

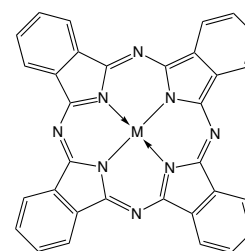
フタロシアニン系大環状配位子を用いた分子性導電体  
(熊本大院自然) 松田 真生, 濱田 佑美, 大石 寛子, 吉元 隆介

Molecular conductors composed of phthalocyanine-like macrocyclic ligands  
(Kumamoto Univ.) Masaki Matsuda, Yumi Hamada, Hiroko Oishi, Ryusuke Yoshimoto

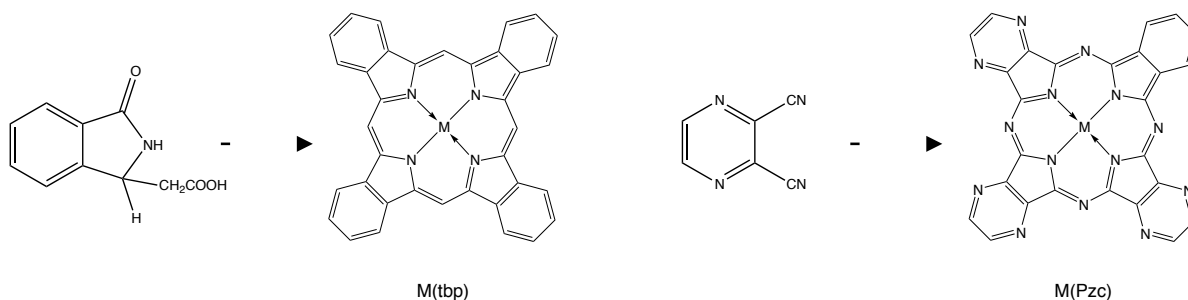
軸配位子を持つ鉄フタロシアニン (Fe(Pc)) を構成成分とする分子性導電体においては巨大な負の磁気抵抗効果の発現など、分子間 $\pi$ - $\pi$ 相互作用および分子内 $\pi$ -d相互作用が電気・磁気物性の発現に重要な役割を演じる。その基底状態は電荷不均化していることが実験・理論の両面から指摘されており、我々は最近、軸配位鉄フタロシアニン系への非対称性の導入から二量化を誘起し、電荷不均化に由来した誘電性の発現を目指している。

異種軸配位子の導入については、すでにCNとClおよびBrとClをもつ鉄フタロシアニンユニットの合成に成功しており、いずれもジシアノ、ジクロロ、ジブromo体と比べて電気特性の変化が見いだされている<sup>1)</sup>。そこで本研究では、環状配位子への分子修飾が及ぼす分子間相互作用の変調に注目し、Pcとほぼ形状の変わらないテトラベンゾポルフィリン (tbp)、テトラピラジノポルフィラジン (Pzc) を用いた分子性導電体の作製を行い、分子間相互作用の変化がおよぼす電気物性への影響の検証を試みた。tbpはPcのメソ位 (4つのピロール環を架橋する部位) の窒素がメチン基に変わったもの、PzcはPcの外周ベンゼン環がピラジンに変わったものであり、いずれもPc系と同形の分子配列をとり得ることが期待される。

tbpの合成は、Edwards等の報告を参考にisoindoline-3-acetic acidから行い<sup>2)</sup>、Pzcの合成はジシアノピラジンを適当な溶媒中で還流することで行った。



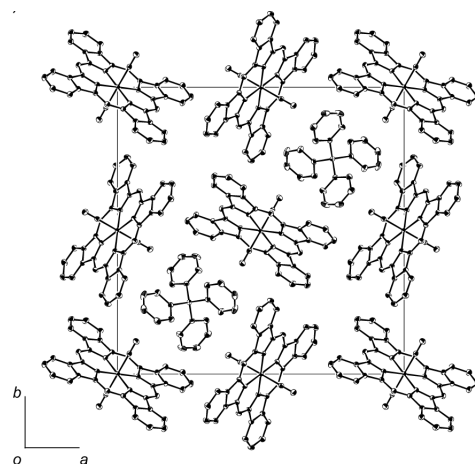
M(Pc)



環状配位子の合成スキーム

中心金属をCo、軸配位子をCN基として導電体作製を行ったところ、Co(tbp)(CN)<sub>2</sub>ユニットからテトラフェニルホスホニウム (TPP) を対カチオンとする導電性結晶TPP[Co(tbp)(CN)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>を得た<sup>3)</sup>。

結晶構造解析から、TPP[Co(tbp)(CN)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>は期待通りTPP[Co(Pc)(CN)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>と同形構造であることが分かり、分子間相互作用の大きさを比較検討するのに都合の良い結果であった。いずれもc軸方向に一次元regular stackを形成しているが、tbpユニットの重なり積分はPcユニットの重なり積分に比べて12%減少している。分子間相互作用に注目すると、Pcユニットの軸CN基は、隣接ユニットのメソ位のN原子と反発した結果∠Co-C-Nが174.6°と折れ曲がり確認されるのに対し、tbpユニットの軸CN基は、隣接ユニットのメソ位のメチン基とvan der Waals半径以下での接触が認められ、∠Co-C-Nが178.2°とより直線に近づいている。



TPP[Co(tbp)(CN)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>の結晶構造

分子間相互作用の違いを反映するように、TPP[Co(tbp)(CN)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>の比抵抗は室温で $7.8 \times 10^{-2} \Omega\text{cm}$ であり、Pc系よりもおよそ1桁高い値となった。また、温度変化から見積もられる活性化エネルギーも18 meVでPc系の10 meVより高い。

これらから、フタロシアニン系大環状配位子へのわずかな分子修飾は、軸配位子と隣接環状配位子間の分子間相互作用に大きな影響を及ぼし、同形構造においても電気特性に変調を与えることが明確に示された。Pzcを用いた導電体の結晶作製には至っていないが、メソ位に加え外周ピラジン環に存在する窒素原子は軸CN基に対して強い反発を与えることが予想される。

以上のから、軸配位鉄フタロシアニン系への非対称性の導入による誘電性発現を目指す上で、環状配位子への分子修飾が有効な手段となり得ることが明らかになった。

#### 【参考文献】

- 1) 大石 寛子 等 分子科学討論会2011札幌  
松田 真生 等 日本化学会第92春季年会
- 2) L. Edwards et al, *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, 98, 7638.
- 3) M. Matsuda et al, *Chem. Lett.*, **2011**, 40, 1257.