

1P030

## 軸配位型金属ポルフィリンを用いた分子性導体の作製

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

### Molecular conductors composed of axially substituted metalloporphyrin

(Grad. School of Chem. Sci. and Eng., Hokkaido Univ.<sup>1</sup>, Faculty of Sci., Hokkaido Univ.<sup>2</sup>, JST-CREST, Japan<sup>3</sup>)

○KUROKAWA, Masashi<sup>1</sup>; HASEGAWA, Hiroyuki<sup>2,3</sup>;

TAKAHASHI, Yukihiro<sup>1,2</sup>; HARADA, Jun<sup>1,2</sup>; INABE, Tamotsu<sup>1,2,3</sup>

【序】軸配位型金属フタロシアニン (Pc) 導電体は、軸配位子の立体反発のために  $\pi$  共役部が部分的に重なった結晶構造をとる。また、伝導  $\pi$  電子と局在 d スピン間の  $\pi$ -d 相互作用が生じ、一次元系部分酸化塩 TPP[Fe(Pc)(CN)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (TPP = tetraphenylphosphonium)

(Fig. 1) では巨大負磁気抵抗効果という特異な磁気輸送特性を示すことが報告されている[1]。巨大負磁気抵抗効果発現の一因として、電荷不均化の関与が指摘されており、これは分子間の相互作用が小さいために、伝導を担う  $\pi$  電子間の電子相関効果が強く現れることによって生じると考えられている。

本研究では、巨大負磁気抵抗効果発現のメカニズム解明のため、Pc の代わりに  $\pi$  共役系の小さなポルフィリンを用いた軸配位型分子を設計することで、電子相関がより強く働く系の作製を目指す。我々はポルフィリン系配位子として 5,10,15,20-テトラメチルポルフィリン (tmp) を選択した。そして中心金属を非磁性の Co<sup>III</sup> とした [Co(tmp)(CN)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> (Fig. 2) を合成し、電解結晶成長することによって新規ポルフィリン系導体の開発を行うことを目指した。

【実験】目的分子をナトリウム塩 Na[Co(tmp)(CN)<sub>2</sub>]として合成した後、複分解反応により有機カチオンとの 1対1の塩を合成した。これを、恒温条件下、定電流で電解結晶成長することで、目的分子の開殻化、結晶化を行った。得られた結晶の単結晶 X線構造解析を行い結晶構造、および組成を明らかにした。また、比抵抗の温度依存性を 2端子法によりを測定した。

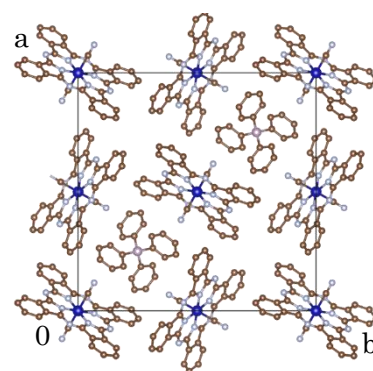


Fig. 1. TPP [FePc(CN)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> の結晶構造[2]

