

3P014

TPP[Cr^{III}(Pc)X₂]₂ (X = CN, Cl, Br)の作成とその構造・物性 (北大院・理)

○山田 薫平, Derrick Ethelbherth C. Yu, 稲辺 保

軸配位子を導入したフタロシアニン (Pc) は、軸配位子の立体反発によって図 1 のようにずれた π 積層構造の導電体を与える。また、中心金属の電子状態によって π - d 相互作用を示す系も知

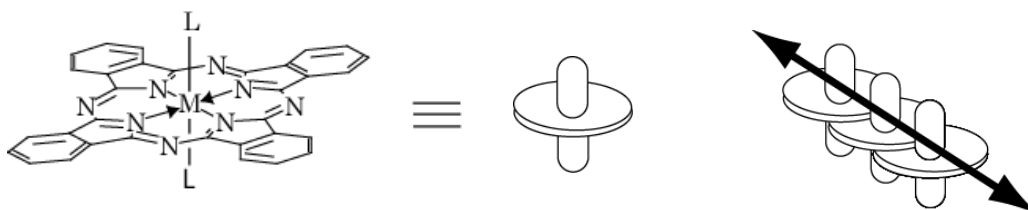
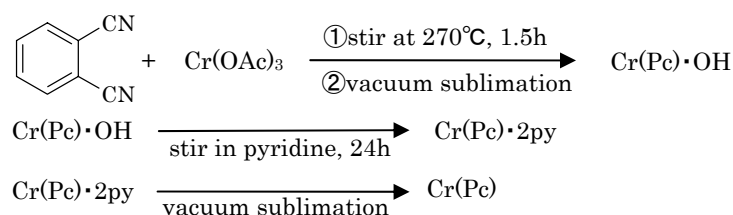


図 1 軸配位子を持つ Pc の 1 次元積層

られている。1 次元部分酸化塩として TPP[M(Pc)(CN)₂]₂ (M = Co, Fe)がすでに報告されている (TPP = tetraphenylphosphonium)が、常磁性 ($S = 1/2$) である Fe^{III} を中心金属とする結晶の比抵抗は、非磁性である Co^{III} と比較するとかなり大きな値を示す。これは Pc 環の π 軌道に存在する伝導電子と Fe^{III} の d 軌道の不対電子との相互作用に起因するが、TPP[Fe(Pc)(CN)₂]₂ の結晶に磁場をかけると、比抵抗が大幅に減少する。本研究ではより多くの不対電子を持つ Cr^{III} を中心金属とするフタロシアニンを用い、対成分に TPP、軸配位子に CN、Cl、Br などを導入した部分酸化塩を作成し、それぞれの構造および物性を他の中心金属を用いた TPP 塩と比較することを目的とした。

既存の報告¹⁾にしたがって Cr^{II}(Pc)を合成した(Scheme1)。合成の過程で生成する Cr^{III}(Pc)・OH を、TPP・X (X = Cl, Br) を電解質、アセトンを溶媒として、電解結晶成長を行うことで黒



Scheme1

色の針状晶 TPP[Cr^{III}(Pc)X₂]₂ を得た。どちらの結晶も Pc 環が c 軸方向に 1 次元的に積層した構造 (図 2: TPP[Cr^{III}(Pc)Cl₂]₂) で、晶系は tetragonal、空間群は $P4_2/n$ 、 Z 値は 2 であり、M = Co, Fe と同形である。また、Pc 環の π 軌道同士の重なり積分値を拡張ヒュッケル法で求めると、どちらも 0.010 程度であった。この値は M = Co, Fe と同程度である。

