

## PtPc(FeCl<sub>4</sub>)<sub>0.67</sub> の結晶構造

(和歌山大院・システム工\*, 和歌山大・システム工\*\*) ○中西 健太\*, 山門 英雄\*\*

**【序】** 白金フタロシアニン(PtPc)を用い、対アニオン FeCl<sub>4</sub> と組み合わせることで新規部分酸化塩 PtPc(FeCl<sub>4</sub>)<sub>0.67</sub> を合成した。白金フタロシアニンを用いた部分酸化塩は以前に何種類か報告されており <sup>1)</sup>(PtPc(ClO<sub>4</sub>)<sub>0.5</sub>、PtPc(AsF<sub>6</sub>)<sub>x</sub>)、いずれも晶系は正方晶系であったが、今回得られた PtPc(FeCl<sub>4</sub>)<sub>0.67</sub> 部分酸化塩は三斜晶系であった。

**【実験】** PtPc は塩化白金(II)とフタロジニトリルをアルゴン雰囲気下で加熱攪拌することで得られ、それを 1 回昇華精製行ったものを用いた。また支持電解質の TEA・FeCl<sub>4</sub> は TEA・Cl と塩化鉄Ⅲ六水和物をそれぞれ塩酸に溶かし、2 つの溶液を攪拌しながら混合することで沈殿として得られ、エタノールと水の混合溶媒で再結晶を 1 回行ったものを使用している。錯体の合成は電解法で行っており、2  $\mu$  A の電流を 1 週間程度流すことで、陽極表面に紫色の針状結晶を得た。

**【結果と考察】** X 線結晶構造解析の結果を図 1 に示す。PtPc 環は a 軸方向に積層しており、組成比は PtPc:FeCl<sub>4</sub>=3:2 となっていた。空間群は  $P\bar{1}$  で晶系は三斜晶系となっており、これは PtPc 部分酸化塩では初めてみられる晶系であった。PtPc 環は三量体化していて、三量体内の分子面間距離は 3.155 Å、三量体間の分子面間距離は 3.307 Å となっていた。図 1 には描いていないが、溶媒として用いた 1-クロロナフタレンが格子の中心部分に入っている可能性があり、R-factor は 7.87% である。

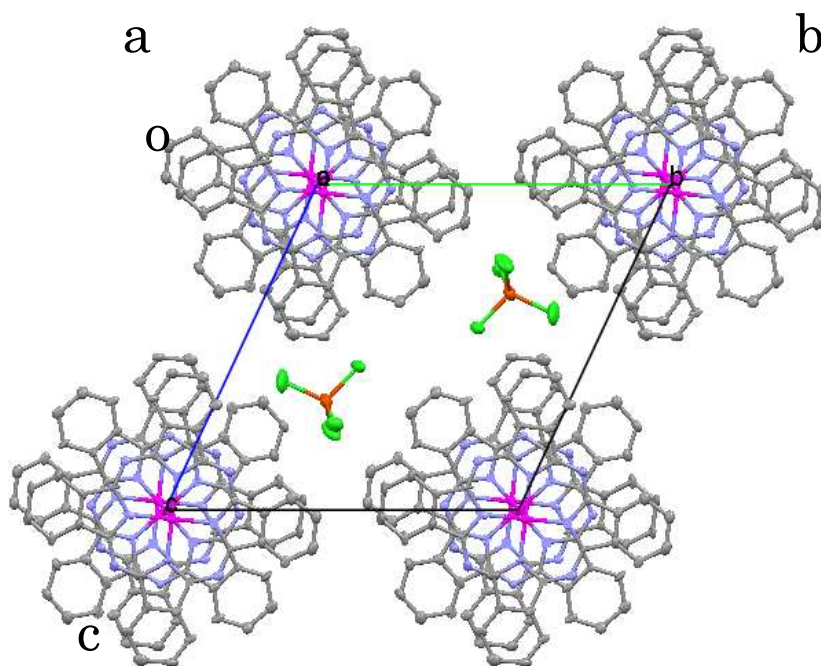


図 1 PtPc(FeCl<sub>4</sub>)<sub>0.67</sub> 塩の a 軸投影図

図 2 に PtPc(FeCl<sub>4</sub>)<sub>0.67</sub> の電気伝導度の温度依存性を示す。測定は 2 端子法で行っており、印加電圧は 10V で、温度を毎分 1K ずつ下げ 300K～236K の間で測定を行った。活性化エネルギーをアレニウスの式  $\sigma = A \exp(\frac{-E_a}{k_B T})$  に当てはめて見積もると、 $E_a = 0.35 \text{ eV}$  (259K～241K) であった。

