

## 1C16 導電性単分子量子磁石の構造と性質

(東北大院理) 加藤 恵一, 久保 和也, 高石 慎也, 宮坂 等, 山下 正廣

【序】磁性と伝導性のハイブリット化合物には、常磁性超伝導体<sup>[1]</sup>、反強磁性超伝導体<sup>[2]</sup>、強磁性金属<sup>[3]</sup>などが合成され、さらには磁場誘起超伝導<sup>[4]</sup>といった分子性化合物が合成されている。最近では分子性化合物でも、 $\pi$ -d 相互作用や局在した有機ラジカルと伝導電子に起因する磁気抵抗効果が観測されるようになり<sup>[5]</sup>、分子の柔軟さや設計性などの特性を活かし成功を収めている。しかしながら伝導性を示す単分子量子磁石 (SMM) 化合物に関しては、世界中で多くの研究者が取り組んできたものの例外なく失敗してきた。ところが 2007 年、当研究室ではカチオン性 SMM とアニオン性分子性導体を静電的に集積化させるという全く新しいアプローチによって、世界初の導電性 SMM ハイブリット化合物の合成に成功した<sup>[6]</sup>。この化合物は 3 K 以下で SMM 挙動を示し室温で半導体的挙動を示すが、SMM 挙動の現れる低温領域では絶縁体となってしまう問題点があった。そこで我々はこの問題点を克服するために、SMM と伝導電子の相関を持たせるための新たな分子設計を行い、単一成分で導電性 SMM ハイブリット化合物の合成を目指した。

【結果と考察】SMM と伝導性の両方の性質を単一成分から引き出すために、ダブルデッカー型 Tb(III)-フタロシアニン錯体( $\text{TbPc}_2$ )に注目した。この分子は中性錯体  $[\text{TbPc}_2]^0$  のみならず、一価のアニオン錯体  $[\text{TbPc}_2]^-$  や一価のカチオン錯体  $[\text{TbPc}_2]^+$  もスピンの凍結が始まる温度が 50 K 付近から現れることが知られている<sup>[7]</sup>。これは酸化還元に伴う構造の剛直性と安定性を意味している。一方、伝導度に注目すると、ダブルデッカー型希土類フタロシアニン錯体  $\text{PrPc}_2$  を臭素で部分酸化すると一次元鎖構造を形成し、電気伝導特性は半導体的挙動を示すことが報告されている<sup>[8]</sup>。今回我々は、 $\text{TbPc}_2$  をハロゲンで部分酸化することで導電性 SMM ハイブリット化合物の合成を行った。電解酸化結晶法で静電的に分子を集積化することで、 $\text{TbPc}_2$  と Cl が交互に一次元鎖を形成することが単結晶 X 線結晶構造解析から明らかとなった (図 1)。

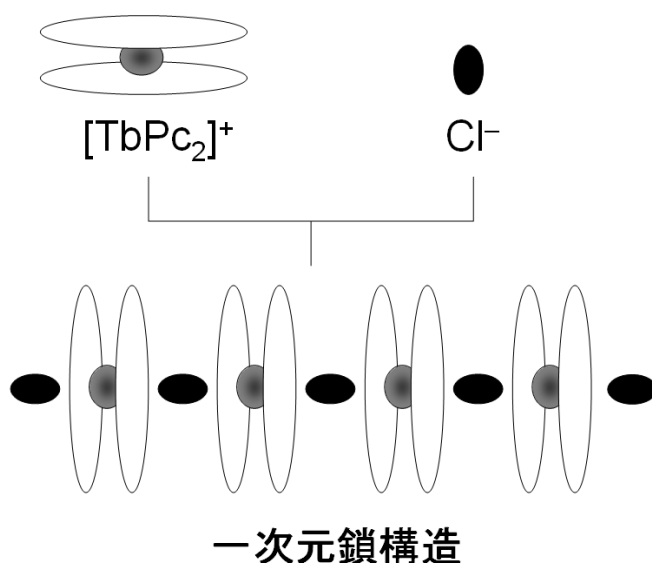


図 1. 電解酸化結晶法を用いた静電的相互作用によるユニット分子の集積化。

交流磁化率の温度変化は明確な周波数依存性を示し、スピン凍結は約 48 K から始まる。また、1.8 K でスピン凍結に伴う明確な磁気ヒステリシスを示した (図 2)。

