

4A13

分子性伝導体と単分子磁石からなる複合機能錯体の合成と物性

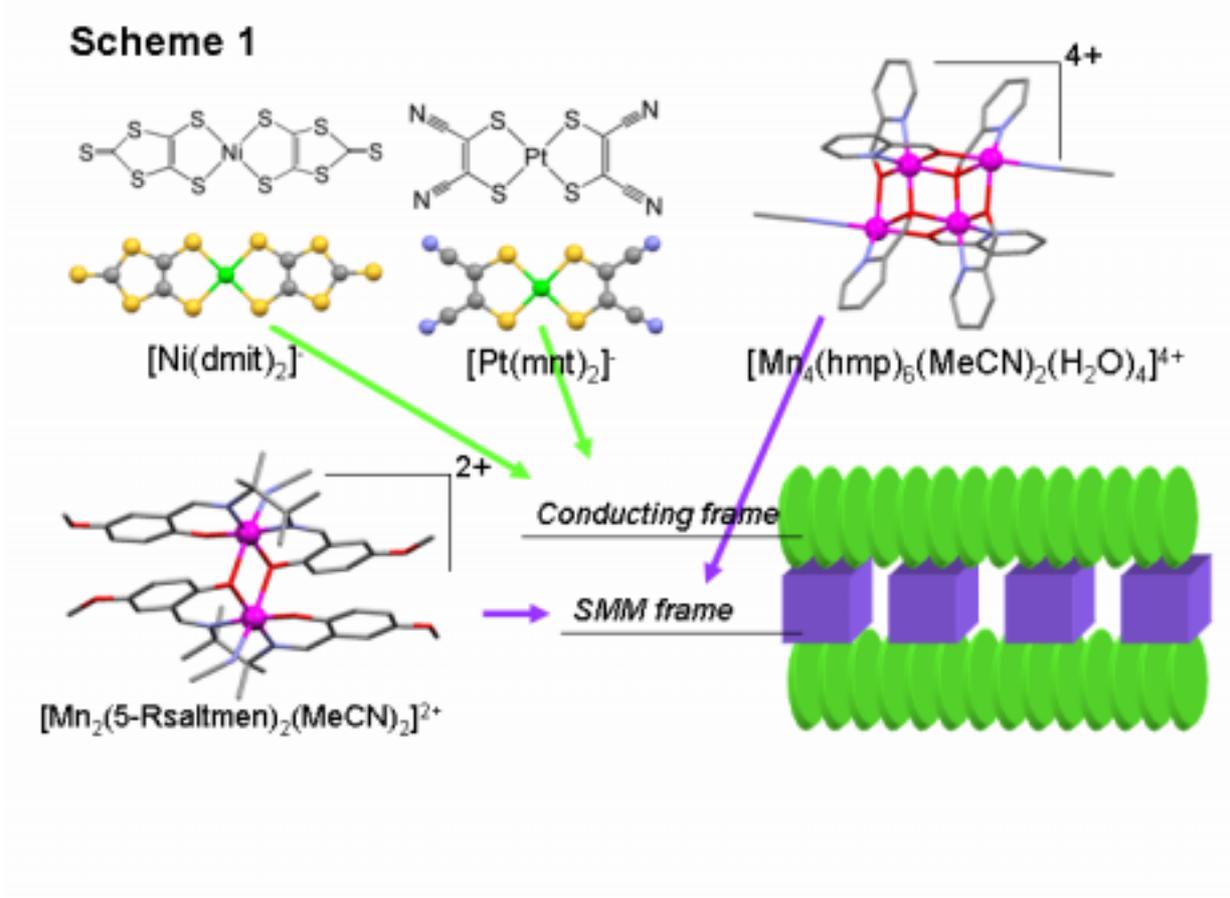
(東北大院理, CREST) 平賀 広貴・宮坂 等・高石 慎也・梶原 孝志・山下 正廣

背景】一つの分子が磁石のようにふるまう単分子磁石(Single-Molecule Magnets; SMMs)が見いだされて以来、分子磁性の研究領域ではその磁化緩和現象や量子特性などの興味深い物性が盛んに研究され、また多くの単分子磁石が合成されてきた¹⁾。研究対象は次第に単分子磁石間への弱い相互作用の導入による物性の変化²⁾や、一次的に拡張した単一次元鎖磁石(Single-Chain Magnets; SCMs)などへ展開し、さらに注目を集めている³⁾。