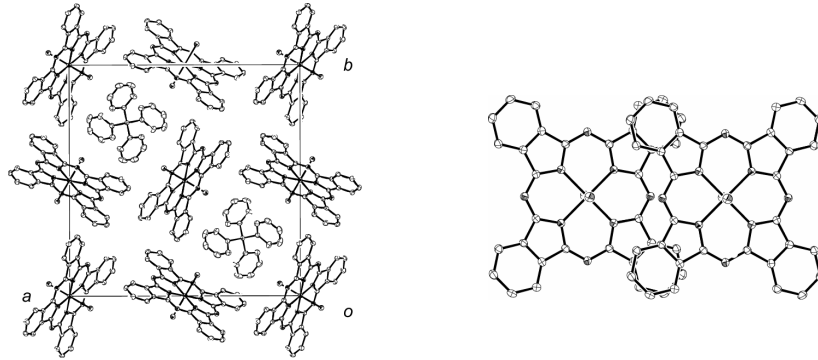


図2 TPP[Cr^{III}(Pc)Cl₂]₂ の結晶構造と、Pc 環の重なりの様子

図3は TPP[M^{III}(Pc)Cl₂]₂ (M = Cr, Fe²⁺, Co²⁺)の比抵抗、図4は TPP[M^{III}(Pc)Br₂]₂ (M = Cr, Fe²⁺, Co²⁺)の比抵抗の温度変化である。これらの結晶は 3/4-filled の金属的なバンド構造を持つが、どれも見かけ上半導体的な挙動を示す。また、どちらの結晶も中心金属の磁気モーメントが最も大きいと予想される Cr^{III} の結晶がもっとも大きな比抵抗を示し、見かけの活性化エネルギーはそれぞれ 0.042eV、0.093eV であった。

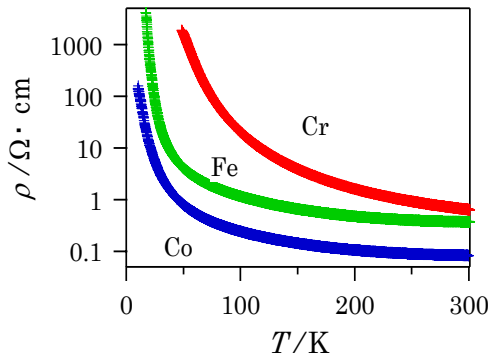


図3 TPP[M^{III}(Pc)Cl₂]₂(M = Cr, Fe, Co) の比抵抗の温度依存性

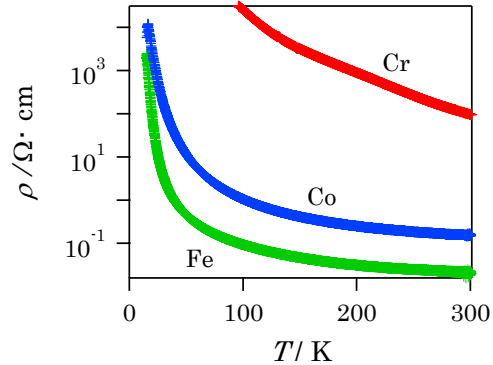


図4 TPP[M^{III}(Pc)Br₂]₂(M = Cr, Fe, Co) の比抵抗の温度依存性

図5は TPP[Cr^{III}(Pc)Cl₂]₂の磁化率のグラフである。室温付近の χT の値は $\sim 1.6 \text{ emu} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ となり、 $g = 2$, $S = 3/2$ で予想される値、 $1.88 \text{ emu} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ に近く、Cr^{III} が $S = 3/2$ であることが確認できる。Fe^{III} に比べ、Cr^{III} のより大きな磁気モーメントが比抵抗の増加の原因であると考えられる。また、 c 軸に対して平行および垂直方向の磁化率を測定したが、Fe^{III} と異なり、異方性はほとんど見られなかった。

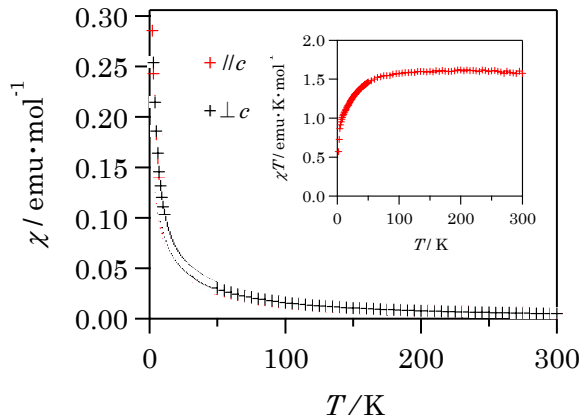


図5 TPP[Cr(Pc)Cl₂]₂ の磁化率の温度依存性

現在エタノール中で Cr(Pc) を KCN と反応させることにより、軸配位に CN を導入したフタロシアニンを作成中である。 TPP[Cr^{III}(Pc)(CN)₂]₂ を作成し、一連の化合物について構造および物性について系統的に調べる予定である。

1)Elvidge, J. A 他, *J. Chem. Soc.*, 1961, 1257.

2)Derrick E. C. Yu 他 分子構造総合討論会(2005)