

平成 28 年 6 月 15 日現在

機関番号：17401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25410097

研究課題名(和文) 軸配位鉄フタロシアニン系電荷移動錯体への非対称性導入による磁場応答誘電体の開発

研究課題名(英文) Development of magnetic field sensitive molecular dielectrics by an introduction of asymmetry into the charge transfer salts consisting of an axially substituted iron phthalocyanine

研究代表者

松田 真生 (Matsuda, Masaki)

熊本大学・自然科学研究科・准教授

研究者番号：80376649

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：軸配位子に非対称性を導入した系ではFe(Pc)(CN)Clからなる電荷移動錯体でのみ誘電緩和現象が観測された。局所的に分子間相互作用の不均化が存在している可能性が指摘される。これは分子ユニットへの非対称性の導入が本研究目的に有効な手段となることを意味する一方で、軸配位子への非対称性の導入では分子間相互作用の不均化を誘起するに十分な効果を得られないことも意味している。

そこで、Pcの4つの外周ベンゼン環のうち隣接する2つずつのベンゼン環に対して非対称性を導入した配位子の合成も行った。その際、Pcの類似配位子であるtbpを用いた電荷移動錯体も作製し、環状配位子の変化による電気磁気物性変調を評価した。

研究成果の概要(英文)：As for the introduction of the asymmetry into the axial ligands, only a charge transfer salt composed of Fe(pc)(CN)Cl showed dielectric relaxation. This suggests the introduction of the asymmetry is effective method for this study, however, that into the axial ligands is not enough to induce clear inhomogeneity in the system.

Then, asymmetric Pc ligand, adjacent two of four benzene rings were substituted, was tried. To investigate the effect of the substitution into the cyclic ligand on the electrical and magnetic characteristics, a charge transfer salt consisting of tbp, whose molecular structure is quite similar to Pc, was also fabricated.

研究分野：有機固体化学

キーワード：電荷移動錯体 分子結晶 フタロシアニン 磁気抵抗 誘電特性 テトラベンゾポルフィリン 分子性導電体 分

1. 研究開始当初の背景

代表者はジシアノ鉄フタロシアニン (Fe(Pc)(CN)₂) を用いた電荷移動錯体において、単一分子を起源とする他に類を見ない程の巨大な負磁気抵抗効果を発現する分子性電荷移動錯体単結晶の構築に成功している。電気伝導に寄与する大きな π 共役系配位子とその真ん中に 3d 磁性イオン (Fe³⁺: S = 1/2) を内包するこの分子は、磁場応答性分子性結晶の構成成分として理想的なデザインがなされていると言える。負磁気抵抗効果の発現に、 π 電子と d スピン間の分子内 π -d 相互作用が重要な役割を担っていることは自明であり、加えて、鉄の S = 1/2 スピンが縮退した d 軌道に存在していることも磁気特性に大きな影響を与えていることが分かっているが、負磁気抵抗効果の発現機構に関する詳細は明らかになっていない部分も多い。

近年、核磁気共鳴の実験結果から低温での π 電子系の電荷不均化が確認され、理論研究からは磁場による電荷不均化の融解が指摘されている。これらを受け、分子設計という化学の立場から、電荷不均化する π 電子と縮退軌道に存在する d 電子が強く結合する希少な系を利用することによって、巨大負磁気抵抗効果に加えて新たな電子機能の発現を可能とできるのではないかと考えるに至り、誘電性に注目した。

2. 研究の目的

軸配位鉄フタロシアニン (Fe(Pc)L₂) 系導電体の諸物性は、分子自身のもつ強い π -d相互作用と d 軌道の縮退という特徴に加え、分子間相互作用・分子配列によって支配されている。本研究では、フタロシアニン系分子の高い対称性に起因する配位子場分裂と強い π -d 相互作用を維持しつつ、分子ユニットへ非対称性を導入する化学修飾を施すことで、分子間相互作用・分子配列を制御し、新たな電子機能として誘電性の発現を目指した。

