

巨大な負の磁気抵抗効果を制御する分子設計指針の確立を目的としたベンゾポルフィリン電荷移動錯体の作製

(熊大院自然¹・熊大院先端²) ○峯 幸佑¹・松田 真生²

Fabrication of Benzoporphyrin-based Charge Transfer Complexes Aiming at Establishing a Molecular Design for Controlling the Giant Negative Magnetoresistance Effect

(¹Graduate School of Science and Technology, Kumamoto University, ²Faculty of Advanced Science and Technology, Kumamoto University) ○Kosuke Mine,¹ Masaki Matsuda²

Axially ligated iron phthalocyanine conductors exhibit the giant negative magnetoresistance effect caused by the strong π -d interaction between conducting π electrons and localized d spins. This effect can be modulated by changing a central metal ion, axial ligands, and/or a macrocyclic ligand. To establish molecular design which can control the giant negative magnetoresistance effect, we have tried to evaluate the effect of molecular modification on the π -d interaction and electrical and magnetic properties.

We fabricated tetrabenzoporphyrin (tbp)-based new charge transfer complexes, neutral radical $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{tbp})(\text{CN})_2$ and partially oxidized salt $\text{TPP}[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{tbp})(\text{CN})_2]_2$ (TPP = tetraphenylphosphonium).
Keywords : Molecular Conductors; Benzoporphyrin; π -d interaction; Giant Negative Magnetoresistance Effect

軸配位型鉄フタロシアニン伝導体は、 π 伝導電子と局在 d スピンの間の強力な π -d 相互作用 ($J_{\pi d}/k_B > 500 \text{ K}$)¹⁾ によって巨大な負の磁気抵抗 (GNMR) 効果が発現する。GNMR 効果の大きさは中心金属や軸配位子、大環状配位子の置換によって変調することが報告されている^{2), 3)}。

本研究では中心金属や配位子の置換による分子修飾が磁気的分子内相互作用 $J_{\pi d}$ や GNMR 効果に与える影響について系統的に検証することで、巨大な負の磁気抵抗効果を制御可能な分子設計指針を確立することを目的とした。

Murakawa らの報告¹⁾を参考にした、溶液での磁化率測定からの $J_{\pi d}$ 見積りの試みからは良好な結果が得られなかった。そこで、中性ラジカル結晶から $J_{\pi d}$ の見積もりを行うことにし、 $\text{Fe}(\text{tbp})$ からなる中性ラジカル結晶の作製を行った。得られた中性ラジカルは外側のベンゼン環が分子平面から大きくずれた分子構造をしていた (Figure 1)。

また、中心金属がマンガンの tbp 導電体 $\text{TPP}[\text{Mn}(\text{tbp})(\text{CN})_2]_2$ (Figure 2) の作製にも成功しており、電気伝導度測定と磁化測定を行った。

中性ラジカルの結晶構造およびマンガン導電体の電気・磁気物性の詳細について当日報告する。

- 1) H. Murakawa, *et al.*, *Phys. Rev. B*, **2015**, 95, 054429.
- 2) D. E. C. Yu, *et al.*, *J. Mater. Chem.*, **2009**, 19, 718-723.
- 3) M. Nishi, *et al.*, *Dalton Trans.*, **2016**, 45, 16604-16609.

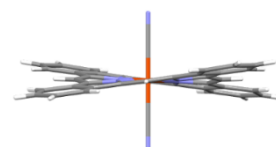


Figure 1. Molecular structure of neutral radical $\text{Fe}(\text{tbp})(\text{CN})_2$.

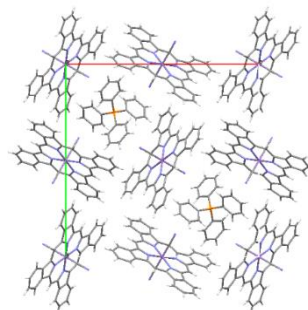


Figure 2. Crystal structure of $\text{TPP}[\text{Mn}(\text{tbp})(\text{CN})_2]_2$ (viewed along the c -axis).