

フタロシアニン系伝導体 $[\text{PXX}]_2[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Pc})(\text{CN})_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ の結晶構造と電気物性
 (北大院理¹ 北大創成²) 石川 学¹・内藤 俊雄^{1, 2}・稲辺 保¹

<序>平面金属フタロシアニン ($\text{M}(\text{Pc})$) の中心金属に、軸配位子としてシアノ基を導入することによって得られるジシアノ金属フタロシアニンアニオン ($[\text{M}(\text{Pc})(\text{CN})_2]^-$ 、以下Pcユニット) を、電気化学的に部分酸化することによって、様々な次元性を持った積層構造を得ることができる。また、Pcユニットの積層の形式には、Pcユニットのベンゼン環2枚で重なった Type-A、1枚で重なったType-Bがある。

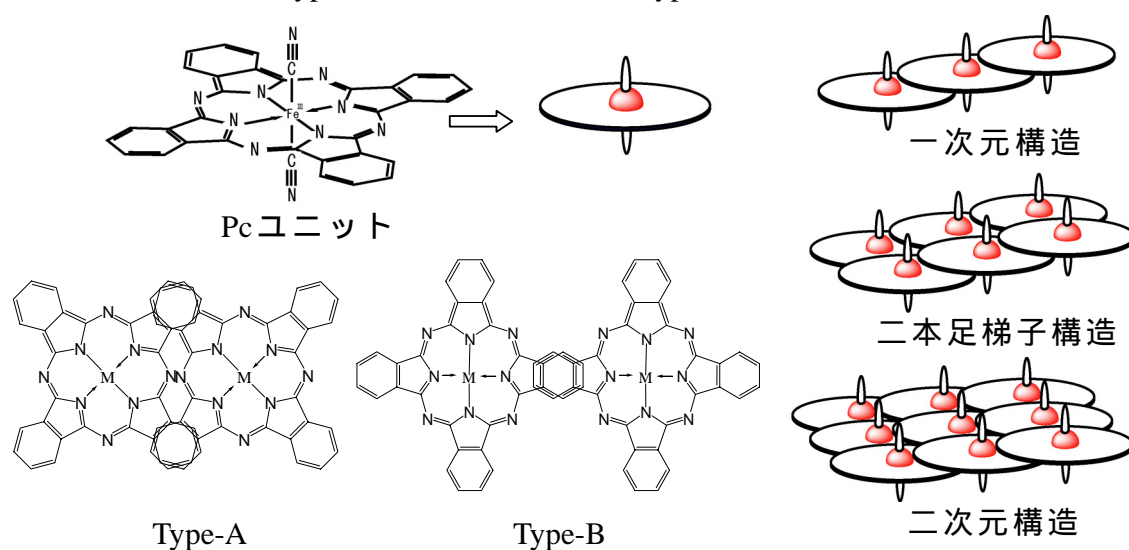
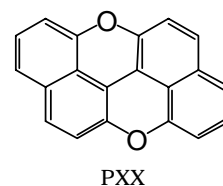


図1．フタロシアニンユニットの分子構造及び積層構造

現在までに、磁性イオンである Fe^{III} のPcユニットで確認されている積層構造には、Type-Aの積層による一次元鎖状構造や、Type-Aで形成される一次元鎖同士が、Type-Bの積層による相互作用を持った二本足梯子形構造がある。これらの一次元的電子構造を持つ系では、低温で強い磁場を印加することにより、抵抗が1桁から2桁減少するという現象、巨大な負の磁気抵抗が確認されている。これは、 Fe^{III} のd軌道に局在したスピント、伝導に寄与する電子との間に相互作用(-d相互作用)が存在しているためだと考えられる。本研究では、Pcユニットによる積層構造の次元性を二次元に拡張する試みを行い、対成分となる *peri-xanthenoxanthene*、(PXX)と共に、電気化学的酸化を行ったところ、表題の化合物が得られた。今回はこの結晶の構造と物性について報告する。

