

希土類およびランタノイドフタロシアニンの物性

(熊本大自然院¹・熊本大理²) ○中堀 靖範¹・藤本 斉²・松崎 晋²

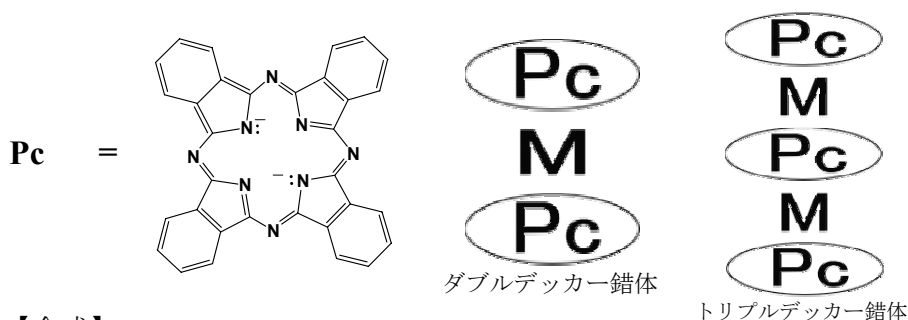
【序論】

フタロシアニン化合物は可視紫外領域に強い吸収帯を持ち、熱的、化学的に安定な有機金属錯体である。その特異的な性質から有機顔料として用いられてきたが、近年では半導体材料や光学記録材料など工業的に幅広く応用されている。

フタロシアニンには多くの金属錯体が存在する。三価、四価の金属と錯体を形成する場合、フタロシアニン配位子の平面性によりスタック構造をとることができる。その中でも、二層構造のものはダブルデッカー錯体、三層構造のものはトリプルデッカー錯体とされている(Fig.1)。スタック構造のフタロシアニン錯体は中心金属を変えると、その物性も変わることが予想されている。また、三価の金属とダブルデッカー錯体を形成すると、安定な中性ラジカルとなる。これらのことから、近年フタロシアニン錯体における三価の金属が及ぼす効果が注目されている。

本研究では、三価の金属である希土類及びランタノイド金属のフタロシアニン錯体を合成し、分光学的手法によりそれらの電子構造や物性を比較することを目的としている。

Fig.1 希土類、ランタノイドフタロシアニン錯体の構造



【合成】

合成は文献を参考にした。ダブルデッカー錯体は、フタロニトリル、金属酢酸化物、強塩基として DBU を 1-ヘキサノールに加え、5 時間加熱還流することで粗生成物が得られた。トリプルデッカー錯体はジリチウムフタロシアニンとトリスアセチルアセトナト金属(III)水和物から直接合成し、粗生成物を得ることができた。全ての粗生成物はソックスレー抽出、シリカゲルによるカラムクロマトグラフィー、真空昇華などにより分離、精製した。

各錯体はマスペクトルにより同定した。また赤外、紫外可視、ラマンスペクトルにより評価した。

【結果】

ダブルデッカー錯体の合成では、中心金属のイオン半径が大きいほど不純物が多く含まれ、合成しにくいことがわかった。

各錯体の赤外吸収スペクトルを比較すると、全て同じスペクトルパターンが得られた。しかし、Fig.2 に示すように特定のピークは錯体により位置が変化していることがわかった。さらに、このシフトの変化は中心金属のイオン半径の大きさに比例することがわかった。

紫外可視吸収スペクトルにおいても、全ての錯体と同じスペクトルパターンを示した。中心金属のイオン半径の大きさに依存してシフトする Q バンドと共に、他の吸収帯も中心金属のイオン半径の大きさにより変化することがわかった(Fig.3)。特に、450nm 付近の吸収は、イオン半径の小さい Sc, Y, Lu などでは一つの吸収であるが、イオン半径の大きい Pr, Sm などでは吸収が分裂することがわかった。この吸収帯の帰属は明確にわかっていないため、分裂の原因については現在検討中である。

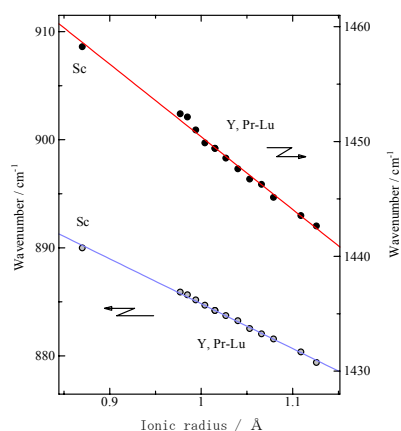


Fig.2 赤外スペクトルの変化

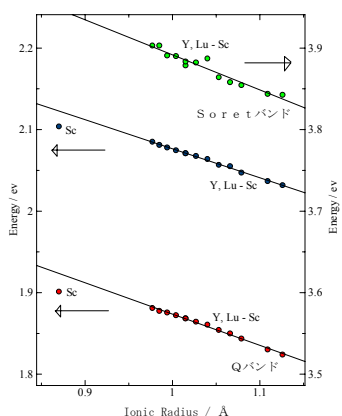


Fig.3 UV スペクトルの変化

UPS スペクトルを測定し、ダブルデッカー錯体の電子構造についても検討した。ダブルデッカー錯体の両側のフタロシアニン配位子は中心金属により密接な距離に保たれているため、強い π 電子の重なりが生じ、それによりしきい値が小さくなる傾向が見られる。またダブルデッカー錯体の UPS スペクトルでは、単層構造をした通常のフタロシアニンでは一つであった価電子帯の最低エネルギーのピークが分裂する。中心金属が変わることによるスペクトルの相異より、この分裂の原因について検討中である。