

学位論文題名

# Design, Structure, and Physical Properties of Molecular Solids Based on Porphyrin Complexes

(ポルフィリンに基づく分子性固体の設計及び構造、物性研究)

## 学位論文内容の要旨

Porphyrins and metalloporphyrins are important chemical species in various fields of chemistry. Recently, they are recognized as an important member (as well as phthalocyanines) in materials chemistry. Although porphyrin has some similarities in molecular structure with phthalocyanine, its molecular orbital energies are different. Therefore a set of distinct characteristics can be observed from these materials.

The related phthalocyanines are widely researched as potential molecular conductors. Many conducting phthalocyanines are engineered so as to prepare more functional derivatives with higher dimensions. These compounds are so flexible and versatile allowing easy functionality design and structure-tuning. Phthalocyanine molecules tend to stack in a face-to-face manner in the crystal to accommodate significant conductivity. And when axial ligands are attached to the central metal, as well as when the central metal is replaced, changes in the physical and electronic properties are observed. One important change is the enhancement of conductivity under external magnetic fields (giant negative magnetoresistance) observed in the phthalocyanine conductors (Figure 1).

In this study, porphyrin molecules are subjected under the same functionality design and tuning employed for the investigation of phthalocyanine molecular conductors, with the purpose of understanding the nature of the unique magnetotransport properties found in the phthalocyanine system. Structurally, the porphyrin molecule has lesser number of conjugations (enhancing the electron correlation effect) which makes it the good prospect in this line of research.

Furthermore, in order to clarify the basic  $\pi$ -electronic feature of the porphyrins, charge-transfer complexes were prepared and the charge-transfer interactions were investigated.

Chapter 1 of this thesis reviews the history of molecular conductors. The principles behind the conductivity of molecular crystals are also discussed. A brief overview of the phthalocyanine and porphyrin conductors is also presented.

Chapter 2 describes the synthesis of the starting material, 5,10,15,20-tetramethyl-21*H*,23*H*-porphine,  $[H_2(tmp)]$  for the two of the  $H_2(tmp)$  charge-transfer complexes which had to be prepared. This chapter also demonstrates how all of the porphyrin complexes were prepared and the methods

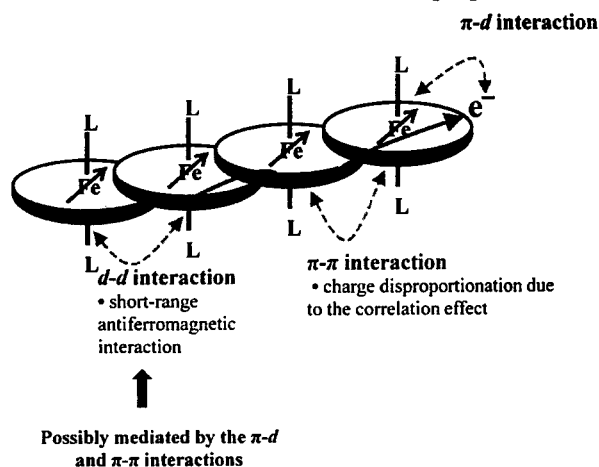


Figure 1. The Phthalocyanine Conductor System

used for the crystal growth. Charge-transfer complexes of  $H_2(tpp)$  (5,10,15,20-tetraphenyl-21*H*,23*H*-porphine) and  $Ni(tpp)$  were successfully produced by combining the donor and acceptor molecules and slow evaporation of the solvents. For  $H_2(tmp)$  complexes slow liquid diffusion method worked well.

Chapter 3 includes the characteristics and properties of all the prepared porphyrin complexes. The charge transfer characteristics of all the complexes were determined by crystal structure, IR spectroscopy, diffuse reflectance spectroscopy, and consultation with the ionicity diagram. From the crystal structure, the bond lengths of the acceptor molecules are described to be in the neutral state, thus, making the complexes also neutral. The IR spectra of the complexes also showed vibrations that of neutral TCNQ,  $F_2TCNQ$  and  $F_4TCNQ$ ; again showing that the complexes are neutral. The diffuse reflectance spectra showed a charge transfer band characteristic of neutral charge-transfer complexes. These results are consistent with the ionicity diagram where the positions of the CT complexes are found in the neutral region of the diagram.

The calculation of the overlap integrals provided the evidence that both  $a_{2u}$  and  $a_{1u}$ -type MOs of the porphyrin donor molecule contribute to the CT interaction, although a varying degree of the contributions from these MOs was observed in the formation of CT complexes. The conclusion from this study is that both the HOMO and the next-HOMO of porphyrins can contribute to the charge-transfer events.

