

## 1P031

### フタロシアニン分子構造をもつ二核錯体[Mn(III)(Pc)(CN)]<sub>2</sub>O の合成と物性

(大阪大院理\*, 熊本大院自然\*\*)

○池田 光雄\*, 村川 寛\*, 松田 真生\*\*, 花咲 徳亮\*

### Synthesis and physical properties of the phthalocyanine dinuclear complex [Mn(III)(Pc)(CN)]<sub>2</sub>O

(Osaka Univ.\*, Kumamoto Univ.\*\*)

○Mitsuo Ikeda\*, Hiroshi Murakawa\*, Masaki Matsuda\*\*, and Noriaki Hanasaki\*

【序】フタロシアニン (Pc) は遷移金属をはじめとした様々な元素と安定な錯体を形成することができる、大きな  $\pi$  共役系環状配位子である。我々は金属フタロシアニン (Pc) の中心金属にさらに CN 基などを導入した、軸配位型金属フタロシアニンの導電性結晶について物性測定を中心に研究を行なっている。この系の代表的な導電性結晶に TPP[Fe(Pc)(CN)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (TPP=tetraphenylphosphonium) があり、伝導  $\pi$  電子と中心金属 Fe<sup>III</sup> の 3d 電子スピン ( $S = 1/2$ ) の  $\pi$ -d 相互作用により、巨大負磁気抵抗効果 (Fig. 1) を示すことが知られている[1][2]。この負の磁気抵抗効果は分子内相互作用により発現するため、軸配位子の異なる TPP[Fe(Pc)(L)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> ( $L = \text{Cl}$  and  $\text{Br}$ ) [3] や結晶構造の異なる Fe(Pc)(CN)<sub>2</sub> 分子導電体[4]でも発現することが知られている。

本研究では、中心金属を変えた軸配位型金属フタロシアニンの導電体を作製することで、d 電子スピンの違いが  $\pi$ -d 相互作用へ与える効果について検討し、負の磁気抵抗効果の詳細なメカニズムの解明を目的とした。そこでまず、我々は周期表上で Fe と隣り合う元素である Mn を中心金属とした軸配位型 Mn(Pc) の導電性結晶の作製を試みた。

【実験】市販されている Mn(Pc) と KCN をエタノール中で攪拌しジシアノ化し、さらに TPPBr とカチオン交換した後、アセトニトリルを溶媒にして電解結晶成長を行なった。得られた結晶について、単結晶 X 線構造解析、SEM/EDS 元素分析、磁化および電気抵抗測定を行なった。電気抵抗測定は金線、金ペーストを用いて二端子法にて行なった。

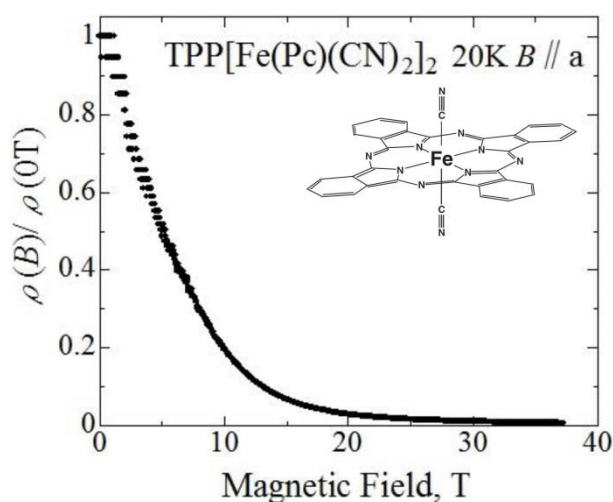


Fig. 1. TPP[Fe(Pc)(CN)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> の巨大負磁気抵抗効果と分子構造

【結果と考察】 TPP 塩を原料に電解酸化により得られた結晶は  $\text{Mn}(\text{Pc})(\text{CN})$  が酸素を介してつながった  $[\text{Mn}(\text{Pc})(\text{CN})]_2\text{O}$  (Fig. 2.(a)) という分子のみでできており、単一分子結晶であることがわかった (Fig. 2.(b))。

室温での電気抵抗率は  $\rho \approx 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$  と少し高いながらも導電性があることから、フタロシアニン分子が酸化された中性ラジカル結晶であると考えられる。電気抵抗率は測定温度領域で熱活性型の振る舞いをし、 $c$  軸方向に垂直な面での電気抵抗から見積もられる活性化エネルギーは  $0.064 \text{ eV}$  であった (Fig. 3)。

