

非対称な軸配位子をもった鉄フタロシアニンの構造と物性

(熊本大院自然¹, 大阪大院理², 岡山大院理³)濱田 佑美¹, 大石 寛子¹, 松田 真生¹, 花咲 徳亮², 野上 由夫³

Structure and electrical properties of iron phthalocyanines with asymmetric axial ligands

(Kumamoto Univ. ¹, Osaka Univ. ², Okayama Univ. ³)Yumi Hamada¹, Hiroko Oishi¹, Masaki Matsuda¹, Noriaki Hanasaki², Yoshio Nogami³

【序】

金属フタロシアニン ($M(\text{Pc})$) に軸配位を施した $M(\text{Pc})\text{L}_2$ を用いた分子性導電体について、その基底状態は電荷不均化状態にあることが報告されている¹。本研究では $\text{Fe}(\text{Pc})\text{L}_2$ に着目した。この錯体から得られる分子性導電体では、その Pc ユニットが slipped stack する一方で、中心金属 Fe^{III} による d スピン ($S=1/2$) と Pc 環の伝導性を担う π 電子との間には結晶構造によらない強い π -d 相互作用が存在する。軸配位子 L については Br, Cl, CN のいずれの場合でも巨大な負の磁気抵抗が観測されている²。

この負の磁気抵抗効果には、磁場による電荷不均化の融解が関与していることが示唆されており、本研究では軸配位子を L, L', つまり Pc 平面の上下に対して非対称となるように分子設計をすることで Pc ユニット間に二量化を誘起し、電荷不均化による電気双極子モーメントの誘起と磁場によるその制御を目指している。なお、この系での電荷不均化には、強い π -d 相互作用と高対称性配位子場による縮退 d 軌道が強く関わっていると考えられるが、今回施した分子修飾によってもこれらの主な特徴は保持されると考えている。

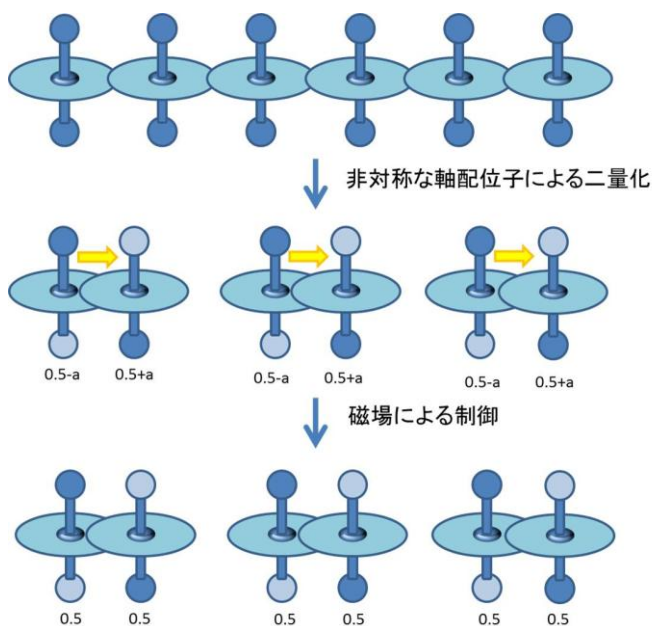


図1. 分子設計による新たな機能性の誘起

現時点で X 線構造解析の結果から $\text{Fe}(\text{Pc})(\text{CN})\text{Cl}$ と $\text{Fe}(\text{Pc})\text{ClBr}$ の非対称性ユニットの作製までは確認されている。したがってこれらの良質な単結晶を作製することでその比抵抗測定、及び誘電測定を目指した。

【実験】

$\text{Fe}(\text{Pc})$ への非対称な軸配位子の導入のため、(1)CN 架橋した高分子 $[\text{PcFeCN}]_n$ をピリジン (Py) で切断して得られる上下に CN と Py 配位子の入った錯体を合成し³、その電気分解によるピリジ

ン配位子とハロゲン配位子の交換及びπ電子系の酸化で得られる錯体の単結晶化、(2) 5 配位 Fe(Pc)Cl 錯体の電気分解による異種軸配位子の導入及びπ電子系の酸化で得られる錯体の単結晶化を温度・電流値・濃度条件を変えつつ行った。電気分解での対となるカチオンとしてテトラフェニルホスホニウムクロライド、及びテトラフェニルホスホニウムブロマイドをそれぞれ用いた。いずれからも良質な単結晶試料が得られつつあり、電気抵抗測定と誘電測定を予定している。当日はそれらの結果についても報告する。

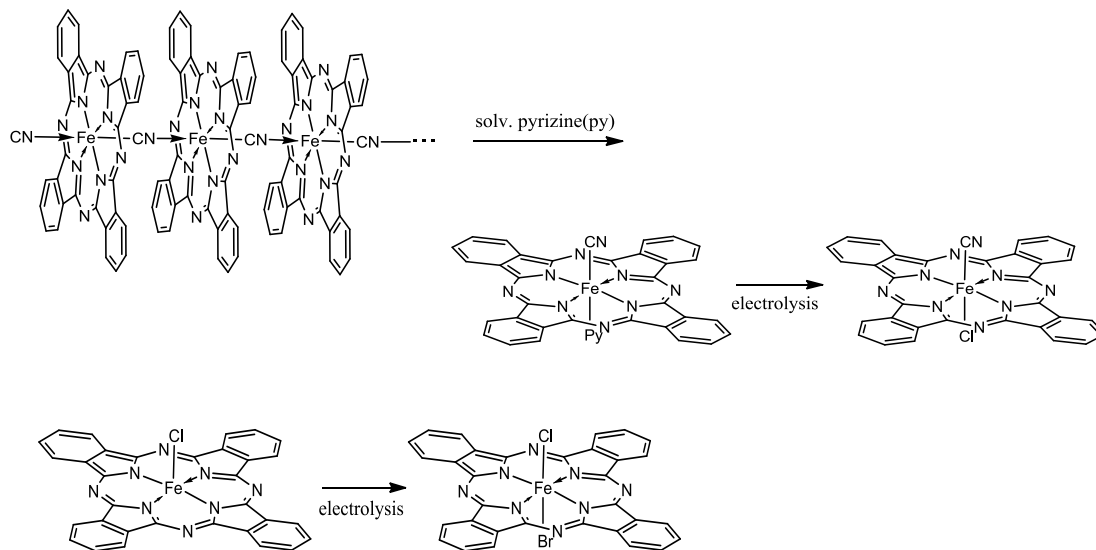


図 2. 分子性導電体の作製(1),(2)

【参考文献】

- 1) T. Inabe, H. Tajima, *Chem. Rev.*, **2004**, 104, 5503.
- 2) D. E. C. Yu, M. Matsuda, H. Tajima, T. Inabe, *Dalton Trans.*, **2011**, 40, 2283.
- 3) M. Hanack and C. Hedtmann-rein, A. Datz, U. Keppeler, X. Munz, *Synth. Met.*, **1987**, 19, 787.
- 4) J. Metz, M. Hanack, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, 105, 828.