

3P047

有機ドナーPXX と軸配位コバルトフタロシアニン錯体からなる 導電体の結晶成長

(北大院理) ○渡邊 直子, 稲辺 保

【序】

有機ドナー分子 PXX (*peri*-xanthenoxanthene, Fig. 1a) とジシアノコバルトフタロシアニン ($[\text{Co}(\text{Pc})(\text{CN})_2]^-$, Fig. 1b) をアセトニトリル中で電解酸化すると、構造や物性の異なる三

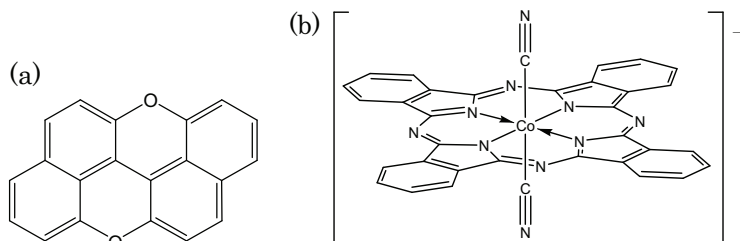


Fig. 1 (a)PXX, (b) $[\text{Co}(\text{Pc})(\text{CN})_2]^-$

種類の導電体が陽極上に析出する。これらの導電体は $[\text{PXX}]_x[\text{Co}(\text{Pc})(\text{CN})_2] \cdot (\text{CH}_3\text{CN})_y$ という化学式で表すことができる。これらを(x,y)塩としたとき、(1,0), (2,0), (2,1)塩ができることがわかっている。(1,0)塩は針状結晶で、フタロシアニンユニットは一次元鎖が二本隣接したラダー構造をとり (Fig. 2a)、電気伝導度は 100 K 以上で金属的挙動を示す^[1]。(2,0)塩は針状結晶で、フタロシアニンユニットはラダー構造をさらに拡張した二次元シート構造をとり (Fig. 2b)、電気伝導度は(1,0)塩より高いが、きわめて析出しにくい^[2]。(2,1)塩は板状結晶で、フタロシアニンユニットは格子状の二次元シート構造をとり (Fig. 2c)、電気伝導度は常圧では半導体的挙動、圧力下では金属的挙動を示す^[3]。本研究ではこれらの導電体が電極上で成長する様子をその場観察し、それぞれの結晶の核形成にどのような違いがあるのかを調べることを目的とした。

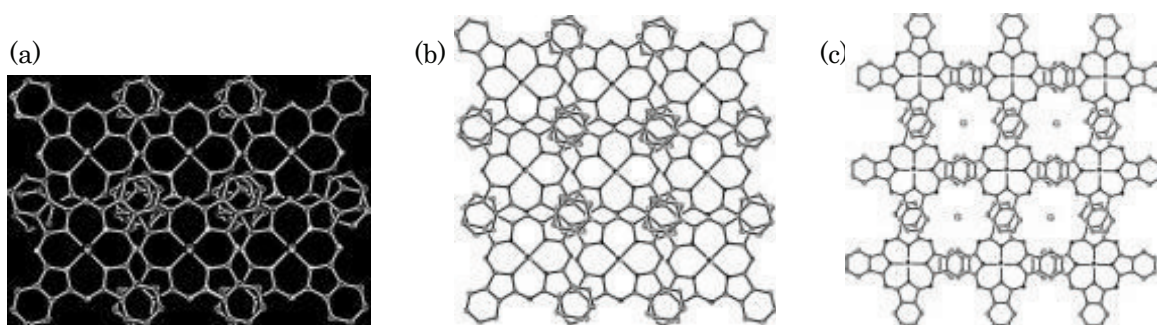


Fig. 2 (a)(1,0)塩, (b)(2,0)塩, (c)(2,1)塩のフタロシアニンユニットの構造

【実験 1】

それぞれの結晶が成長する条件を調べるために、電流や試薬の量などの条件を変化させて電解を行った。電流を 0.5~40 μA の範囲で変化させたところ、おおよそ 5 μA 以下では(2,1)塩 (Fig. 3a)、5 μA 以上では(1,0)塩 (Fig. 3b) が得られた。試薬の量を変化させた場合、 $[\text{Co}(\text{Pc})(\text{CN})_2]^-$ を多く加えると PXX を含ま