東京大学の十倉らにより報告された分子性化合物における強誘電物質の発見は、分子化学の新たな展開を期待させる。この強誘電性発現機構としては、非等価な電荷

を持つ構成分子間に二量化が生じることが重要である。一方、代表者が携わってきた導電体の開発においては、構成成分の分子配列と非整数の形式電荷の双方を均等に整列させることが肝要であり、両者は一見すると交わることのない系である。しかし上述の通り、最近の複数の実験結果と理論研究から、Fe(Pc)(CN)₂ 系ユニットからなる電荷移動錯体はその π 電子系の基底状態が電荷不均化状態にあり、磁場による電荷不均化の抑制が負磁気抵抗の発現に関与していることが示唆されている。よって、Fe(Pc)(CN)₂ およびその類似化合物の電荷移動錯体において二量化を起こす系を構築することができれば、強誘電性の発現とその磁場による制御も可能になることが期待される。

3. 研究の方法

Fe(Pc)(CN)₂ およびその類似化合物において二量化を起こす系の構築が本申請の最重要課題となるが、これまでに代表者が行ってきた数多くの Fe(Pc)L₂ 系導電体開発において二量化を示す系は存在しない。分子自身の高い対称性がその二量化を阻害しているのであろう。一方、Fe(Pc)の axial 位の軸配位子を変えた錯体と、フタロシアニンの外側 (メソ位) に位置する窒素原子を CH で置換したテトラベンゾポルフィリンのいずれから Fe(Pc)(CN)₂ と同形の導電性結晶が得られるが、分子配列・分子間相互作用の大きさは著しく変調を受けることが分かった。これらの知見は非常に重要であり、軸配位子や環状配位子の分子修飾が分子間距離と分子間相互作用を制御する重要なパラメータになることを強く意味している。従って、わずかな非対称性の導入によって、分子間相互作用を制御した二量体形成が達成される可能性は十分に高い。テトラベンゾポルフィリンで得られる導電性結晶の電気・磁気特性の詳細を検討しつつ、Fe(Pc)の 2 つの軸配位子を異なるものとした分子ユニットからなる電荷移動錯体と、Pc 系大環状配位子に非対称性を導入した配位子からなる鉄錯体を構成成分とする電荷移動錯体の構築

を試みた。得られた電荷移動錯体の電気特性はその磁場応答性も含めて連携研究者の花咲徳亮(大阪大学)と共同で検証した。

4. 研究成果

CN, Cl, Br の三種類の軸配位子を用いて、 $\text{Fe}(\text{Pc})(\text{CN})\text{Cl}$, $\text{Fe}(\text{Pc})(\text{CN})\text{Br}$, $\text{Fe}(\text{Pc})\text{ClBr}$ の三種類の非対称分子ユニットの作製とそれらを構成成分とする電荷移動錯体単結晶の作製方法を確立することに成功した。 $\text{Fe}(\text{Pc})$ への異種軸配位子導入自体が挑戦的試みで他に報告は少なく、再現して単結晶を作製できる条件を確立したこと自体が錯体化学として意義のあるせいであるが、その誘電特性を評価したところ、 $\text{Fe}(\text{Pc})(\text{CN})\text{Cl}$ からなる電荷移動錯体でのみ誘電緩和現象が観測された。得られた電荷移動錯体は全て同形であるが $\text{Fe}(\text{Pc})(\text{CN})\text{Cl}$ を構成成分とするもののみで明確に観測された事実は、他の二つの系 ($\text{Fe}(\text{Pc})(\text{CN})\text{Br}$, $\text{Fe}(\text{Pc})\text{ClBr}$) とは異なり局所的な分子間相互作用の不均化が多く存在している可能性が指摘される。これは分子ユニットへの非対称性の導入が本研究目的に有効な手段となることを意味している一方で、軸配位子への非対称性の導入では分子間相互作用の不均化を誘起するに十分な効果を得られないことも意味している。

そこで、フタロシアニン系大環状配位子への非対称性の導入にも取り組んだ。その際、環状配位子の変化による π - π 分子間相互作用 (π 分子軌道間の重なり) の変調の評価のため、類似配位子であるテトラベンゾポルフィリン (tbp) を用いた電荷移動錯体を作製した。従来研究と同様に、テトラフェニルホスホニウム (TPP) をカウンターカチオンとして用いることで、 $\text{TPP}[\text{Fe}(\text{tbp})(\text{CN})_2]_2$ なる電荷移動錯体の単結晶を得ることに成功し、これが予想通り $\text{TPP}[\text{Fe}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_2$ と同形であることを確認した。

