

# 希土類ダブルデッカー型錯体の磁気特性と $\pi$ 系フィリング制御による伝導性変調手法の開発

(東北大院理) 佐藤 鉄

メタロフタロシアニンは、配位子の  $18\pi$  電子系に基づく芳香族安定性と錯形成の容易さからこれまで多くの錯体が報告されている。これらの錯体は、イオン半径に由来した多様な配位様式をとることや配位子の酸化還元特性に依存した豊富な電子受容能を持つことが特徴として挙げられる<sup>[1]</sup>。

これまでに私は、中心金属が希土類のフタロシアニン錯体、特にダブルデッカー型錯体に着目し、「 $\pi$ -f相互作用の発現」をテーマとして研究を展開してきた。希土類錯体は大きな磁気モーメントを持つことから単分子磁石の有力な候補であり、一軸異方性に起因した遅い磁化緩和挙動を示すことが知られている。これらは効果的に基底項を配位子場分裂させることで、ブロッキング温度を飛躍的に上げることが可能であるため、メモリ材料などへの応用が期待されている<sup>[2]</sup>。その中でも私は、多重機能化や新奇電子状態を観測するために機能性分子にあえて「分子間相互作用」を積極的に取り入れることを戦略として研究を進めてきた。メタロフタロシアニンの中でも無置換フタロシアニンからなる錯体は、多様な結晶多型に応じて固体物性値もさまざまに変化する。特に直線状に配向した一次元部分酸化錯体 (MPcI) は古くから良伝導体であることが知られており<sup>[3]</sup>、中心金属やカウンタイオンの選択によって伝導挙動を細かくコントロールすることが可能である。この“配向”は移動積分にして数百 meV を超える強力な分子間相互作用であり、本発表では、これを希土類ダブルデッカー錯体と組み合わせることで、これまでに分子性化合物において報告がなかった価数錯体の合成や、金属伝導を持つ単分子磁石<sup>[4]</sup>、4f 電子系原子価揺動の観測などについて調査した内容を報告する。

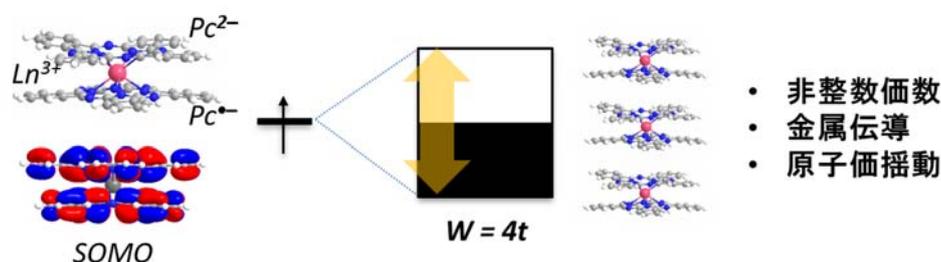


Figure1. ダブルデッカー型錯体積層による多重機能の発現

[1] M. K. Engel et al., *The Porphyrin Handbook*, **2003**, 20, 1

[2] F. Guo et al., *Science*, **2018**, 362, 1400

[3] C. J. Schramm et al., *Science*, **1978**, 200, 47

[4] T. Sato et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, 60, 21179