

## ジシアノ鉄(III)テトラベンゾポルフィリンからなる分子性導電体の作製

(熊本大院自然\*, 大阪大院理\*\*, 東北大多元研\*\*\*)

○西美樹\*, 松田真生\*, 池田光雄\*\*, 花咲徳亮\*\*, 星野哲久\*\*\*, 芥川智行\*\*\*

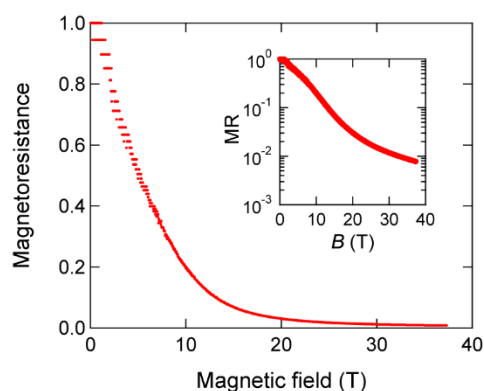
## Fabrication of a molecular conductor composed of dicyano iron(III) tetrabenzoporphyrin

(Kumamoto Univ.\*, Osaka Univ.\*\*\*, Tohoku Univ.\*\*\*)

○Miki Nishi\*, Masaki Matsuda\*, Mitsuo Ikeda\*\*, Noriaki Hanasaki\*\*, Norihisa Hoshino\*\*\*, and Tomoyuki Akutagawa\*\*\*

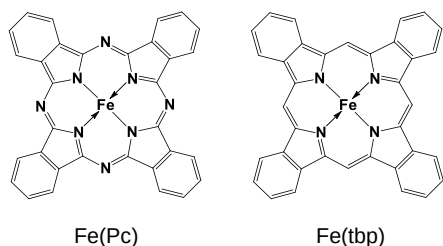
【緒言】フタロシアニン (Pc) は大きな $\pi$ 共役系をもつ環状配位子であり様々な金属と錯体を形成することができる。熱的・化学的に安定であり、可視光領域に強い吸収帯をもつことが知られている。この平面構造を有するフタロシアニンに伝導性を持たせつつ、中心に 3d 磁性金属イオンを導入することで結晶構造によらない $\pi$ -d 相互作用を引き起こすことが可能となる。B. M. Hoffman らによって  $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Pc})$  を用いた分子性導電体<sup>1)</sup>が作製されているが、これはカラム状に

積層した 1 次元の分子配列をもつため、d-d 間の相互作用が支配的となってしまう。一方で、金属フタロシアニンの axial 位に配位子を導入すれば Pc 錯体はずれた積層構造をとることになり、d-d 間の相互作用は必然的に弱まる。これまでに、中心金属に  $\text{Fe}^{3+}$  ( $S=1/2$ )、その axial 位に CN 基を導入した  $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Pc})(\text{CN})_2$  分子ユニットからなる導電体において、結晶構造によらない強い $\pi$ -d 相互作用とそれに起因する単一分子では世界最大となる巨大負磁気抵抗効果の発現 (Fig. 1) を報告している<sup>2)</sup>。この巨大磁気抵抗効果の発現には大きな分子内 $\pi$ -d 相互作用が関与していることは明らかであるが、磁性イオンである鉄の導入が電荷不均化状態をより強め、それが磁場により融解することも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示唆されている。さら

Fig. 1 TPP[Fe(Pc)(CN)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> の巨大負磁気抵抗効果

に、 $\text{Fe}(\text{Pc})$  の axial 位の CN 基を Br 基、Cl 基に置換することで巨大負磁気抵抗効果が変調されることが報告されている<sup>3)</sup>。

本研究では、環状配位子を tbp (テトラベンゾポルフィリン) とし (Fig. 2)、分子内 $\pi$ -d 相互作用及び分子間相互作用の変調がもたらす新奇物性の発現を目指した分子性導電体の作製を試みた。Pc の 4 つのメソ位の N を CH に置換した tbp と Pc の大きな違いは酸