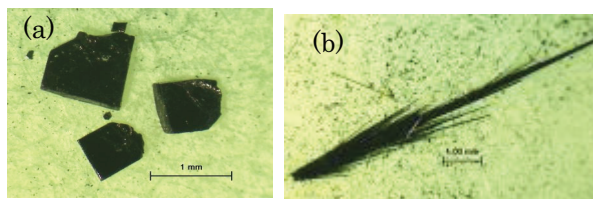


Fig. 3 (a)(2,1)塩, (b)(1,0)塩

ない針状結晶が析出したが、PXX を多く加えても電流と析出する結晶との関係に変化は見られなかった。(2,0)塩は現在までの実験では得られていない。

【実験 2】

(2,1)塩と(1,0)塩が電極上に析出する様子を、CCD カメラを用いてその場観察した。(2,1)塩では最初に析出する結晶の数は少なくまばらであったが、それぞれが徐々に大きくなっていく様子が観察された (Fig. 4b)。(1,0)塩では、一気に電極全体を覆うように多数の細かい結晶が析出していた (Fig. 4c)。

ここまでの結果から、(2,1)塩と(1,0)塩の核形成には、電流値の大きさ、すなわち PXX と $[\text{Co}(\text{Pc})(\text{CN})_2]^-$ が酸化される速度が大きく影響していると考えられる。

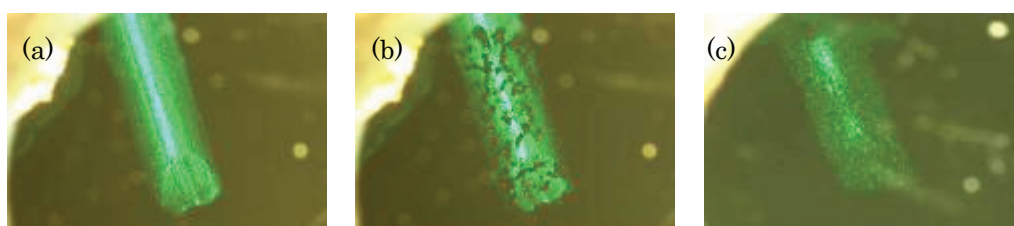


Fig. 4 (a)結晶成長前の電極 (b)(2,1)塩,(c)(1,0)塩の成長初期段階

【実験 3】

電解の途中で電流を変えた場合、核形成や結晶成長はどのように変化するのかということについて、実際に電流を変化させて検討した。ここで析出した結晶を観察することにより、最初にできた核と電流を変化させることで新しくできた核のどちらが結晶成長を支配しているのかを知ることができる。

(2,1)塩が析出する条件である $2 \mu\text{A}$ から(1,0)塩が析出する条件である $10 \mu\text{A}$ へ電流値を上げた場合、はじめに $2 \mu\text{A}$ で電解した期間が 2 日以内のときは(1,0)塩と(2,1)塩が並んで、または重なって析出した。2 日以上のはきは(2,1)塩のみが得られた。 $10 \mu\text{A}$ から $2 \mu\text{A}$ へ電流値を下げた場合、 $10 \mu\text{A}$ で電解した時間が 5 分または 10 分のときには(2,1)塩のみが、30 分以上のときは(2,1)塩と(1,0)塩が同時に析出した結晶 (Fig. 5) が見られた。

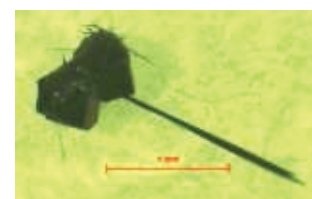


Fig. 5 (2,1)塩と(1,0)塩が同時に成長した結晶

この結果から、途中で電流を変化させた場合には、最初にできた核と新しい電流で優先的にできる核の両方から同時に結晶が成長するということがわかった。

- [1] S. Takano, T. Naito, and T. Inabe, *Chem. Lett.*, **1998**, 1249
- [2] T. Asari, T. Naito, T. Inabe, M. Matsuda, and H. Tajima, *Chem. Lett.*, **33**, 128 (2004)
- [3] T. Asari, M. Ishikawa, T. Naito, M. Matsuda, H. Tajima, and T. Inabe, *Chem. Lett.*, **34**, 936 (2005)