

# 3A15 分子性磁気伝導体：分子内に正電荷を有する6-オキソフェルダジルラジカル類の [Ni(dmit)<sub>2</sub>] 塩の構造・磁性・伝導性

(愛媛大理) 向井和男・水口斉・仙波伸得・小原敬士・東長雄

## (1) 緒言

近年、強磁性と伝導性の両機能を備えた新しい機能性材料の開発に興味を持たれている。例えば、分子性錯体による反強磁性超伝導体<sup>1)</sup>や強磁性金属<sup>2)</sup>の例が報告されているが、その数は大変限られている。我々の研究室ではこれまで安定ラジカルとして知られるフェルダジルラジカル誘導体を数多く合成し、これらのラジカルが強磁性、弱強磁性、反強磁性、スピンプラストレーション、スピンパイエルズ転移などの興味深い磁性を示すことを見出している。一方、M(dmit)<sub>2</sub> (M = Ni, Pd) 錯体が超伝導性やスピンラダーなどの興味ある物性を示すことは良く知られている。そこで本研究においては、上述の磁性と伝導性を併せ持った機能性分子錯体を構築するために、分子内に正電荷中心を有するフェルダジルラジカルカチオン[V<sup>+</sup>]と Ni(dmit)<sub>2</sub> アニオンとの塩を合成し、その磁化率、ESR、伝導性の測定及び結晶構造解析を行ったところ、興味ある結果を得た。<sup>3,4)</sup>

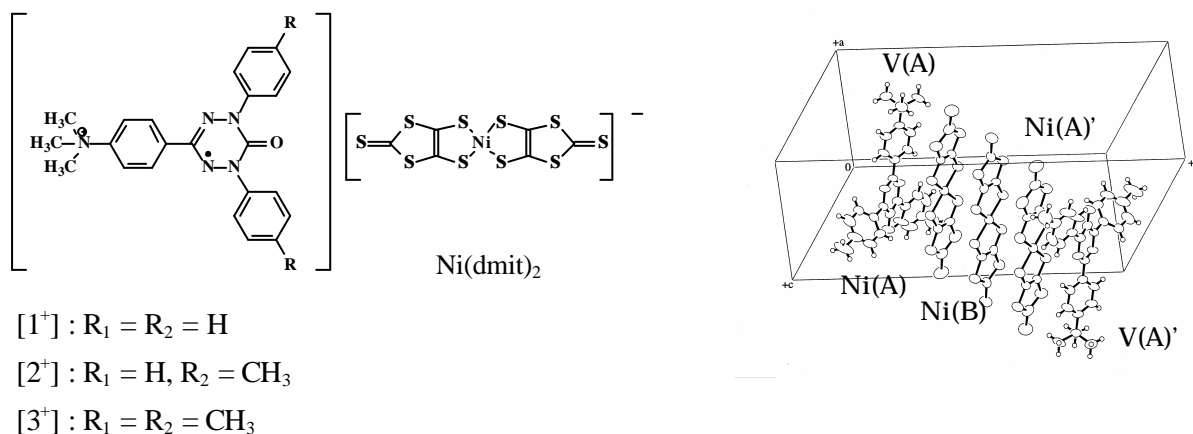
## (2) 合成

フェルダジルラジカルカチオン[V<sup>+</sup>]のヨウ化物塩 ([V<sup>+</sup>]I (V = 1, 2, 3))と (n-Bu)<sub>4</sub>N<sup>+</sup>[Ni(dmit)<sub>2</sub>] を CH<sub>3</sub>CN 中で反応させ、3種の(1:1)塩 ([1<sup>+</sup>][Ni(dmit)<sub>2</sub>] (1)、[2<sup>+</sup>][Ni(dmit)<sub>2</sub>] (2)、[3<sup>+</sup>][Ni(dmit)<sub>2</sub>] (3) (see Scheme 1)) を合成した。また、(1:1)塩(1)-(3)の酸化により、2種の(1:3)塩 ([1<sup>+</sup>][Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>3</sub><sup>-</sup> (4)、[2<sup>+</sup>][Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>3</sub><sup>-</sup> (5))と(2:3)塩 ([3<sup>+</sup>]<sub>2</sub>[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>3</sub><sup>2-</sup> (6)) を得る事に成功した。

## (3) 結果と考察

3種の(1:1)塩(1)-(3)の結晶構造解析を行った結果、結晶中において Ni(dmit)<sub>2</sub> アニオンは何れも Dimer 構造を取っている事が明らかになった。塩(2)においては、[2<sup>+</sup>]と[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>の間の距離が離れているため、両スピン間の相互作用は小さい。従って、塩(2)の磁化率(c<sub>M</sub>)の温度変化は[1]式に示すような二つの系からの寄与の和で説明することが出来る。S-T は Singlet-Triplet 平衡モデルを意味する。[1]式を用いて得た値を Table 1 に示した。

$$C_M = C_{\text{Curie-Weiss}} + C_{\text{S-T}} \quad [1]$$



Scheme 1

Fig. 1 Crystal structure of [3<sup>+</sup>]<sub>2</sub>[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>3</sub><sup>2-</sup> (6)