Chapter 4 presents the preparation and the characterization procedures carried out for the synthesis of the axially ligated porphyrins. As the preliminary study toward the  $\pi-d$  system of the axially ligated porphyrin complexes, axially ligated  $Co(tpp)$  and  $Co(tmp)$  anionic complexes were prepared, and their crystal structures and optical properties were investigated. Crystals were not obtained for the axially ligated  $Co(tpp)$ , while the axially ligated  $Co(tmp)$  gave the porphyrin skeleton highly distorted. To examine the possibility of obtaining conductors based on these complexes, electrolysis was also carried out. The results from IR spectroscopy, diffuse reflectance spectroscopy, and conductivity measurements suggested that the electrolyzed  $[Co(tmp)(CN)_2]^-$  salts contained fully oxidized neutral radicals of  $[Co(tmp)(CN)_2]$ .

Chapter 5 summarizes the importance of this research, future aspects, and the concluding remarks.

# 学位論文審査の要旨

主査	教授	稲 辺	保
副査	教授	石 森	浩一郎
副査	教授	佐 田	和 己
副査	教授	鈴 木	孝 紀

## 学位論文題名

### Design, Structure, and Physical Properties of Molecular Solids Based on Porphyrin Complexes

(ポルフィリンに基づく分子性固体の設計及び構造、物性研究)

現在までに、有機分子または金属錯体を構成成分とする分子性導電体は多数報告されているが、その中でも軸配位型フタロシアニン (Pc) 導電体はユニークな $\pi$ - $\pi$ 積層構造を有し、特異な磁気輸送特性を示すことから注目されている。この特異な物性は、Pc 配位子の $\pi$ 電子系に収容された伝導電子と中心金属の d-軌道に収容された局在磁気モーメントの相互作用 ( $\pi$ -d 相互作用) によって引き起こされているが、この起源には分子間の $\pi$ - $\pi$ 相互作用が深く関わっている。すなわち、 $\pi$ - $\pi$ 相互作用が比較的弱いために電子間の反発エネルギー (電子相関) の影響を強く受け $\pi$ 電子系は局在性を帯びるが、さらに磁気モーメントが存在すると伝導電子の局在化はより一層強く発達する。ここに外部磁場が作用することで局在性が解かれ、巨大負磁気抵抗という特異な物性が生じていると考えられている。この磁気輸送特性の発現機構を解明するためには $\pi$ 電子系の役割を明らかにする必要があり、そのためには Pc 系とは異なる電子相関効果を持つ $\pi$ 共役系配位子が必要となる。そこで、著者は $\pi$ 電子系のより縮小したポルフィリンに注目し、 $\pi$ 電子系の特性を明らかにする目的で電荷移動錯体と軸配位型錯体の分子性固体の構造と物性の研究を行っている。

ポルフィリン骨格は Pc 骨格よりも電子供与性が強いことが知られているが、さらにほぼ縮重している 2 つの異なる対称性の分子軌道が両者ともに HOMO 候補となるため、Pc 系とは異なる $\pi$ -d 相互作用が実現される可能性を秘めている。しかし、ポルフィリンを電子供与体成分とした $\pi$ - $\pi$ \*電荷移動 (CT) 錯体はほとんど知られていなく、CT に伴う HOMO 特性の詳細については全く未知であった。そこで著者はポルフィリン核のメソ位にフェニル基をもつ tpp とメチル基を持つ tmp の CT 錯体 5 種を作製し、結晶構造、分子構造を X 線回折実験で調べ、電子状態を赤外分光および可視・近赤外領域の拡散反射スペクトルにより調査し、それぞれ中性基底状態であることを明らかにした。さらに、構造データを用いて供与体・受容体間の重なり積分を評価することで、2 つの HOMO 候補の軌道の両方が常に CT 相互作用に関わっていることを明らかにしている。

さらに著者は、tpp および tmp 錯体を用いて軸配位型導電体への展開を図っている。まず金属挿入により Co 錯体を合成し、次いでシアン化物イオンとの反応によりアニオン型のシアノ置換 Co 錯体を合成し、キャラクタリゼーションを行っている。そのアニオン錯体を電解酸化する事で中性ラジカルと考えられる生成物を得るところまで研究を進めているが、電気伝導度は Pc 系よりもかなり低いことから、当初の目的通り電子相関のより強い系となっていることが示唆されている。

以上著者は、ポルフィリン誘導体の CT 錯体の構造・物性研究によって $\pi$ 電子系の特性を明らかにし、さらに軸配位型の錯体を合成し導電体作製へと展開している。これらの研究は今後、磁性イオンを組込んだ導電体への展開の足掛かりとなり、 $\pi$ 共役系配位子錯体で構成される $\pi$ -d 系導電体の特異な磁気輸送特性の機構解明にも役立つと考えられる。本論文の内容の一部は既に国際的に権威ある学術雑誌に掲載され、高い評価を受けている。よって審査員一同は著者が博士 (理学) の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。