Fig. 2  $\text{Fe}(\text{Pc})$  と  $\text{Fe}(\text{tbp})$  の分子構造

化電位が異なることであり、 $\pi$ 軌道からなる HOMO のエネルギー準位の変化が予想される。こうしたわずかな分子修飾によって $\pi$ -d 相互作用の制御が可能となれば、これを起因とする電気・磁気物性や磁気抵抗効果の劇的な変化、例えばより高温における巨大負磁気抵抗効果の発現、もしくは負磁気抵抗効果の消失ということが期待できる。

【実験】 $\alpha$ -ニトロソ- $\beta$ -ナフトールを原料に作製した Fe(tbp) と KCN をエタノール中で還流させ、TPP<sup>+</sup> (tetraphenylphosphonium) へのカチオン交換後、脱水アセトニトリルを溶媒に約 5 日間、電解酸化を行なうと紫色の針状結晶が得られた。単結晶 X 線構造解析により目的物の同定を行なった。電気抵抗測定は金線、金ペーストを用い、四端子法により行なった。

【結果と考察】Fe(tbp)へのシアノ化、TPP へのカチオン交換をさせた単純塩 (TPP<sub>2</sub>[Fe<sup>III</sup>(tbp)(CN)<sub>2</sub>] or TPP[Fe<sup>III</sup>(tbp)(CN)<sub>2</sub>]) の電解結晶成長により紫色の針状結晶を得、単結晶 X 線構造解析の結果 (Fig. 3)、TPP[Fe<sup>III</sup>(tbp)(CN)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> の導電体作製に成功していることが確認できた。空間群は  $P4_2/n$  で、 $c$  軸に沿った 1 次元の regular stack 構造を形成していた。この構造は 3/4-filled の HOMO バンドを持つ TPP[Fe<sup>III</sup>(Pc)(CN)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> と同形であるが、拡張 Hückel 法を用いて算出した HOMO の重なり積分は  $7.7 \times 10^{-3}$  と、Pc 錯体の値<sup>4)</sup> に比べて 11%減少し

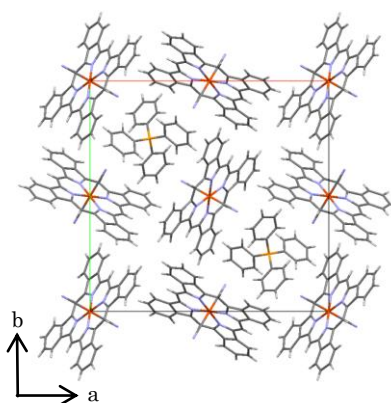


Fig. 3 TPP[Fe(tbp)(CN)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> の結晶構造

ていた。また、Pc 錯体では axial 配位子の結合角  $\angle \text{Fe-C-N}$  が  $174.9^\circ$  であるのに対し、tbp 錯体では  $\angle \text{Fe-C-N}$  が  $178.1^\circ$  とより直線的であった。これらの変化はコバルト錯体でも見られており、Pc から tbp への環状配位子のわずかな分子構造の変化が重なり積分の減少と分子配列の変調を引き起こしていることが分かる。全温度領域で熱活性型の伝導挙動をとり、 $c$  軸に沿った室温での比抵抗値は  $6.3 \times 10^{-1} \Omega \text{ cm}$ 、活性化エネルギーは  $0.026 \text{ eV}$  と、Pc 錯体 ( $\rho = 1.9 \times 10^{-1} \Omega \text{ cm}$ 、 $E_a = 0.021 \text{ eV}$ ) より共に大きい値を示した。コバルト錯体でも Pc から tbp へ環状配位子を変化させることで電気抵抗、活性化エネルギーの増加が観測されており、 $\pi$ -d 相互作用に寄与した物性の変化ではないことが示唆される。しかし、磁気抵抗の予備測定の結果、Pc 塩よりは低温であるが、巨大負磁気抵抗効果の発現を観測している。

1) B. M. Hoffman, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 1115 (1987).

2) N. Hanasaki, et al., *J. Phys. Soc. Jpn.* **75**, 033703 (2006).

3) D. E. C. Yu, et al., *J. Mater. Chem.* **19**, 718 (2009).

4) M. Matsuda, et al., *J. Mater. Chem.* **10**, 631 (2000).