単分子磁石におけるもう一つの研究展開は、光や電場などの外場への応答や協同的物性発現を目指した複合機能単分子磁石の構築である。特に分子磁性伝導体の研究領域においては、これまでの代表的な報告例(常磁性超伝導体⁴⁾、反強磁性超伝導体⁵⁾、強磁性金属⁶⁾)がすべてバルク磁石と伝導電子についての研究であり、電気伝導性単分子磁石は合成されていなかった。単分子磁石と分子性伝導体の共存化合物では、単分子磁石由来の特異な局在スピンの伝導電子が双方に影響を及ぼしあい、磁化緩和制御や巨大磁気抵抗などの興味深い機能性発現が期待される。

研究戦略】本研究では、上記目的に沿った化合物を得るために、Scheme 1のような戦略で合成を行っている。単分子磁石としてふるまう $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{MeCN})_2]^{4+}$ や $[\text{Mn}_2(5\text{-Rsaltmen})_2]^{2+}$ と部分酸化されたアニオン性伝導体 $[\text{Pt}(\text{mnt})_2]^{x-}$ もしくは $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^{y-}$ を同一溶液中で電解結晶化させることにより、単分子磁石の骨格を保ったまま部分酸化された分子性伝導体カラムを同一分子構造中に含む化合物を得ることができると期待できる。

これまでの結果と課題】これまでに、電解酸化結晶化法を用いて、Mn4核クラスターと部分酸化型 $[\text{Pt}(\text{mnt})_2]^{0.66-}$ のカラムが分離積層型で構築された $\{[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{MeCN})_2]\{[\text{Pt}(\text{mnt})_2]_{0.66}\}_6\}$ (1)の合成に成功し、磁化率、電気伝導性を評価することにより、世界初の電気伝導性単分子磁石 $[S_T = 9, \Delta/k_B = 18.7 \text{ K}, \tau_0 = 3.8 \times 10^{-8} \text{ s}, \sigma = 0.22 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ Activation energy 131 meV]であることを報告した⁷⁾。しかしこの化合物 1 は低温で絶縁化する半導体的挙動を示すため、極低温で磁石として機能するMn4核単分子磁石との間に伝導電子-局在スピン間相互作用は見出せなかった。そこでより高い伝導度(金属)を示す分子性伝導体カラムを組み込んだ単分子磁石や、相互作用の期待できる構造の電気伝導性単分子磁石の構築を目指している。



Ni(dmit)₂ を用いた電気伝導性単分子磁石 Ni(dmit)₂ 系化合物⁸⁾はアクセプター性伝導体のなかでも有望な分子性導体であり、超伝導発現の報告⁸⁾もあることから、高い伝導度が期待できる。本研究においても out-of-plane 型 Mn₂ 核単分子磁石である [Mn₂(5-MeOsaltmen)₂(MeCN)₂]{Ni(dmit)₂}₇·4(MeCN)(2)(Fig.1)の合成に成功した。さらに自然濃縮法により [Ni(dmit)₂] の末端チオール基が Mn に直接配位した [Mn(5-MeOsaltmen){Ni(dmit)₂}]₂(3) (Fig.2)と [Mn(5-Mesaltmen){Ni(dmit)₂}]₂(4)の単結晶が得られた。

