

3P059

## 有機導電体 $M[\text{Co}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_2 \cdot 4\text{EtOH}$ ( $M = \text{Na}, \text{K}$ ) の構造と物性

(北大院理)

○田中 康博, 高橋 幸裕, 内藤 俊雄, 稲辺 保

<序>

コバルトフタロシアニン分子に CN 基を配位させた  $[\text{Co}(\text{Pc})(\text{CN})]^\cdot$  は、電解酸化することで一次元導体  $\text{TPP}[\text{Co}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_2$  (TPP=tetraphenylphosphonium) を与えることが知られている。この塩は均一な面間距離の  $\pi$ - $\pi$  積層鎖を持ち (Fig.1)、Pc 環は 0.5e 部分酸化されているため 3/4-filled の金属的なバンド構造を持つが、電気伝導度は 300 K 以下で熱活性型の挙動を示す。これは電子相関によって電荷の不均化が起きたためであることが、 $^{59}\text{Co}$ -NQR の測定により示唆されている<sup>1)</sup>。前回、本討論会でフタロシアニン分子の積層が同様である物質  $\text{K}[\text{Co}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_2 \cdot 4\text{EtOH}$  について報告した。この物質の電気伝導度は 70 K 以上で金属的な挙動を示し、TPP 塩とは電荷の不均化の度合に違いがあることが分かった。

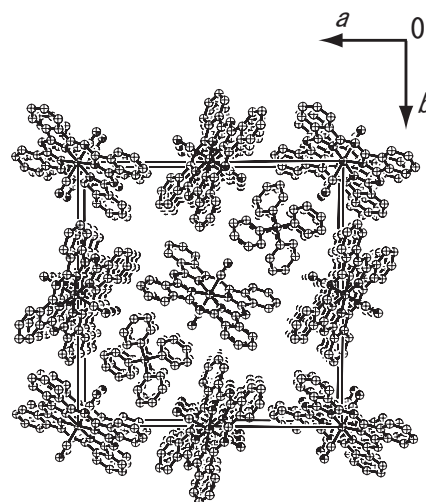


Fig.1

今回、カチオン部のアルカリ金属イオンを K イオンから Na イオンに変えた  $\text{Na}[\text{Co}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_2 \cdot 4\text{EtOH}$  の作製に成功したので、その結晶構造と比抵抗の温度変化を報告する。

<実験>

$\text{Na}[\text{Co}(\text{Pc})(\text{CN})_2]$  をエタノール溶媒中で電気化学的に酸化することで、 $\text{Na}[\text{Co}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_2 \cdot 4\text{EtOH}$  の単結晶を得た。結晶構造を X 線結晶構造解析により求め、比抵抗の温度変化について測定を行った。

<結果>

$\text{Na}[\text{Co}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_2 \cdot 4\text{EtOH}$  の結晶構造を Fig.2 に示す。フタロシアニン分子が c 軸方向に一次元積層鎖を形成し、正方晶系に配列している。またフタロシアニン分子の対成分として、Na イオンにエタノールが 4 分子配位した unit が導入されている。フタロシアニン分子とカチオン unit の組成比が 2:1 であるため、Pc 環は形式的に 0.5e 部分酸化された状態である。また得られた原子座標より拡張ヒュッケル法よりフタロシアニン分子の HOMO の重なり積分を計算したところ  $7.5 \times 10^{-3}$  であった。

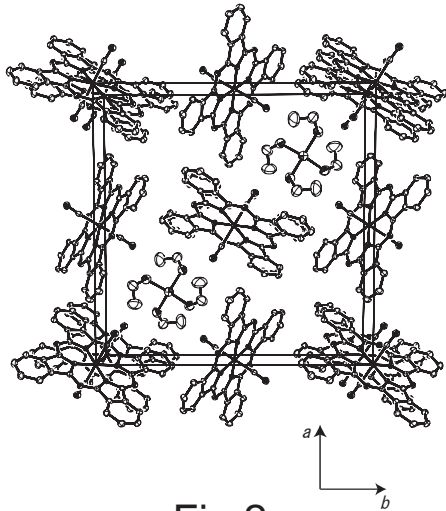


Fig.2

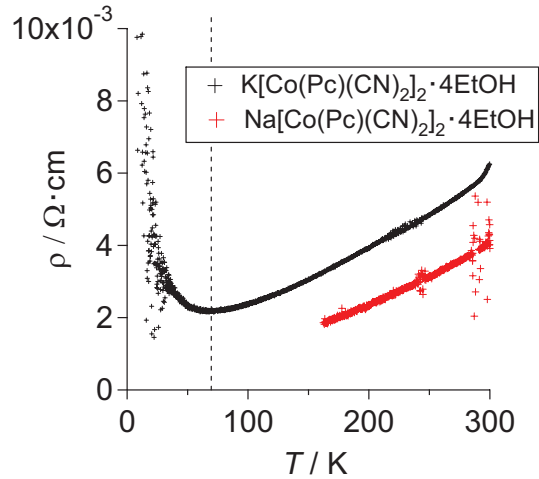


Fig.3

$\text{Na}[\text{Co}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_2 \cdot 4\text{EtOH}$  の結晶構造は、ほぼ  $\text{K}[\text{Co}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_2 \cdot 4\text{EtOH}$  と同様である。格子定数は  $\text{Na}[\text{Co}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_2 \cdot 4\text{EtOH}$  の方が  $c$  軸方向について若干縮んでいる。また原子座標より計算したフタロシアニン分子の HOMO の重なり積分は  $\text{K}[\text{Co}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_2 \cdot 4\text{EtOH}$  の方が若干大きい ( $7.9 \times 10^{-3}$ )。これらのことより  $\text{Na}[\text{Co}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_2 \cdot 4\text{EtOH}$  ではカチオンが比較的小さいため、 $\text{K}[\text{Co}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_2 \cdot 4\text{EtOH}$  に比べ  $c$  軸方向へ縮み、フタロシアニン分子同士の相互作用が相対的に小さくなったと考えられる。

$\text{Na}[\text{Co}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_2 \cdot 4\text{EtOH}$  の Pc 環積層方向における比抵抗の温度変化を  $\text{K}[\text{Co}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_2 \cdot 4\text{EtOH}$  のデータと合わせて Fig.3 に示す。 $\text{Na}[\text{Co}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_2 \cdot 4\text{EtOH}$  の比抵抗測定はまだ完了していないが、300 K での値が  $3.5 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$  であり、室温以下で温度変化に対し金属的な挙動を示している。

比抵抗の温度変化は、 $\text{K}[\text{Co}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_2 \cdot 4\text{EtOH}$ 、 $\text{Na}[\text{Co}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_2 \cdot 4\text{EtOH}$  とともに近い値で同様の挙動を示している。Pc 環同士の相互作用の弱い  $\text{Na}[\text{Co}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_2 \cdot 4\text{EtOH}$  の方が低い比抵抗値を示しているが、この値については再測定を重ね再現性を確認したいと考えている。

今後は  $\text{Na}[\text{Co}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_2 \cdot 4\text{EtOH}$  の比抵抗の温度変化を明らかにし、他の物性とともにより  $\text{K}[\text{Co}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_2 \cdot 4\text{EtOH}$  と比較し、両者の違いを明らかにするとともに、 $\text{TPP}[\text{Co}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_2$  との物性の違いがどのような理由から生じているのかを調べる予定である。

- 1) N. Hanasaki, K. Masuda, K. Kodama, M. Matsuda, H. Tajima, J. Yamazaki, M. Takigawa, Y. Yamaura, E. Ohmichi, T. Osada, T. Naito and T. Inabe, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **75**, 104713 (2006).