脱溶媒により鎖間の磁気相互作用を変化させ、これらの手法による磁性への影響を検討した。**I-1** は結晶溶媒として 2.5 分子のベンゼンを含むが、50 °C で真空引きすることで単結晶性を保ったまま single-crystal-to-single-crystal 転移する。この dry 体 **I-1'** の X 線構造解析に成功し、その結晶構造を比較すると、脱溶媒により鎖間距離が約 2 Å も短くなっていることが明らかとなった (Fig. 7)。またこの脱溶媒は可逆的であり、**I-1'** をベンゼン蒸気に曝すことで fresh 体 **I-1** に戻ることを確認している。さらに、 $[Rh_2]$ をドーピングしたサンプルについても脱溶媒により **I-1'** と同じ構造に転移することを粉末 X 線回折実験で確認している。これらの化合物の磁気測定を行うと、Fig. 4 右

図に示すように χT の値が室温から温度冷却に伴い減少し、その後上昇するというフェリ磁性的な挙動を示した。更に低温では、交流磁化率測定から化合物 **I-1** において実部 χ' は 11 K 付近でピークを示し、一方で虚部 χ'' はピークを示さなかったことから、化合物 **I-1** が約 11 K で反強磁性転移することを示しており、このフェリ磁性鎖間に反強磁性相互作用がはたらいて長距離秩序を示すことが明らかとなった。そこで各化合物を用いて様々な磁場下における field-cooled magnetization (FCM) 測定と様々な温度における磁場依存磁化 ($M-H$) 測定を行ない、この転移挙動について詳しく調べた。その結果を Fig. 8 に示す。転移温度は **Rh-3%**、**Rh-5%** でそれぞれ $T_N = 5.9, 3.7$ K、**Rh-3%'**、**Rh-5%'** でそれぞれ $T_N = 9.9, 9.2$ K となり、一次元鎖内の交換相互作用の大きさが変化しないにもかかわらず[Rh₂]ドーピング量に比例して転移温度が下がる傾向にあることが明らかとなった (Fig. 8 下)。また、どのドーピング率のサンプルも脱溶媒により反強磁性相の領域が拡大するという変化を示した。このようなドーピングによる変化は、鎖間の双極子-双極子エネルギーで説明することができる。今回用いた一連の化合物のような低次元系磁性体においては、鎖間、あるいは層間にはたらく双極子-双極子相互作用が転移温度を決定する支配的な要因となる。そのポテンシャルエネルギーは、磁気モーメント $\mu = g\mu_B S_{\text{eff}}$ ($S_{\text{eff}}' = S_{[\text{Ru}_2]} - S_{\text{Rad}} = (1-x)$) に比例し、距離 r の 3 乗に反比例する。すなわち、反磁性ドーピングによって S_{eff} が減少するために相転移温度 T_N はドーピング量に比例して減少し、また脱溶媒によって鎖間距離 r が小さくなるために相転移温度 T_N は上昇することとなる。実際、 H_{ex} も S_{eff} に比例し、式 $2|zJ'|S_{\text{eff}}'^2 \approx gS_{\text{eff}}'\mu_B H_{\text{ex}}$ を用いて zJ' を見積もると、**I-1** では $zJ'_1/k_B = -0.74$ K、**I-1'** では $zJ'_1/k_B = -1.21$ K と算出され、鎖間距離の変化に対応した結果が得られたのに対し、ドーピングサンプルにおいても見積もられた鎖間相互作用 zJ' は各ドーピングサンプルで fresh 体 ($zJ'/k_B \approx -0.5$ K) と dry 体 ($zJ'/k_B \approx -1.2$ K) がほぼ同じ値が算出されたことから、 T_N が S_{eff} に関連していることが示唆される。

以上、本論文では、[Ru₂]と DCNQI/TCNQ を用いた様々な一次元鎖錯体の合成に成功し、その電荷状態に関する知見を得た。また、イオン性一次元鎖化合物に酸化還元不活性種をドーピングすることで伝導キャリア生成による伝導度の向上に成功し、さらに脱溶媒とドーピングという 2 つの方法で磁気転移温度を系統的に変化させることに成功した。これらの結果は、緻密な分子設計のもと達成された結果であり、同一格子上での電子物性向上に関する新たな方法論を示すことができた。

学位論文審査報告書（甲）

1. 学位論文題目（外国語の場合は和訳を付けること。）

Paddlewheel 型ルテニウム二核錯体を用いた電荷移動型一次元集積体の合成と
その磁気・電気物性に関する研究

2. 論文提出者 (1) 所 属 物質科学 専攻

(2) 氏 名 ^{ふり} ^{がな} にしお まさき
西尾 正樹

3. 審査結果の要旨（600～650 字）

提出された学位論文に対して、審査員による予備審査を行った後、平成 28 年 2 月 1 日に開催された口頭発表および質疑応答の結果を踏まえて、その後審査委員会を開催して協議を行った。その結果、以下のように判定した。

本論文は、paddlewheel 型ルテニウム二核(II,II)錯体 ($[\text{Ru}_2^{\text{II,II}}]$) を電子ドナー (D)、DCNQI または TCNQ 誘導体を電子アクセプター (A) として用いた一次元集積体について述べている。D/A 構築分子の化学修飾に基づく構造及び電荷状態の制御によって、中性－イオン性ダイアグラムを新たに作成し、その結果合理的に多数の一次元鎖集積体の単離に成功し、結晶構造及び磁気物性を明らかにした。また、新規イオン性一次元鎖集積体における電気物性に着目し、酸化還元不活性種のドーピングによるホールキャリアの導入という新たな手法を用いることで、電気伝導度の向上に成功した。さらに、ドーピングによる鎖内スピン制御および結晶溶媒の脱離による鎖間構造制御という 2 つの手法を用いることで、系統的な反強磁性磁気転移温度の制御に成功した。

本博士論文の成果は、詳細な単結晶構造解析、電気伝導度測定、磁気測定から化学的な知見に基づき十分に検討されている。以上の成果は、電荷移動型一次元集積体の設計指針及び磁気・電気物性制御法を提案するものであり、極めて意義のあるものである。したがって、これらの成果は博士（理学）の学位を与えるに十分に値するものと判定した。

4. 審査結果 (1) 判 定（いずれかに○印） 合 格 ・ 不合格

(2) 授与学位 博 士（ 理 学 ）