一方、塩(1)と(3)においては、Ni(dmit)<sub>2</sub> Dimer が2個の[V<sup>+</sup>]イオンによって挟まれた4両体構造を取っている。従って、その磁化率は[2]式の4 Spin 系の Spin Hamiltonian を用いた、Linear tetramer model で説明する事が出来る。

$$H = -2J_1(S_1S_2 + S_3S_4) - 2J_2S_2S_3 \quad (S_1 = S_2 = S_3 = S_4 = 1/2) \quad [2]$$

磁化率の解析によって求めた  $2J_1/k_B$ ,  $2J_2/k_B$  の値は結晶構造解析の結果と対応するものであった。結晶構造は明らかでないが、(1:3)塩(4)と(5)の磁化率も[1]式を用いて説明する事が出来た。得られた  $2J/k_B$  などの値を Table 1 にまとめた。

Fig. 1 に示したように、塩(6)は2分子のフェルダジルカチオン(V(A)、V(A)')の間に3分子の Ni(dmit)<sub>2</sub> アニオン(Ni(A), Ni(B), Ni(A)')が挟まれた構造をしている。従って、この系は2分子のフェルダジルカチオン( $S = 1/2 \times 2$ )と、3分子の Ni(dmit)<sub>2</sub> アニオン( $S = 1/2 \times 2$ )から成る4スピン系と考えられる。事実、実測の  $[3^+]_2[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_3^{2-}$  (6)の磁化率は[2]式の Linear tetramer model ( $S = 1/2 \times 4$ )で説明することが出来た。

また、ESR 測定を行い、 $g$ -value ( $g(T)$ )と線幅( $DH_{PP}$ )の温度変化を求めた。この結果は Table 1 に示した磁化率の解析結果を支持するものであった。

予想されたように3種の(1:1)塩(1)–(3)の伝導度( $s_{RT}$ )は低い値を示している (see Table 1)。一方、(1:3)塩と(2:3)塩は共に半導体的な挙動を示した。以上、(1:3)塩(4), (5)と(2:3)塩(6)が分子性磁気半導体であることが明らかになった。(1:3)塩は比較的高い伝導性を示すことから、今後、加圧下での伝導度測定を行うことを計画している。また、低温での比熱測定も行い、この中から反強磁性秩序を示すものを見出す予定である。

**Table 1.** Conductivity ( $s_{RT}$ ), activation energy ( $E_A$ ),  $c_M T$  value (at 300 K), and magnetism of salts (1) – (6).

	$s_{RT}$	$c_M T$	Magnetism
Salts	S cm <sup>-1</sup>	K emu/mol	
[1 <sup>+</sup> ][Ni(dmit) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup> · 1/2CH <sub>3</sub> CN (1)	$1.9 \times 10^{-7 a,c}$	0.323 (0.391) <sup>e</sup>	Linear tetramer ( $T_{max} \sim 360\text{K}$ , $2J_1/k_B = -600\text{K}$ , $2J_2/k_B = -280\text{K}$ ) + Curie impurity (3.0%)
[2 <sup>+</sup> ][Ni(dmit) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup> (2)	$1.8 \times 10^{-7 a,c}$	0.650	Curie-Weiss( $q = -0.4\text{K}$ ) + S-T ( $2J/k_B = -354\text{K}$ )
[3 <sup>+</sup> ][Ni(dmit) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup> (3)	$4.7 \times 10^{-5 b,d}$	0.540	Linear tetramer ( $2J_1/k_B = -30\text{K}$ , $2J_2/k_B = -580\text{K}$ )
[1 <sup>+</sup> ][Ni(dmit) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> <sup>-</sup> (4)	$1.0 \times 10^{-1 b,d}$ ( $E_A = 0.10 \text{ eV}$ )	0.642	Curie-Weiss( $q = -1.7\text{K}$ ) + S-T ( $2J/k_B = -258\text{K}$ )
[2 <sup>+</sup> ][Ni(dmit) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> <sup>-</sup> (5)	$1.7 \times 10^{-1 b,d}$ ( $E_A = 0.12 \text{ eV}$ )	0.692	Curie-Weiss( $q = -8.0\text{K}$ ) + S-T ( $2J/k_B = -177\text{K}$ )
[3 <sup>+</sup> ] <sub>2</sub> [Ni(dmit) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (6)	$1.5 \times 10^{-5 a,d}$ ( $E_A = 0.13 \text{ eV}$ )	1.50	Linear tetramer ( $2J_1/k_B = -23\text{K}$ , $2J_2/k_B = -89\text{K}$ )

<sup>a</sup>Single crystal. <sup>b</sup>Pressed pellet. <sup>c</sup>Two-probe ac method. <sup>d</sup>Four-probe ac method. <sup>e</sup>The value at 350 K.

## References

- 1) E. Ojima, H. Fujiwara, K. Kato, H. Kobayashi, H. Tanaka, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 5581 (1999).
- 2) E. Coronado, J. R. Galan-Mascaros, C. J. Gomez-Garcia, and V. Laukhin, *Nature*, **408**, 447 (2000).
- 3) K. Mukai, T. Hatanaka, N. Senba, Y. Misaki, N. Azuma, *et al. Inorg. Chem.*, **41**, 5066 (2002).
- 4) K. Mukai, N. Senba, T. Hatanaka, H. Minakuchi, K. Ohara, *et al. Inorg. Chem.*, **43**, 566 (2004).