

Fe(2,3-Nc)を用いた分子性導電体の作製と

誘電特性の発現を目指した非対称な大環状配位子 Fe 錯体の作製

(熊本大院自然) ○岩村沙香, 西美樹, 松田真生

Fabrication of a molecular conductor based on Fe(2,3-Nc) and preparation of iron (III) complexes with asymmetric macrocyclic ligand toward dielectric.

(Kumamoto univ.) ○Sayaka Iwamura, Miki Nishi, and Masaki Matsuda

【序】 大環状 π 共役配位子であるフタロシアニン (Pc) の鉄錯体の軸位に配位子を導入した分子において、 $\text{Fe}(\text{Pc})\text{L}_2$ ($\text{L} = \text{CN}, \text{Cl}, \text{Br}$) ユニットで巨大な負の磁気抵抗効果が観測され¹⁾、これには磁場によるスピン散乱の抑制だけではなく、 π 電子の電荷不均化が関係していると報告されている²⁾。この電荷不均化に着目し、分子の二量化を誘起するような分子修飾を施すことで二量体内に双極子モーメントを発生させ、磁場に応答する誘電特性の発現を目指し、これまでに異なる軸配位子を導入した $\text{Fe}(\text{Pc})\text{L}_1\text{L}_2$ ($\text{L}_1 \neq \text{L}_2, \text{L}_1, \text{L}_2 = \text{CN}, \text{Cl}, \text{Br}$) からなる電荷移動錯体の作製に成功し、軸配位子に CN 基と Cl 基を導入した $\text{Fe}(\text{Pc})(\text{CN})\text{Cl}$ 錯体において、誘電緩和の兆候が確認できている (Fig. 1)。一方で、CN 基と Br 基、Br 基と Cl 基を導入した系では明確な誘電緩和は観測されなかった。これらの

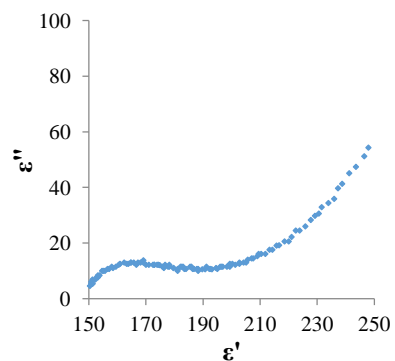


Fig. 1. TPP[Fe(Pc)(CN)Cl]₂ の誘電測定 cole-cole plot (TPP = Tetraphenylphosphonium)

結果から、 $\text{Fe}(\text{Pc})\text{L}_2$ ユニットへの非対称性の導入は誘電特性の発現に有効な分子設計であることが示唆されるが、異種軸配位子の導入では十分な効果を誘起するには至らないことが分かる。二量化の誘起による誘電特性の発現のためにはより大きな分子間相互作用の変調が必要であり、Pc の外周ベンゼン環に分子修飾を行うことが効果的だと考え、本研究では Fig. 2 に示す $\text{Fe}(\text{PcNc})$ 、 $\text{Fe}(\text{F}_8\text{Pc})$ 錯体の作製を目指した。

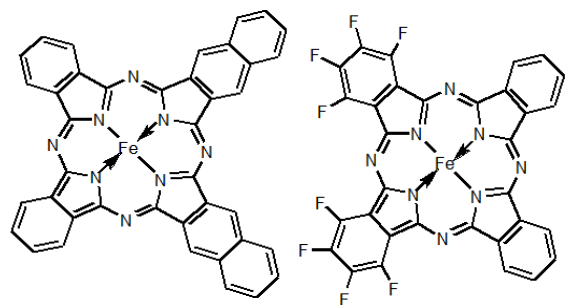


Fig. 2. $\text{Fe}(\text{PcNc})$, $\text{Fe}(\text{F}_8\text{Pc})$

また、環状配位子の変化に伴う分子内 π -d 相互作用や分子間 d-d 相互作用、 π - π overlap がどのように変化するかを検証するため、Pc よりも一回り π 共役系を拡張した 2,3-ナフトロシアニン (2,3-Nc) の中心に Fe を導入した $\text{Fe}(2,3\text{-Nc})$ からなる分子性導電体の作製も試みている。