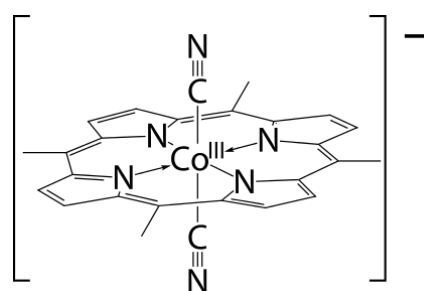


Fig. 2. [Co(tmp)(CN)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> の分子構造

【結果・考察】 TPP・I との複分解反応によって1対1塩 TPP[Co(tmp)(CN)<sub>2</sub>]を単結晶として得た。これをアセトン溶媒中で電解することで、カチオンや溶媒分子を含まない中性ラジカル結晶 Co(tmp)(CN)<sub>2</sub>が得られた。また、アセトニトリル中での電解により溶媒分子を含む中性ラジカル結晶 Co(tmp)(CN)<sub>2</sub>·CH<sub>3</sub>CN (Fig. 3)が得られた。この結晶の中では tmp 環はサドル型となっており、π-π相互作用は弱く2次元的なネットワークとなっていることが重なり積分の計算より明らかになった。両結晶共、室温での比抵抗は 10<sup>6</sup> Ω·cm 程度であり、温度依存性は半導体的挙動を示した (Fig. 4)。また、アレニウスプロットから求められた活性化エネルギーは約 0.3 eV だった。室温比抵抗、活性化エネルギーは Pc 系中性ラジカルと比較して大きな値であり、電子相関が強く働いていることが示唆される。

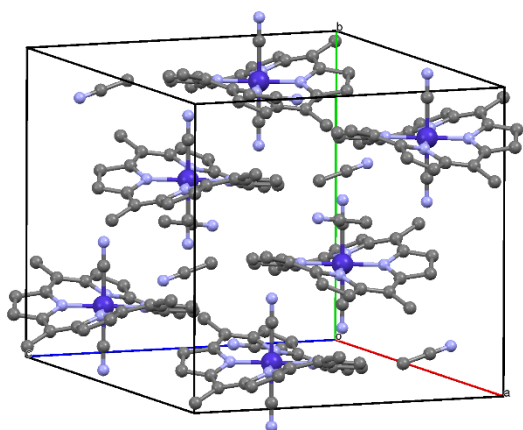


Fig. 3. [Co(tmp)(CN)<sub>2</sub>]·CH<sub>3</sub>CN の結晶構造

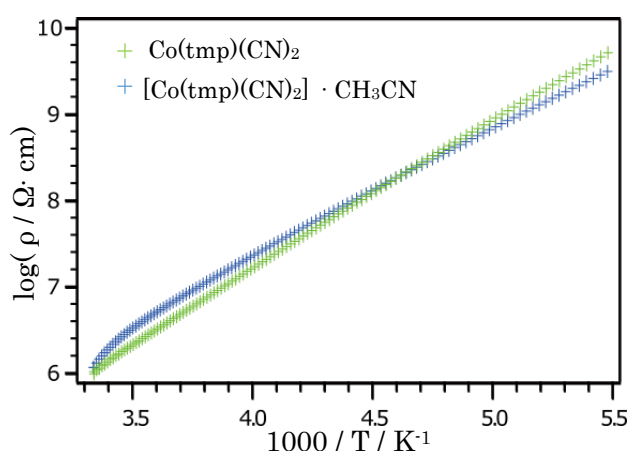


Fig. 4. 比抵抗の温度依存性

#### Na[Co(tmp)(CN)<sub>2</sub>] と TMP·Br

(TMP = tetramethylphosphonium) との複分解反応により、溶媒分子を含んだ1対1塩 TMP[Co(tmp)(CN)<sub>2</sub>]EtOH が得られた。これをアセトン中で電解することで、光沢のある黒色板状結晶 (Fig. 5) が成長した。この結晶は室温で 10<sup>5</sup> Ω·cm 程度の比抵抗を示していることから、目的分子は酸化されていると考えられる。また予備的な構造解析により、この結晶にはカチオン分子 TMP<sup>+</sup>が含まれていることが示唆されている。

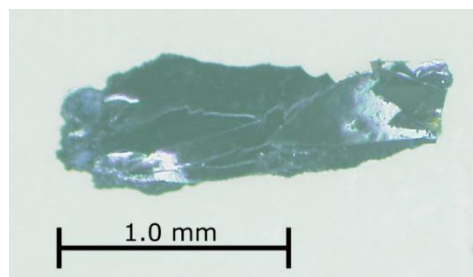


Fig. 5. TMP 塩電解生成物

これらの構造および物性の詳細について、当日報告する予定である。

#### References

- [1] N. Hanasaki *et al.*, *Phys. Rev. B*, **62**, 5839 (2000)
- [2] M. Matsuda *et al.*, *J. Mater. Chem.*, **10**, 631 (2000)