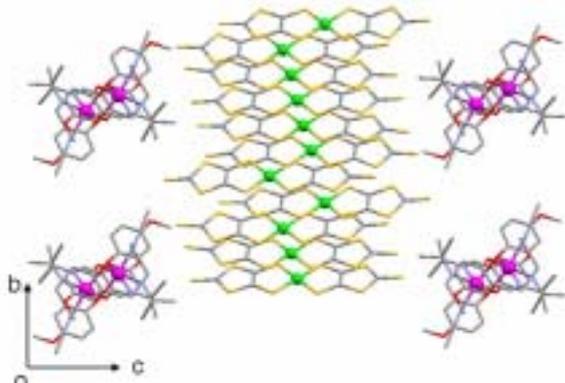


Fig. 1 化合物 2 の packing diagram

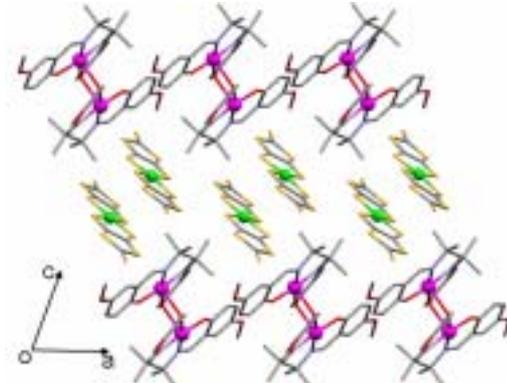


Fig. 2 化合物 3 の packing diagram

結果と考察 化合物 2,3,4 について、単結晶 X 線構造解析により分子構造を決定し、電気伝導度と磁化率測定を行なった。化合物 2 は部分酸化された 7 つの [Ni(dmit)₂]^{10,29)} が ab 面に沿って二次元的に展開した伝導カラムを形成していて、 $\sigma = 2.7 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 、活性化エネルギー 119 meV の半導体であり、1 に比べ伝導度の向上が見られた。T-T プロットは既報の out-of-plane 型 Mn₂ 核単分子磁石⁹⁾と良く一致した(Fig. 3)。伝導電子との相互作用は見られず、 $S_T = 4$ の単分子磁石として振る舞う。化合物 3 と 4 は良く似た結晶構造で、Mn に直接配位した [Ni(dmit)₂] が a 軸方向に沿って伝導カラムを形成し(Fig.2)、どちらも $\sigma = 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 程度の伝導度を示す。

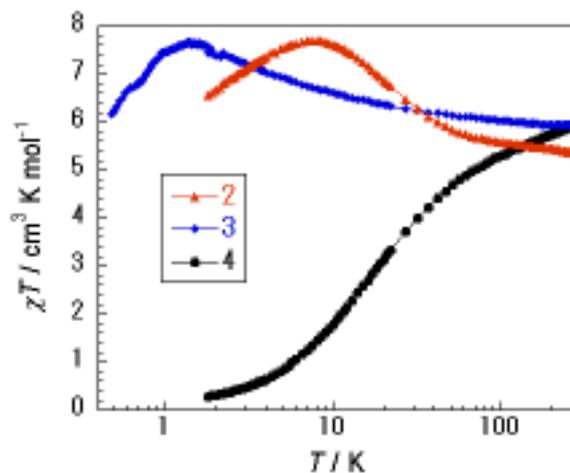


Fig. 3 化合物 2,3,4 の T-T プロット

3 の T-T プロットでは 1.4 K まで T が上昇し、分子間に強磁性的相互作用を考慮しないとこの磁気挙動を説明できない。磁場下交流磁化率測定により、 $\Delta/k_B = 11.42 \text{ K}$, $\tau_0 = 8.2 \times 10^{-7} \text{ s}$ の単分子磁石であるとわかった。対して、4 の T-T プロットでは室温から T が急激に減少し、低温で 0 に近い値をとる。およそ 6 K で反強磁性体に転移しており、Mn-Mn 間と分子間に反強磁性的相互作用が生じていると考えられる。化合物 3 と 4 の構造上のもっとも大きな違いは、3 においては [Ni(dmit)₂] の分子面が Mn(5-MeOsaltmen)の軸位に対してほぼ垂直に配位しているのに対し、4 においてはほぼ平行に配位しているため、[Ni(dmit)₂] 配位子の分子面にせり出した p_z 軌道と Mn³⁺ の d_{z²} 軌道が直行するか重なるかの違いが生じ、磁氣的相互作用が強磁性的か反強磁性的かの違いが現れると考えられる。化合物 3 は [Ni(dmit)₂] が伝導性と磁氣的相互作用の両方を担う役割をしており、単分子磁石に対して伝導電子が相互作用しうる化合物の構築に成功したといえる。

参考文献 1) 総説: (a) Christou, G. *et. al.*, *MRS Bull.*, **2000**, 25, 66. (b) Gatteschi, D. *et. al.* *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, 42, 268-297. 2) Wernsdorfer, W. *et. al.* *Nature*, **2002**, 416, 406. 3) 総説: (a) Miyasaka, H. *et. al.* *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2005**, 78, 1725. (b) Coulon, C. *et. al.* *Struct. Bond.*, **2006**, 122, 163. 4) Kurmoo, M. *et. al.* *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 12209. 5) Ojima, E. *et. al.* *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 5581. 6) (a) Coronado, E. *et. al.* *Nature*, **2000**, 408, 447. (b) Alberola, A. *et. al.* *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 10774. 7) Hiraga, H. *et. al.* *Inorg. Chem.* submitted, 8) 総説: (a) Cassoux, P. *et. al.* *Coord.Chem. Rev.* **1991**, 115, 161, (b) Cassoux, P., *Coord.Chem. Rev.* **1999**, 185-186, 213, (c) Kato, R., *Chem. Rev.* **2004** 104, 5319, 9) Miyasaka, H., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 2801.