その π - π 分子間相互作用に注目すると、Pc 錯体に比べて tbp 錯体では重なり積分が一割以上減少している。これはメソ位が

窒素原子からメチン基に置き換わったことにより、Pc では隣接分子間で斥力が働いていた部分において tbp では引力が働いていることによる。これに伴い π - π 分子間相互作用が変調を受け、結果的には Fe 由来の局在磁気モーメント間の磁氣的相互作用も大きく変化し、観測される巨大な磁気抵抗効果へも影響を与えるが分かった。これらの成果は環状配位子への非対称性の導入が、磁場で π 電子系を制御することを試みる本研究の目的に適した分子設計と成りうることを強く示唆する。

そこで、Pc の 4 つの外周ベンゼン環のうち隣接する 2 つずつのベンゼン環に対して異なる置換基の導入、もしくは π 共役系の拡張を施した配位子の合成を行った。試みた配位子を AABB と表記すれば、i) A = ベンゼン, B = ジクロロベンゼン ii) A = ベンゼン, B = トリフルオロベンゼン iii) A = ジクロロベンゼン, B = トリフルオロベンゼン iv) A = ベンゼン, B = ナフタレン v) A = トリフルオロベンゼン, B = ナフタレンである。このうち、ii) においては非対称性配位子からなる Fe 錯体の単結晶構造解析も行なえ、その他の配位子についてもその Fe 錯体が見られている兆候が核種スペクトルから確認されているが本研究期間内にそれらを構成成分とする電荷移動錯体を得るには至らなかった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 6 件)

- ① 池田 光雄、木田 孝則、田原 大夢、西 美樹、村川 寛、松田 真生、萩原 政幸、稲辺 保、花咲 徳亮、"High magnetic study on giant negative magnetoresistance in the molecular conductor $\text{TPP}[\text{Cr}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_2$ ", *Journal of the Physical Society of Japan*, 2016, 85, 064713. 査読あり
- ② 池田 光雄、神田 成慶、村川 寛、松田 真生、稲辺 保、田島 裕之、花咲 徳亮、"Effect of localized spin concentration on giant magnetoresistance in molecular conductor $\text{TPP}[\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_2$ ", *Journal of the Physical Society of Japan*, 2016, 85, 024713.

- 査読あり
- ③ 村川 寛、神田 成慶、池田 光雄、松田 真生、花咲 徳亮、“Giant ferromagnetic π -d interaction in a phthalocyanine molecule”, *Physical Review B*, 2015, 92, 054429. 査読あり
- ④ 西 美樹、松田 真生、星野 哲久、芥川 智行、“Comparison of structural and electrical characteristics between tetrabenzoporphyrin- and phthalocyanine-based charge-transfer complexes”, *Chemistry Letters*, 2015, 44, 390-392. 査読あり
- ⑤ 西 美樹、松田 真生、星野 哲久、芥川 智行、“Crystal structure of bis(tetraphenylphosphonium) bis(cyanido- κ C)(29H,31H-tetrabenzob[*b,g,l,q*]porphinato- κ^4 N²⁹, N³⁰, N³¹, N³²)ferrate(II) acetone disolvate”, *Acta Crystallographica*, 2015, E71, m48-m49. 査読あり
- ⑥ 松田 真生、西 美樹、古賀 翔子、藤嶋 美加、星野 哲久、芥川 智行、長谷川 裕之、“Novel method for the fabrication of a charge transfer complex crystal by photoirradiation”, *Chemistry A European Journal*, 2014, 20, 11318-11321. 査読あり

[学会発表] (計 15 件)

