3P072

軸配位型金属ポルフィリン導電体作製の試み

(北大院総化 [1],北大院理 [2],JST-CREST[3])○黒川 雅詩 [1], 長谷川 裕之 [2,3], 高橋 幸裕 [1,2], 原田 潤 [1,2], 稲辺 保 [1,2,3]

Preparation of Axially Ligated Porphyrin Conductors

(Grad. School of Chem. Sci. and Eng., Hokkaido Univ.[1]; Faculty of Sci., Hokkaido Univ.[2]; JST-CREST[3])
○KUROKAWA Masashi[1], HASEGAWA Hiroyuki[2,3], TAKAHASHI Yukihiro[1,2], HARADA Jun[1,2], INABE Tamotsu[1,2,3]

【序】当研究室では，特異な磁気輸送特性を持つ材料として軸配位型金属フタロシアニン（Pc）系導電性結晶に着目し研究を行ってきた。代表的な部分酸化塩結晶に $TPP[Fe(Pc)(CN)_2]_2$ (TPP = tetraphenylphosphonium) があり，電荷不均化状態の伝導π電子と Fe^{III} の持つ磁気モーメントとのπ-d 相互作用によって，巨大負磁気抵抗効果を示すことが知られている[1]。本研究では，π共役系配位子を Pc から 5,10,15,20-テトラメチルポルフィリン(tmp)に変更し，π電子系を縮小した系を作製することで，π電子間に働く電子相関効果あるいはπ-d 電子間の相互作用の違いを検討し，負の磁気抵抗効果発現のメカニズム解明を目的とする。そこでまず，基盤物質となる中心金属が，Fe^{III} 系よりも結晶作製が容易であると考えられる Co^{III} 系である，$[Co(tmp)(CN)_2]$ (Fig.1)の導電性結晶の作製を試みた。

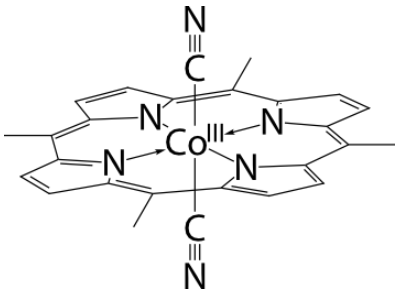
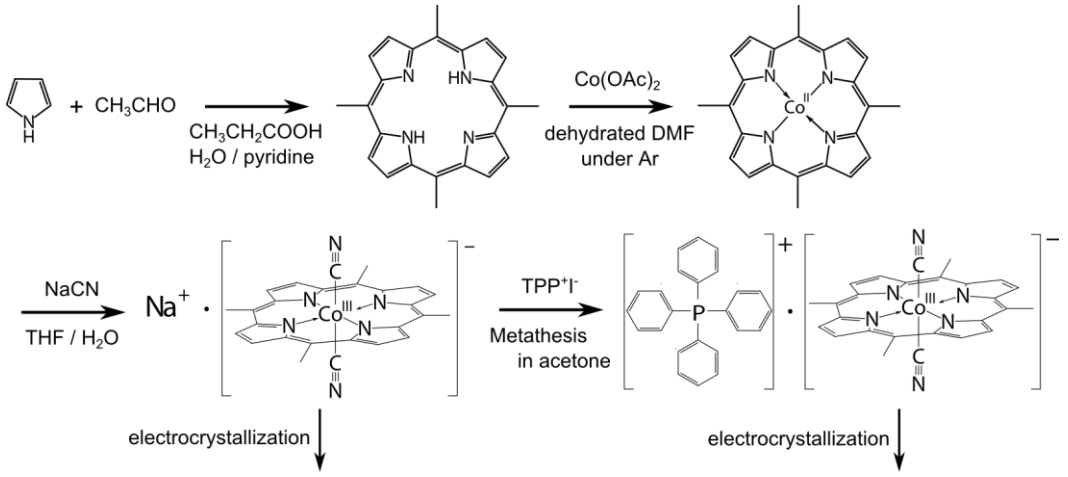