また、 $c$  軸に沿った方向の電気抵抗は  $c$  軸に垂直な面の電気抵抗とほとんど同じ挙動を示した。軸配位型金属フタロシアニン分子は伝導  $\pi$  電子と中心金属の  $3d$  電子スピンの間の強い  $\pi$ - $d$  相互作用が期待される系であるが、得られた結晶では  $9 \text{ T}$  までの磁場の印加に対して電気抵抗は数%程度しか変化しなかった。

磁化の温度依存性 (Fig. 4) から  $g = 2$  を仮定した場合には 1 分子当たり  $S \approx 1$  となる。しかし、 $\chi T$  の値は室温まで有限の傾きを持っており、室温付近での  $\chi T$  の値は  $S \approx 1$  を仮定した場合よりも大きな値となることがわかった。

現在、この磁化の振る舞いについてより詳しく調べるために、ESR 測定を行なっている。ESR の予備測定では、室温で  $\pi$  電子に由来すると思われるシャープなシグナルと  $\text{Mn}$  の  $d$  電子に由来すると思われるブロードなシグナルを観測し、さらに液体窒素温度ではシャープなシグナルが弱くなることを観測した。

当日の発表ではこの結晶の合成過程および電解酸化で得られた結晶の物性について報告する予定である。

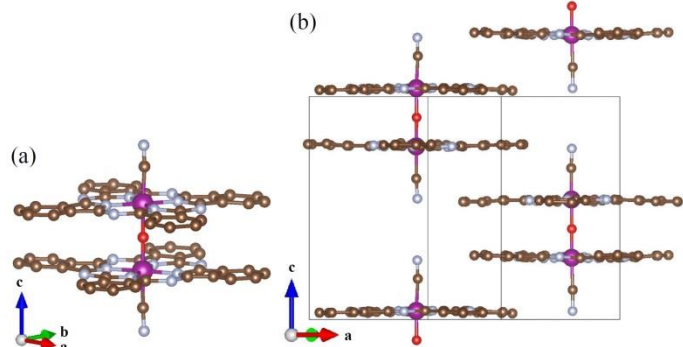


Fig. 2. 得られた結晶の分子構造 (a) と結晶構造 (b)

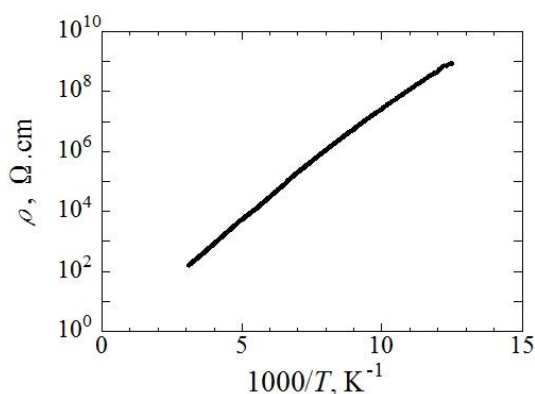


Fig. 3.  $[\text{Mn}(\text{Pc})(\text{CN})]_2\text{O}$  の  $I \perp c$  の電気抵抗率

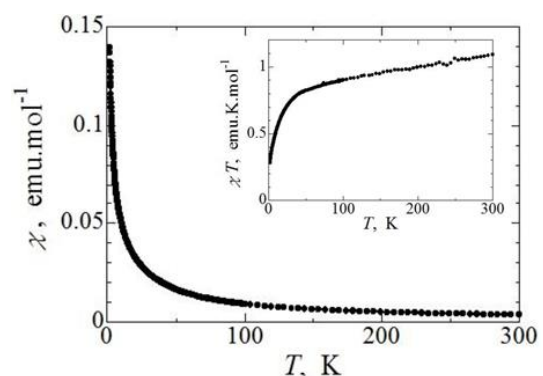


Fig. 4.  $[\text{Mn}(\text{Pc})(\text{CN})]_2\text{O}$  の磁化率  $\chi$  と  $\chi T$  (inset)

## References

- [1] M. Matsuda *et al.*, *J. Mater. Chem.* **10**, 631 (2000).
- [2] N. Hanasaki *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **75**, 033703 (2006).
- [3] D. E. C. Yu *et al.*, *J. Mater. Chem.* **19**, 718 (2009).
- [4] M. Matsuda *et al.*, *J. Phys. Chem. Solids.* **65**, 749 (2004).