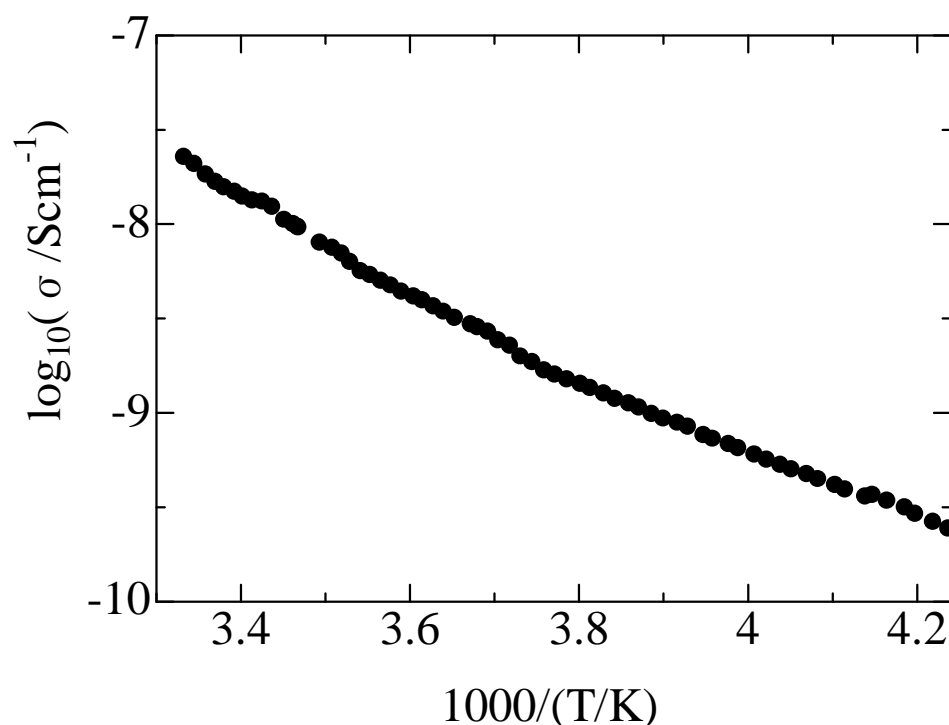


図 2 PtPc(FeCl)<sub>0.67</sub> の電気伝導度の温度依存性(cooling)

IR 測定について、H.Homborg<sup>2)</sup>らの研究によると金属フタロシアニンと対アニオンが錯体を形成する際に、対アニオンによって環の金属部分ではなく有機配位子部分から電子が引き抜かれると、部分酸化塩では中性の金属フタロシアニンに比べて 1289cm<sup>-1</sup>、1508cm<sup>-1</sup> 付近のピーク強度が弱くなり、反対に金属フタロシアニンでは弱かった 1353cm<sup>-1</sup>、1453cm<sup>-1</sup> 付近のピークが強くなるということが報告されており、本研究で得られた結果もおおむね同様の変化が見られることから部分酸化塩中の PtPc は金属部分ではなく配位子部分が酸化されていると考えられる。また 4500cm<sup>-1</sup> 付近にブロードなピークが広がっており、これは錯体のバンド間遷移に相当すると考えられる。この値は電気伝導度測定から見積もった活性化エネルギーの 2 倍ともおおむね一致する。

#### 参考文献

- 1) H. Yamakado, et al *Bull. Chem. Soc Jpn.* 62, 2267-2272 (1989)
- 2) H. Homborg *Z. Anorg. Allg. Chem.* 507, 35(1983)