

軸配位型 Ru フタロシアニンを用いた導電性結晶の作製

(北大院理)

○中津川 達也、高橋 幸裕、稲辺 保

【序】

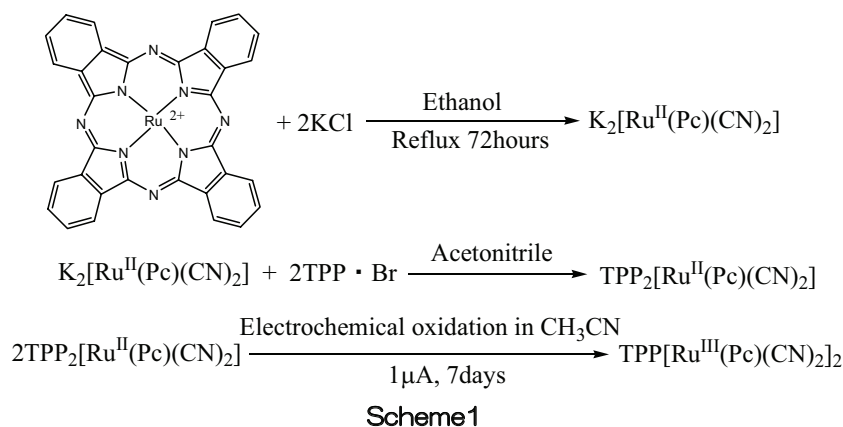
一次元的な積層構造をとる軸配位型金属フタロシアニン($M(Pc)L_2$)の部分酸化塩 TPP[Fe^{III}(Pc)(CN)₂]₂(Fig.1)は巨大な負の磁気抵抗を示す興味深い錯体である。この錯体における磁気抵抗はフタロシアニンの π 伝導電子と Fe の局在磁気モーメントによる $\pi-d$ 相互作用と密接に関わっていると考えられているが、その特異な磁気輸送特性の発現機構については未解決な問題が残されている。

本研究では d 電子構造が Fe と同様の Ru の系に着目した。Ru では Fe より高い d-エネルギー準位をもつため、Pc 環の π 電子系のエネルギー準位とのエネルギー差が小さくなり、 $\pi-d$ 相互作用がより大きくなることが期待される。そこで、本研究では同じ構造をもつ Ru 系の導電体の作製を行い、物性を評価することを目的とした。

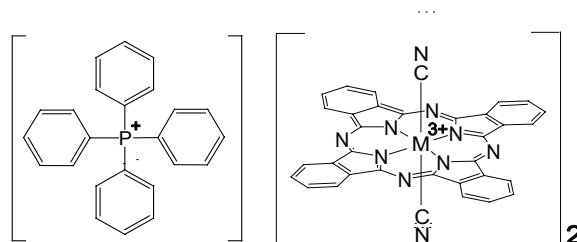
【実験】

Ru 系の部分酸化塩 TPP[Ru^{III}(Pc)(CN)₂]₂は未知物質であるため、Co 系、Fe 系の作製方法^{[1],[2]}を改良することで結晶の作製を試みた。

合成は下記のスキームに従い行った(Scheme1)。平面分子である Ru(Pc)については、既知の合成方法に従い合成した^[3]。合成した K 塩は IR でシアノ基のピークが現れていることで同定を行った。TPP₂[Ru^{II}(Pc)(CN)₂]、TPP[Ru^{III}(Pc)(CN)₂]₂については単結晶 X 線構造解析によって目的物が得られていることを確認した。



電解酸化によって、黒色の単結晶を得ることに成功し、単結晶 X 線構造解析を行い、物性を測定した。

Fig.1 TPP[M^{III}(Pc)(CN)₂]₂ の構造式

【結果・考察】

単結晶 X 線構造解析の結果より、 $\text{TPP}[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_2$ は Fig.2(a),(b) で示される結晶構造をもつことがわかった。Ru と Fe の錯体で結合長などの比較を行ったところ、中心金属を Ru に置換したことによる分子の形状の変化について有意な差は見られなかった。Fig.2(c) で示されるように c 軸方向に $\pi-\pi$ で重なっているため、Fe の場合と同様に c 軸方向への一次元性の伝導性をもつ。また、 $\pi-\pi$ 相互作用の度合いを示す HOMO の重なり積分を計算した値もほぼ一致していた (Ru : 0.0091 , Fe : 0.0089)。

