

Square-Lattice Creutz-Taube type Ru 配位高分子の構造

張望¹, 大津博義^{1*}, 和田雄貴¹, 河野正規¹¹東京工業大学 理学院化学系

〒152-8550 東京都目黒区大岡山 2-12-1

Wang ZHANG¹, Hiroyoshi OHTSU¹, Yuki WADA¹, and Masaki KAWANO¹¹Department of Chemistry, School of Science,

Tokyo Institute of Technology,

2-12-1 O-okayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8550, Japan

1 はじめに

金属とピラジンの結合を有する配位型固体 $M(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ ($\text{pyz} = 4,4'$ -pyrazine) はその磁性や伝導性によりスピントロニクス材料などを志向した機能性 2 次元物質として注目を浴びている。特に、第一周期遷移金属 (Cr や V) を有する『 $M(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ 』は、その伝導性、スピン特性から新たなスピントロニクス材料系としての検討が始まっている。^{[1],[2]} 一方で、第二周期遷移金属をもつものは、スピン軌道相互作用が大きく、特異な挙動が期待されるにもかかわらず、これまで合成例がない。これは、第二周期遷移金属と配位子との結合が強く、一度結合したらすぐに 2 次元構造となってしまうため、単結晶化が困難であるためである。一方で、Creutz-Taube イオンに象徴されるように Ru は pyz と多核錯体を形成しやすく、混合原子価状態により電子のホッピングを分子内で可能にする。^[3] このため、『 $\text{Ru}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ 』が形成できれば、新たな機能性材料となる可能性がある。そこで、筆者らは『 $\text{Ru}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ 』の合成を行い、その半導体特性を明らかにするとともに、その構造を XAFS, XRD により明らかにしたので報告する。特に XAFS に関しては KEK のビームライン (NW10A, BL12C) で測定を行った。

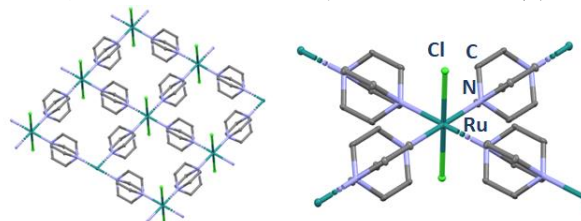
2 合成および実験

$\text{Ru}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ は種々の Ru 原料 (RuCl_3 , $\text{Ru}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2$, $\text{Ru}(\text{pyz})_4\text{Cl}_2$, $\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_6\text{ZnCl}_4$, $\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{Cl}_2$ とピラジンを種々の溶媒条件で加熱することで合成した。この中で、 $\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_6$ を原料とし、無溶媒 200°C で加熱した際、偶然にも一度だけ単結晶が得られた。その他の場合は PXRD 測定からアモルファス a-『 $\text{Ru}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ 』もしくは粉末結晶体であった。単結晶については SXRD により構造解析を行った。他の固体、特にアモルファス相 a-『 $\text{Ru}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ 』について、XAFS 測定を行い、配位圏周りの構造を確認した。また、それぞれの固体について伝導度測定を行い、その半導体特性 (I-V 特性とその温度変化) を検討した。

3 結果と考察

偶然得られた単結晶について構造解析を行ったところ、 $\text{Ru}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ が得られていることが分かった (図 1)。2 次元構造をしており、他の金属の場合と同様 Ru とピラジンで square-lattice 構造をとっていた。

さらに、アモルファスとして得られた a-『 $\text{Ru}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ 』の NW-10A での Ru K 端の XAFS 測定から得られた EXAFS 解析結果から、Ru 周りの配位構造は結晶の場合と同様であることが分かった。このことと、Pair Distribution Function (PDF) 解析の結果から、a-『 $\text{Ru}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ 』では部分構造として単結晶と同様の構造が保たれていることが分かった。さらに、伝導度を測定したところ、 10^{-7}Scm^{-1} 程度と高い値が得られ温度特性から半導体特性を示すことが分かった。Os で同様の合成をして得られたものは 3 桁大きな伝導度が得られたことから、d 軌道の広がり伝導度に強い影響を及ぼしていることが理解できる。Os についても L 吸収端 XAFS 測定からその構造が Ru のものと同様であることを確認した。

図 1 : 『 $\text{Ru}(\text{pyz})_2\text{Cl}_2$ 』の構造

4 まとめ

Ru や Os においてもピラジン架橋型 2 次元構造を合成でき、それが高い伝導度を示すことを確認した。今後は配位子のチューニングによりスピントロニクス材料への応用が期待される。

参考文献

- [1] K. S. Pederson et al., *Nature Chem.* **10**, 1056 (2018).
- [2] P. Perlepe et al., *Nature Commun.* **13**, 5766 (2022).
- [3] C. Creutz, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 3988 (1969).

成果

1. 錯体化学第 71 回討論会, 口頭発表, 2B-08

* ohtsu@chem.titech.ac.jp