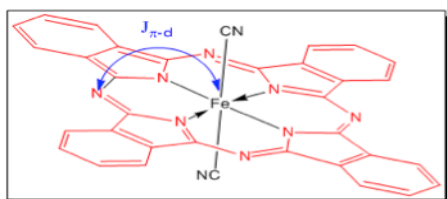


ポルフィリン錯体を用いた新規分子性導電体

(熊本大院自然*, 東大物性研**) ○大石寛子*, 松田真生*, 山浦淳一**

今日までに低分子化合物を構成成分とする高伝導性分子結晶、いわゆる分子性導電体が数多く報告されているが、その構成成分の中でもジシアノ金属フタロシアニン ($M^{III}(Pc)(CN)_2$) は多様な結晶構造と電気・磁気物性を与える優れた分子といえる。

Figure 1. Structure of $Fe^{III}(Pc)(CN)_2$.

Axial 位に存在するシアノ基のため、フタロシアニンはずれた積層構造をとり、多様な次元の電子系を与え得る。一方、中心金属に Fe^{III} ($S=1/2$) を導入すれば、結晶構造に依らず磁性を担う d スピンと伝導を担う π 電子間の π -d 相互作用を引き起こすことができ、それに起因する巨大な負の磁気抵抗効果を発現させることが可能となる。¹⁾

本研究では、フタロシアニン類似体であるテトラベンゾポルフィリン (TBP) の合成を行い、それを利用した新規分子性導電体の構築を目的とした。TBP の分子構造はフタロシアニンとほとんど変わらないが、その化学的性質は大きく異なる。例えば、酸化電位はフタロシアニンに比べて著しく減少しており、フタロシアニンの場合とは異なる対成分によって導電体を作製できる可能性がある。フタロシアニンを用いた場合と同形の結晶が得られた場合でも、HOMO の分布のわずかな違いから導電性が大きく変化するかもしれない。現在は磁気応答性を期待できる $FeTBP$ を用いた導電体の構築に取り組んでおり、 $TPP[Fe(TBP)(CN)_2]_2$ を作製することで、巨大負磁気抵抗効果を発現する $TPP[Fe(Pc)(CN)_2]_2$ との比較から配位子場強度の違いによる伝導性の磁気応答への影響も確認したい。そこで今回、試料作製がより容易であることが期待される、 $CoTBP$ を用いた導電体の構築を試みた。

文献 2), 3) を参考に、 $CoTBP$ の合成を行い、電気分解を用いた二つの方法で導電性結晶を作成した。一つ目の方法は、電気分解によってシアノ基の導入と同時に TBP 上の π 電子を引き抜いて導電体とするワンポットの方法で、文献 4) を参考に行ったところ両端の細くなった黒色の針状の結晶が得られた。二つ目の方法は、シアノ基の導入を行った後、電気分解を行うことで導電体とするマルチステップの方法で、一つ目の方法と同様に針状結晶が得られた。

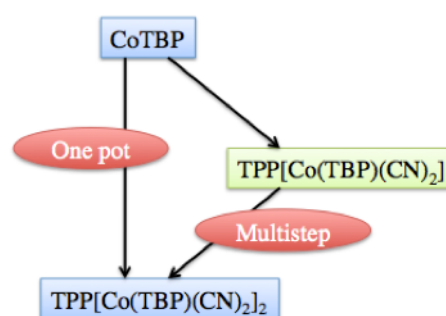


Figure 2. Electrolysis methods.

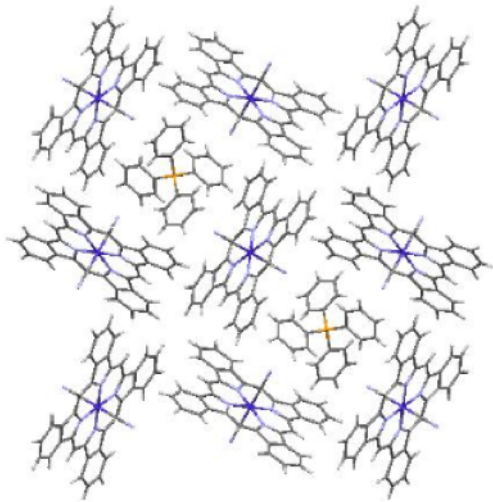


Figure 3. Crystal structure of TPP[Co(TBP)(CN)₂]₂

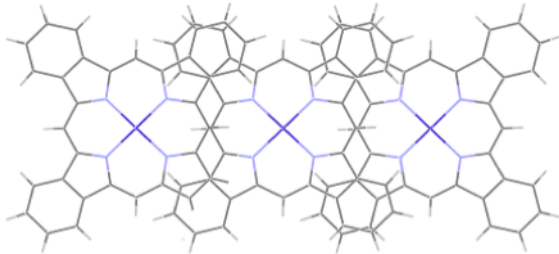


Figure 4. Molecular arrangement of Co(TBP)(CN)₂ in TPP[Co(TBP)(CN)₂]₂

Figure 3 はワンポットで得られた結晶の X 線構造解析の結果を c 軸方向から見たものである。分子の組成は TPP[Co(TBP)(CN)₂]₂ で、フタロシアニンを用いて得られる TPP[Co(Pc)(CN)₂]₂ と同形であった。しかし、Figure 4 に示した TBP の分子配列は、フタロシアニンの場合とわずかに異なっている。実際に、重なり積分を拡張 Hückel 計算したところ、フタロシアニンに比べて 12 %程度小さくなっていることが分かった。

当日は、電気抵抗の結果とともに詳細を報告する。

【参考文献】

- 1) T. Inabe et al., *Chem. Rev.*, 104, 5503 (2004)
- 2) L. Edwards et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 98, 7638 (1976).
- 3) K. Liou et al., *Inorg. Chem.*, 31, 4517 (1992).
- 4) D. E. C. Yu et al., *Chem. Lett.*, 35, 602 (2006).