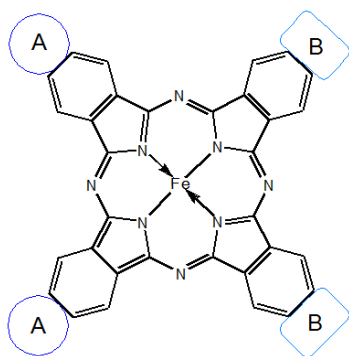


Fig. 3. AABB 型非対称 Pc

【実験】非対称な Fe 錯体については AABB 型と呼ばれる外周ベンゼン環の隣同士に置換基が導入された構造 (Fig. 3) が二量化を誘起するには最も有利であると考え、既報³⁾を参考に Half-phthalocyanine を経由する手順で Phthalonitrile と 2,3-Naphthalonitrile または、3,4,5,6-Tetrafluorophthalonitrile との比をそれぞれ 1:3、3:1 に設定して合成を行った。合成後に精製を行うことで分離した錯体を用い、定電流下で電気分解を行った。また、Fe(2,3-Nc) については Co(2,3-Nc) に関する既報⁴⁾を参考に作製し、定電流下で電気分解による結晶成長を行った。

【結果と考察】Fe(2,3-Nc)、および、非対称な Fe 錯体である Fe(PcNc)、Fe(F₈Pc) は UV-vis スペクトル測定の結果から Pc 骨格由来の π - π^* 遷移である Q-band が見られ、非対称錯体についてもある程度の純度で合成できていることが分かる (Fig. 4)。しかし、AABB 型以外の錯体も同時に生成しており、溶解度、構造の安定性といった観点から、分離することが非常に困難で、純度の高い非対称錯体を得るに至っていない。また、電気分解においては電解質、溶媒、電流値等の検討を重ねている。

Fe(2,3-Nc) は Pc よりも一回り π 共役が広がっているため、Pc と比較すると溶解度が低く、比較的酸化されやすい。そのため、定電流値を Pc 時よりも低く設定して電気分解を行っている。现阶段では光沢はあるものの、結晶性のない固体のみ得られているため、今後も様々な条件で電気分解を行う。中心金属に Co を導入した Nc 錯体において 2,3-Nc では中性ラジカル結晶⁴⁾、1,2-Nc では部分酸化塩がそれぞれ報告されている。1,2-Nc に関しては Co(Pc) の部分酸化塩と類似した構造を持つ導電性結晶が得られているが、その電気伝導率、熱電能といった特性については Pc とは大きく異なっている⁵⁾。部分酸化塩が作製されていない 2,3-Nc においても 1,2-Nc、Pc それぞれとは異なる変化がみられると予想している。

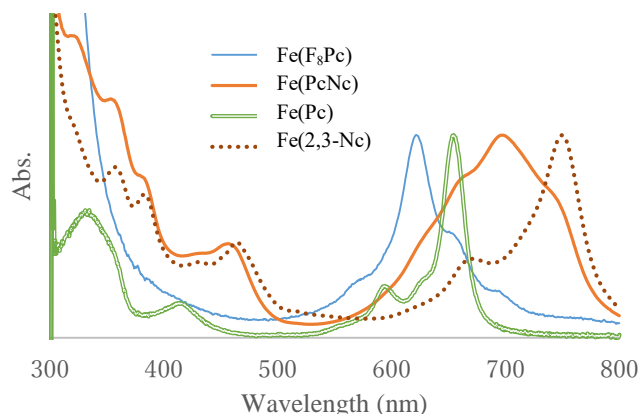


Fig. 4. 非対称 Fe 錯体および Fe(Pc)、Fe(2,3-Nc) の UV-vis スペクトル (solv. Pyridine)

参考文献

- 1) Derrick Ethelbhart C. Yu et al., *J. Mater. Chem.*, **2009**, 19, 718.
- 2) Noriaki Hanasaki et al., *J. Phys. Soc. Jpn.*, **2013**, 82, 094713.
- 3) K. J. M. Nolan et al., *Synlett*, **1997**, 593.
- 4) Naoko Matsumura et al., *J. Mater. Chem.*, **2000**, 10, 2266.
- 5) (a) Eduardo H. Gacho et al, *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, 4170.; (b) Hiroyuki Hasegawa et al., *J. Mater. Chem.*, **1998**, 8, 1567.