Fig.1. $[Co(tmp)(CN)_2]^-$ の分子構造

【実験】Co(tmp)は市販されていないため，ポルフィリンの合成から始めた。その過程を Scheme1 に示す。



Scheme1. $TPP[Co(tmp)(CN)_2]$ の作製

ピロール，アセトアルデヒトから H_2(tmp)を合成し，Co^{II}を導入後，ジシアノ化した[2-4]。そして Na 塩と，複分解反応によりカチオン交換した TPP 塩の，電解結晶成長を行った。得られた結晶および粉末について，X 線結晶構造解析，IR 測定および室温での電気伝導度を測定した。

【結果・考察】TPP 塩の電解結晶成長で単結晶として得られた物質(Fig.2)は，結晶溶媒を含むシアノブリッジのポリマー構造であることがわかった(Fig.3)。この固体の室温での比抵抗は 5.0×10^7 Ω･cm と高い値を示したことからも，ポルフィリン配位子は酸化されていないものと考えられる。したがって，この結晶は電解結晶成長により副産物的に生成したものであると言える。

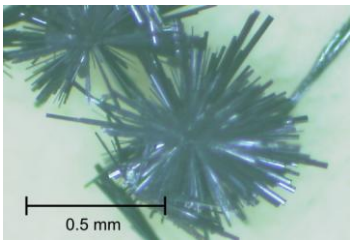


Fig.2. TPP[Co(tmp)(CN)$_2$]電解生成物

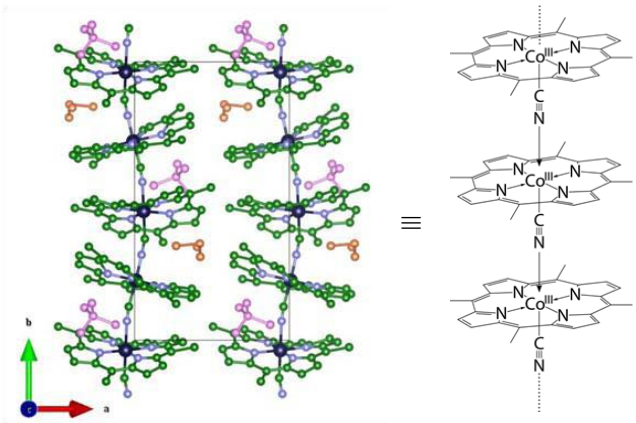


Fig.3. TPP[Co(tmp)(CN)$_2$]電解生成物の結晶構造

一方，TPP 塩の電解において粉末として電極上に析出した固体は，IR スペクトルから TPP カチオンを含まず，また Na 塩の電解で得られた粉末と同一の固体と考えられることがわかった。また，Na 塩の圧縮ペレットの電解生成物の伝導度を測定した結果，比抵抗は 3.0×10^6 Ω･cm と大きな値であった(Fig.4)。よってこれらの粉末は，完全酸化された中性ラジカル結晶である可能性が高いと考えられる。現在，この中性ラジカルの単結晶，および部分酸化塩の単結晶を得るために条件を検討しながら電解を行っている。

当日の発表では，合成の過程および電解の結果得られた物質の物性について報告する予定である。

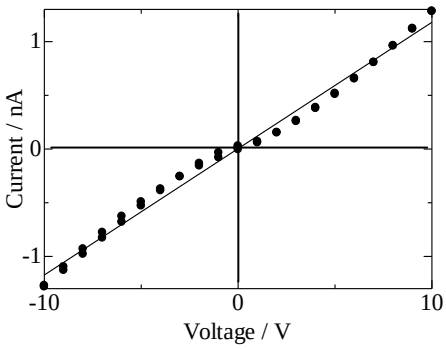


Fig.4. Na[Co(tmp)(CN)$_2$]の電解生成物の電気伝導度

References
[1] N. Hanasaki *et al.*, *Phys. Rev. B*, **62**, 5839 (2000)
[2] S. Neya, N. Funasaki, *J. Heterocyclic Chem.*, **34,** 689(1997)
[3]C. Shi, F. C. Anson, *Inorg. Chem.*, **37**, 1037(1998)
[4] J. F. F. Jose-Larong，北海道大学博士論文(2012)