- ① 西 美樹、松田 真生、池田 光雄、花咲 徳亮、「鉄(III)テトラベンゾポルフィリンを構成成分とする π -d 系分子性導電体の電気および磁気物性」、日本化学会第 96 春季大会 (2016 年 3 月 25 日・同志社大学・京田辺キャンパス)
- ② 西 美樹、松田 真生、池田 光雄、花咲 徳亮、星野 哲久、芥川 智行、“Giant Negative Magnetoresistance Effect in a Molecular Conductor Based on Iron(III) Tetrabenzoporphyrin”, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (2015 年 12 月 19 日・アメリカ合衆国・ホノルル)
- ③ 西 美樹、松田 真生、星野 哲久、芥川 智行、“A New Single Crystal Growth Method for a Charge-Transfer Complex Using Photoirradiation”, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (2015 年 12 月 16 日・アメリカ合衆国・ホノルル)
- ④ 松田 真生、西 美樹、花咲 徳亮、“Introduction of Asymmetry in Charge Transfer Complexes Based on Axially Substituted Iron Phthalocyanine for Constructing New Molecular Ferroelectrics”, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (2015 年 12 月 19 日・アメリカ合衆国・ホノルル)
- ⑤ 西 美樹、松田 真生、高橋 仁徳、星野 哲久、武田 貴志、芥川 智行、「リチウムフタロシアニンラジカルの誘電特性・ガス吸着特性」、第 9 回分子科学討論会 (2015 年 9 月 16 日・東京工業大学・大岡山キャンパス)
- ⑥ 西 美樹、松田 真生、池田 光雄、花咲 徳亮、星野 哲久、芥川 智行、「新規 π -d 系鉄(III)テトラベンゾポルフィリンを用いた分子性導電体の開発」、日本化学会第 95 春季年会 (2015 年 3 月 27 日・日本大学・船橋キャンパス)
- ⑦ 西 美樹、星野 哲久、芥川 智行、松田 真生、池田 光雄、花咲 徳亮、“Constructing a molecular conductor composed of dicyano iron(III) tetrabenzoporphyrin with exploring the giant negative magnetoresistance effect”, 5th International Meeting on Spin in Organic Semiconductors (2014 年 10 月 15 日・姫路・イーグレ姫路)
- ⑧ 西 美樹、松田 真生、池田 光雄、花咲 徳亮、星野 哲久、芥川 智行、「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」、第 8 回分子科学討論会 (2014 年 9 月 23 日・広島大学・東広島キャンパス)
- ⑨ 西 美樹、古賀 翔子、藤嶋 美加、松田 真生、星野 哲久、芥川 智行、長谷川 裕之、「光照射を用いた電荷移動錯体単結晶の新規作製法」、第 23 回有機結晶シンポジウム (2014 年 9 月 15 日・東邦大学・習志野キャンパス)
- ⑩ 西 美樹、古賀 翔子、藤嶋 美加、松田 真生、星野 哲久、芥川 智行、長谷川 裕之、“Development of a novel single crystal fabrication method for a molecular conductor; Crystal growth by photoirradiation”, International conference on science and technology of synthetic metals 2014 (2014 年 7 月 1 日・フィンランド・トゥルク)
- ⑪ 松田 真生、西 美樹、池田 光雄、花咲 徳亮、星野 哲久、芥川 智行、“New π -d system based on a low-spin iron(III) macrocyclic complex”, International conference on science and technology of synthetic metals 2014 (2014 年 7 月 2 日・フィンランド・トゥルク)
- ⑫ 小崎 祐太郎、松田 真生、「軸配位コバルトテトラベンゾポルフィリンによる分子性導電体の構築」、第 7 回分子科学討論会 (2013 年 9 月 24 日・京都テルサ)
- ⑬ 西 美樹、古賀 翔子、藤嶋 美加、松田 真生、星野 哲久、芥川 智行、長谷川 裕之、「電荷移動錯体単結晶の新規作製法創出」、第 7 回分子科学討論会 (2013 年 9 月 24 日・京都テルサ)
- ⑭ 松田 真生、濱田 佑美、大石 寛子、神田 成慶、花咲 徳亮、「異種軸配位子を有する鉄フタロシアニン電荷移動

錯体」、日本化学会第 94 春季年会 (2014 年 3 月 27 日・名古屋大学・東山キャンパス)

- ⑮ 西 美樹、松田 真生、「軸配位鉄(III)テトラベンゾポルフィリンを用いた分子性導電体の開発」、日本化学会第 94 春季年会 (2014 年 3 月 27 日・名古屋大学・東山キャンパス)

〔図書〕 (計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

松田 真生 (MATSUDA, Masaki)
熊本大学・自然科学研究科・准教授
研究者番号：80376649

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

花咲 徳亮 (HANASAKI, Noriaki)
大阪大学・理学研究科・教授
研究者番号：70292761