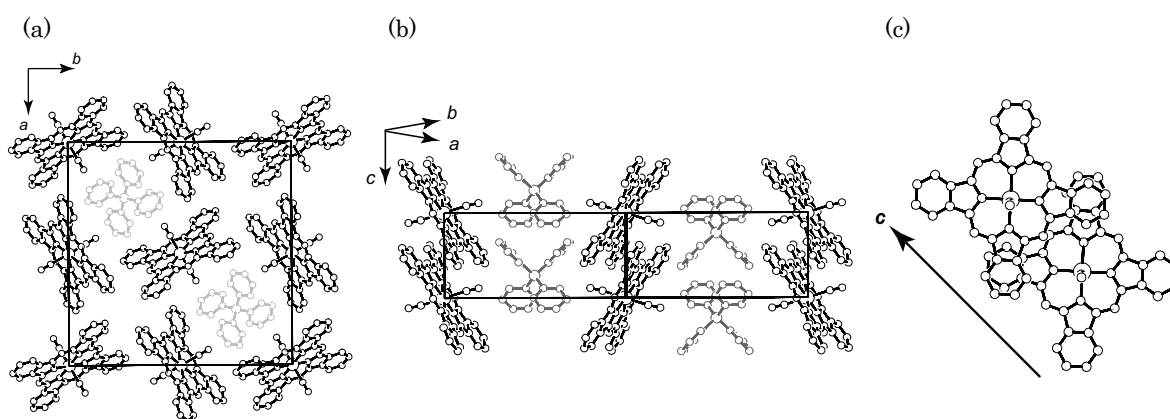


Fig.2 $\text{TPP}[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_2$ の結晶構造

得られた結晶の比抵抗を Co 系、Fe 系の結果とともに Fig.3 に示す。不対電子を持たない Co は Ru, Fe に比べ、室温で 1 桁以上低い。これは、Ru, Fe の不対電子がフタロシアニンの伝導電子と相互作用することにより比抵抗が増加するためと考えられる。低温になるにつれ、Ru の比抵抗は Fe より大きな値を示すため、 $\pi-d$ 相互作用がより大きいことが示唆される。

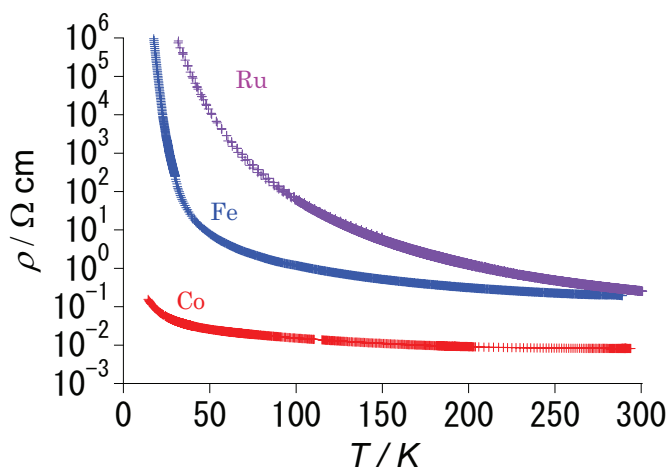


Fig.3 $\text{TPP}[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_2$ の比抵抗の温度変化

当日は得られた結晶の結晶構造、物性についての詳細を報告する予定である。

参考文献

- [1] H. Hasegawa, et al. *J. Mater. Chem.*, 8, 1567 (1998).
- [2] M. Matsuda, et al. *J. Mater. Chem.*, 10, 631 (2000).
- [3] N. Farrell, et al. *Inorg. Chim. Acta.* 28, L144 (1978)