

## フタロシアニンを利用した新規分子性強誘電体の構築

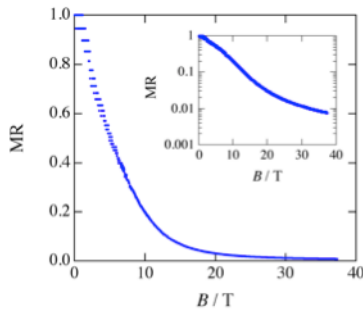
(熊本大院・自然<sup>1</sup>, 大阪大院・理<sup>2</sup>, 岡山大院・理<sup>3</sup>)○大石 寛子<sup>1</sup>, 松田 真生<sup>1</sup>, 花咲 徳亮<sup>2</sup>, 野上 由夫<sup>3</sup>

図1. 巨大負磁気抵抗効果

金属フタロシアニンの axial 位に配位子を導入した金属フタロシアニン錯体は、ずれた積層構造をとり多様な次元の電子系を与え得る。さらに、中心金属に  $\text{Fe}^{\text{III}}$  ( $S=1/2$ ) を導入することで、結晶構造に依らず磁性を担う d スピンと伝導を担う  $\pi$  電子間の  $\pi-d$  相互作用を引き起こすことができ、これまでにフタロシアニンの鉄錯体に軸配位子が導入された  $\text{Fe}(\text{Pc})\text{L}_2$  分子ユニットからなる電荷移動錯体で、巨大負磁気抵抗効果の発現に成功している。大きな分子内  $\pi-d$  相互作用と高対称性配位子場による縮退 d 軌道に加え、磁性イオンである鉄を導入した分子性導電体においては電荷不均化状態がより顕著に現れることから、巨大負磁気抵抗の発現には一次元電子系を構築するフタロシアニン  $\pi$  電子の電荷不均化状態が深く関与していることが近年の実験・理論研究の両面から指摘されている。

本研究では、電荷不均化する  $\pi$  電子と縮退 d 軌道の電子が強く相互作用しているフタロシアニン系について、分子間の二量化を誘起するような分子デザインを施すことにより電荷不均化した分子間に電気双極子モーメントを発生させることで強誘電体を構築し、磁場の印加による電荷不均化の融解を利用して磁場応答強誘電体を構築することを目的としている。具体的には先に述べたように分子内での大きな  $\pi-d$  相互作用の確認されている鉄フタロシアニン系に、二量化を促進させる分子設計を施した分子性強誘電体の作製に取り組んでいる。

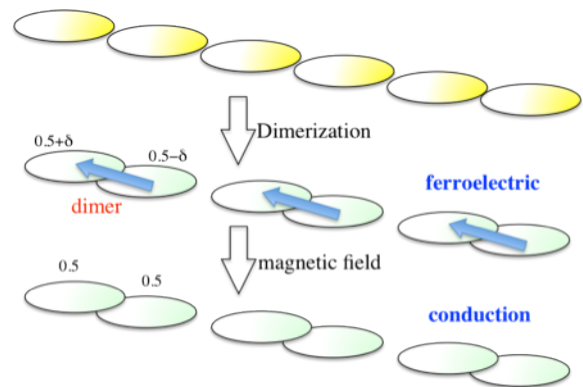


図2. 磁場応答強誘電体構築のメカニズム

強誘電体構築は2つのアプローチで行っており、1つは鉄フタロシアニンの上下に異なる軸配位子を用いることで分子間相互作用の違いから二量化を引き起こすものである。現在のところ上下の配位子にシアノ基とブロモ基を導入した  $\text{Fe}(\text{Pc})(\text{CN})\text{Br}$  を合成している。文献2) の  $\text{Co}(\text{Pc})$  錯体で報告されているシアノ架橋物を經由した上下の軸配位子が異なる分子の合成法を参考に、

Fe(Pc)(CN)(Pyridine)を合成し、それを電気分解して結晶作製を行った。対のカチオンとしてテトラフェニルホスホニウムを用い、針状とブロック状の2種類の結晶作製に成功しており、その合成法の確立と他のカチオンを用いた結晶作製、物性測定を進めている。

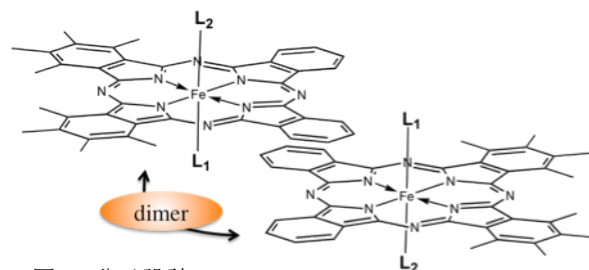


図 3. 分子設計

一方で、フタロシアニン環に官能基を付加することで非対称分子を合成し、同じく分子間相互作用の違いから二量化を引き起こすことも試みている。現在は文献3)のサブフタロシアニンの合成法を参考に、図4に示すような合成スキームでオクタフルオロサブフタロシアニンを經由してフタロシアニン環の外側4つのベンゼン環の内2つの環にフッ素を導入した  $Zn(F_8\text{-Pc})(CN)_2$  分子の合成を進めている。今後はデメタリゼーション、Feの導入を行い誘電体結晶の作製を目指す予定である。

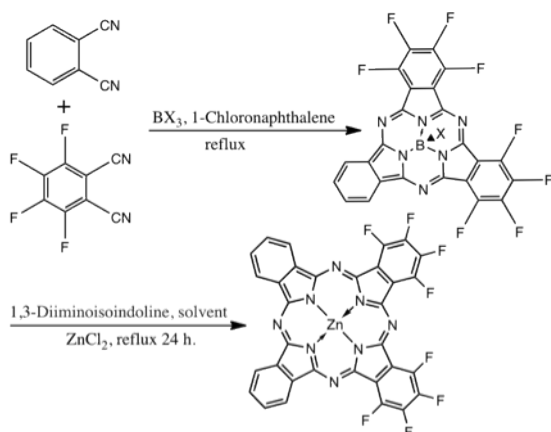


図 4.  $Zn(F_8\text{-Pc})$  合成スキーム

いずれの分子修飾も  $\pi$  電子系の HOMO への影響は少なく、高対称配位子場（縮退 d 軌道）、強い  $\pi$ -d 相互作用、電荷不均化といったフタロシアニン系での特徴は維持されると考えている。

当日はこれらの合成法、物性についての報告を行う。

## 参考文献

- 1) 松田 真生 等, 固体物理, vol. 42, No. 2, 123 (2007).
- 2) M. Hanack and A. Hirsch, *Synthetic Metals*, 29 (1989) F9-F14.
- 3) A. Weitemeyer, H. Kliesch, and D. Wöhrle, *J. Org. Chem.* 1995, 60, 4900-4904.