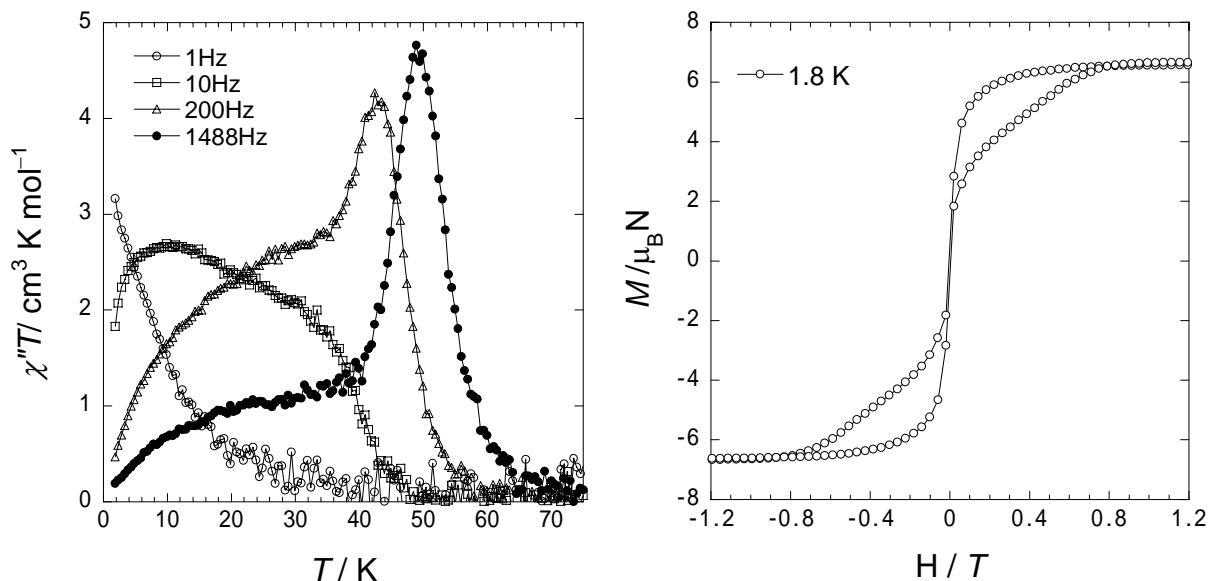


図 2. ac 磁化率測定 (右) と 1.8 K における  $M-H$  曲線 (左)。

更に、4 端子法で電気伝導度を測定したところ 2 K でも約  $0.01 \text{ S cm}^{-1}$  を示すことから、この分子が導電性 SMM 化合物であることが示唆される (図 3)。

当日は、分子構造、磁気、電気伝導特性について詳細に報告する。

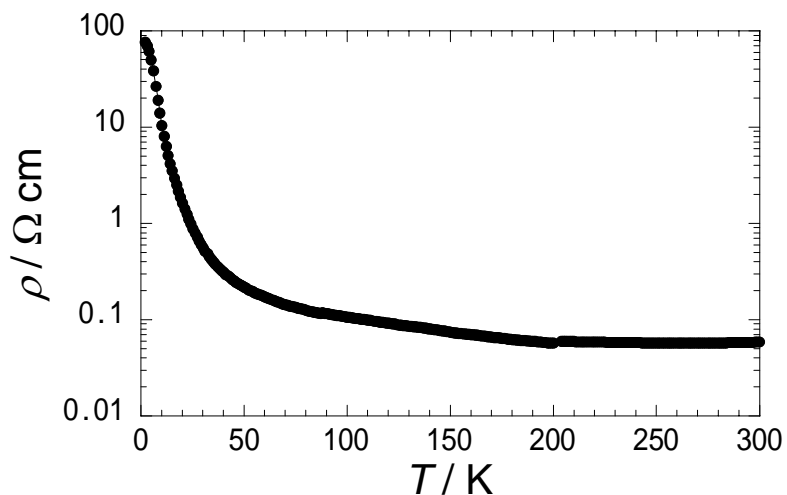


図 3. 電気伝導度測定。

#### 【参考文献】

- [1] M. Kurmoo et al, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12209.
- [2] E. Ojima et al, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5581.
- [3] A. Alberola et al, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10774.
- [4] S. Uji et al, *Nature* **2001**, *410*, 908.
- [5] M. Matsushita et al, *Phys. Rev. B* **2008**, *77*, 195208.
- [6] H. Hiraga et al, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 9661.
- [7] N. Ishikawa et al, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 5498.
- [8] G. Ostendorp et al, *Z. anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 235.