<実験と結果> 得られた結晶についてX線回折実験を行い、結晶構造を解析したところ、図2のような構造が得られた。この構造は非磁性の Co^{III} での構造と同形である。¹⁾ Fe^{III} のPcユニットは、



Type-Bの積層方法により、 a 軸、 c 軸方向に等方的な二次元シート構造を形成している。また、2枚のシート間には Type-A の相互作用があり、double-sheet となっている。PXXはその層構造の間に一次元カラム構造を形成している。 CH_3CN は、結晶溶媒としてPcユニットの層の隙間に収まっている。この CH_3CN はPXXカラムがあるために、結晶から容易に抜けることはない。 Co^{III} の結晶と同様に、PXXカラムの一部に disorder が存在しており、成分の電荷を正確に見積もることはできないが、下に示す比抵抗の値から、PXX、Pcユニット共に部分酸化状態であると考えられる。この結晶の ac 面内の定電流四端子法による比抵抗の測定結果を図3に示す。常圧において、この結晶は室温比抵抗 $\rho_{\text{rt}} = 2 \sim 5 \times 10^{-2} \Omega\text{cm}$ を示し、温度変化は半導体的な挙動を示す。活性化エネルギーは、高温では約0.04eV、低温では約0.08eVであると見積もられた。中心金属が非磁性の Co^{III} である同形結晶も同様の半導体的挙動を示すが、加圧により低温まで金属的な挙動となることが報告されている。¹⁾ 現在 Fe^{III} 結晶の物性の詳細について調べており、結果について当日報告する予定である。

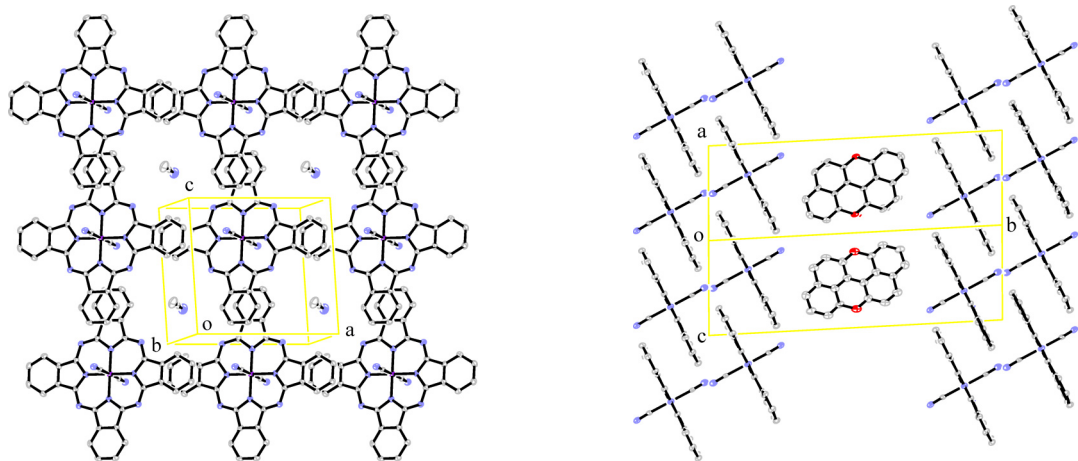


図2 . Pcユニットによる二次元ネットワーク構造（左）および double-sheet 構造（右）

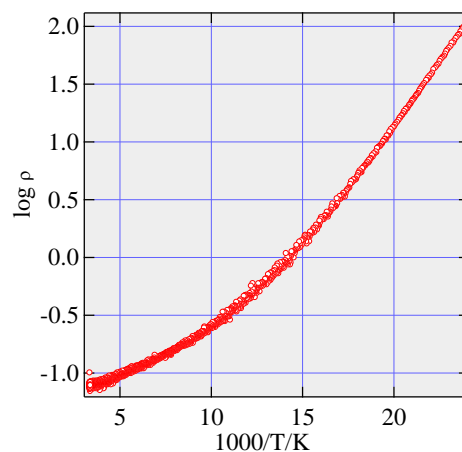


図3 . 比抵抗の温度変化

1) 浅利 他、日本化学会第83春期年会、4J4-34 (2003)