

## テトラベンゾポルフィリン錯体からなる中性ラジカル結晶の作製

(熊大院自然<sup>1</sup>・熊大院先端<sup>2</sup>) ○峯 幸佑<sup>1</sup>・松田 真生<sup>2</sup>

Fabrication of Neutral Radical Crystals Consisting of Axially Ligated Tetrabenzoporphyrin Complexes (<sup>1</sup>*Graduate School of Science and Technology, Kumamoto University*, <sup>2</sup>*Faculty of Advanced Science and Technology, Kumamoto University*) ○Kosuke Mine,<sup>1</sup> Masaki Matsuda<sup>2</sup>

Neutral radicals consisting of axially ligated metal phthalocyanines or axially ligated metal naphthalocyanines exhibit various molecular arrangements depending on crystal solvents, and their charge transport properties depend on their molecular arrangements. Moreover, when the metal ion has localized d-spins, the system will be a single-component  $\pi$ -d system. To construct new  $\pi$ -d systems, we focused on tetrabenzoporphyrin (tbp) whose molecular structure is similar to that of Pc. There are no reports on axially ligated tbp-based neutral radical crystals.

In this study, we succeeded in fabricating tbp-based neutral radical crystals  $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{tbp})(\text{CN})_2$ ,  $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{tbp})\text{Cl}_2$  and  $\text{Co}^{\text{III}}(\text{tbp})\text{Cl}_2$ , and investigated their crystal structures as well as their electrical properties.

**Keywords :** *Molecular Conductors;  $\pi$ -d system; Tetrabenzoporphyrin; Neutral Radical*

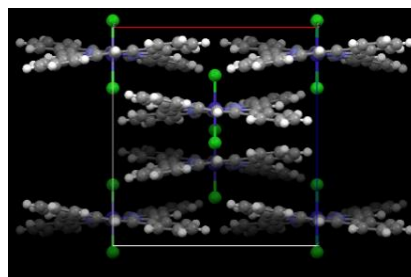
軸配位金属フタロシアニンや軸配位金属ナフタロシアニンからなる中性ラジカル結晶は、結晶溶媒の有無や種類によって多様な  $\pi$ - $\pi$  スタック構造をとり、その積層様式に応じた電荷輸送特性を示すことが報告されている。<sup>1)</sup> また、これらの中性ラジカルの金属イオンに磁性スピンを担わせることで、単一成分の  $\pi$ -d 系となり得る。本研究では、新規の単一成分  $\pi$ -d 系構築のため、フタロシアニンと類似した分子構造を持つテトラベンゾポルフィリン (tbp) に着目し、tbp 錯体からなる中性ラジカル結晶の作製を試みた。

電解結晶作製法により 3 種類の中性ラジカル結晶  $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{tbp})(\text{CN})_2$ 、 $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{tbp})\text{Cl}_2$ 、 $\text{Co}^{\text{III}}(\text{tbp})\text{Cl}_2$  の作製に成功した。これらの結晶構造はすべて同形であり、空間群は  $I4_1/a$  であった。Figure 1 に  $\text{Co}(\text{tbp})\text{Cl}_2$  の結晶構造を示す。 $\text{Co}(\text{tbp})\text{Cl}_2$  分子が  $[101]$ 、 $[10\bar{1}]$ 、 $[01\bar{1}]$  の三方向に  $\pi$  スタックすることで三次元的なネットワークが形成されている。 $\text{Co}(\text{tbp})\text{Cl}_2$  分子は非平面構造をしており、サドル型ポルフィリンでもみられるような外周ベンゼン環部分が分子平面の上下方向にずれた構造であった。これらの特徴はフタロシアニンの中性ラジカルのものとは大きく異なっており、tbp の中性ラジカルに特異的なものであると考えられる。

二端子法で電気伝導性の評価を行ったところ、3 種類のいずれの結晶においても半導体的な振る舞いが観測された。

当日は、得られた中性ラジカル結晶の結晶構造と電気伝導性の詳細について報告する。

1) T. Inabe and H. Tajima, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 5503.



**Figure 1.** Crystal structure of  $\text{Co}(\text{tbp})\text{Cl}_2$  (viewed along the  $b$ -axis).