

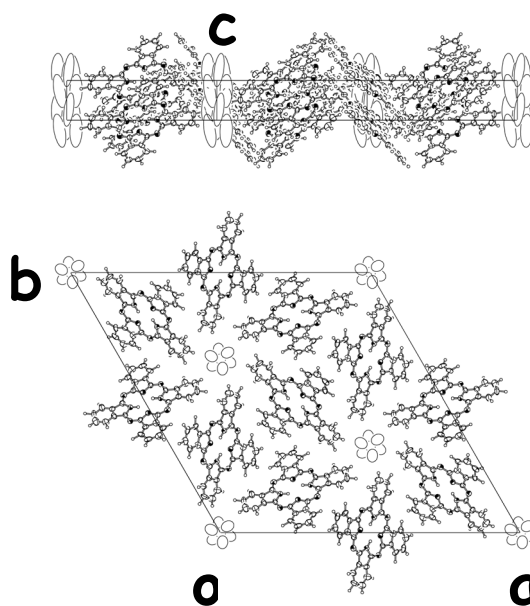
フタロシアニンを含むフレキシブルな単結晶

(和歌山大システム工¹・名工大院工²・名工大セラ研³)○山門英雄¹・奥野祐之^{1,*}・佐藤文治^{2,+}・井田隆³・虎谷秀穂^{3,#}

【序】 「フレキシブル」である(小さな曲率半径で曲げて折れない)ということと、「単結晶」であるということは、常識的には通常の分子性結晶やイオン性結晶では両立し難いことである。一方金属元素単体や、アスベストのような物質についてはひげ結晶(ウィスカー)の存在が知られており、結晶中に含まれる転位の数に極端に少ないために、力学的強度はその結晶の理想値(剛性率の1/100以上)に近い値を示し、その工学的応用も期待されているが、ひげ結晶の太さは通常0.1 μm から10 μm 程度までである。筆者はこれまで有機色素分子であるフタロシアニンの陽イオンと、 AsF_6^- などの陰イオンを組み合わせ導電性結晶を作成してきたが、このほどフタロシアニン陽イオンと、 PF_6^- 陰イオンの組み合わせで、通常では考えられない「柔軟性」を持つ「単結晶」が作成できることを見出した。この物質は例えば長さ3mm、太さ20 μm 程度の針状単結晶でループを作っても折れず、外力を外せば元の形状に戻る。結晶母体分子が重合していない単結晶でありながら、これほどまでの柔軟性を示す結晶は筆者の知る限り他に類はなく、結晶構造との関係が注目される。

【実験・結果・考察】 昇華精製したフタロシアニン(H_2Pc)をアルゴンガスによる不活性雰囲気下で、蒸留した1-クロロナフタレンに溶かし、精製した $n\text{-Bu}_4\text{N}^+\cdot\text{PF}_6^-$ を支持電解質として電気化学的酸化法を2週間程行うことにより結晶を作成した。得られた結晶の典型的な大きさは長さ2mm、太さ15 μm 程度であった。元素分析、及び質量分析の結果から、この物質の組成は $\text{H}_2\text{Pc}(\text{PCl}_{0.5}\text{F}_{1.3}\text{O}_{4.1})_{0.3}$ と見積もられている。

粉末X線回折を用いた予備的な解析を行った後、分子科学研究所の理学・MERCURY-CCDシステムを用いて行った室温(296K)での単結晶構造解析の結果をFig. 1に示す。空間群はR3 $\bar{c}$ 、格子定数は $a=b=36.866(33)\text{ \AA}$ 、 $c=4.872(4)\text{ \AA}$ 、 $\gamma=120^\circ$ であった。この結晶構造は従来知られているフタロシアニン単体や、その部分酸化塩の結晶構造とは全く分子配列が異なり3回対称性を持ち、またab面内で隣り合う分子が交互に波打つようにアニオンを挟みながら配列してシート状構造を作っていることが特徴的で、このことが本結晶の力学的な柔軟性をもたらしているものと考えられる。

Fig.1 $\text{H}_2\text{Pc}(\text{PCl}_{0.5}\text{F}_{1.3}\text{O}_{4.1})_{0.3}$ の結晶構造

比較のため、今回同様な方法で新規に作成した、従来からその構造が知られているタイプ（テトラゴナルタイプ）の $\text{H}_2\text{Pc}(\text{PF}_6)_{0.43}$ の結晶構造(296K)を Fig.2 に示す。空間群は $P4/mcc$ 、格子定数は $a=14.148(3)\text{\AA}$ 、 $c=6.473(1)\text{\AA}$ であった。このタイプの結晶は非常に脆く割れやすい。

同様な構成分子やアニオンを持っていながら、これらの結晶において上記のような極端な力学的な性質の違いが見られるのは、主にこれらの分子配列様式に起因すると考えられる。

Fig.3 に四端子法により測定した $\text{H}_2\text{Pc}(\text{PCl}_{0.5}\text{F}_{1.3}\text{O}_{4.1})_{0.3}$ の電気伝導度の温度依存性のグラフを示す。室温で $8\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 程度の伝導度を示し、温度の低下に伴い伝導度の緩やかな低下が見られた。1次元 Narrow Gap モデル

$$\sigma(T) \propto T^{1/2+\alpha} \exp(-E_g/2k_B T)$$

を用いて最小自乗法であてはめると、 $\alpha=1.7$ 、 $E_g=0.1\text{eV}$ と見積もられる。一方、 $\text{H}_2\text{Pc}(\text{PF}_6)_{0.43}$ の電気伝導度は室温で約 $80\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ の値を示し、その温度依存性は少なくとも室温から 200K までの間では金属的挙動 ($d\sigma/dT < 0$) を示した。

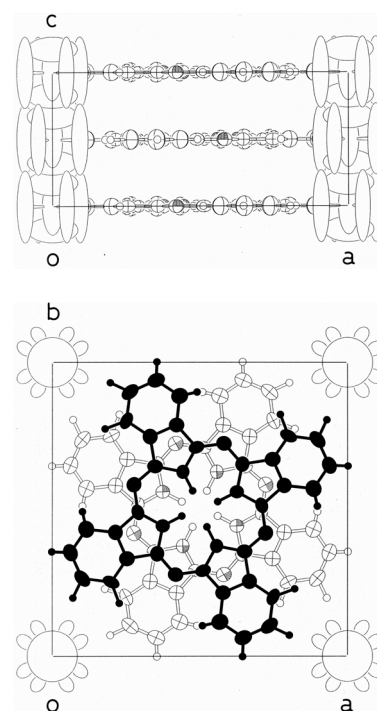


Fig.2 $\text{H}_2\text{Pc}(\text{PF}_6)_{0.43}$ の結晶構造

Fig.4 に H_2Pc 、 $\text{H}_2\text{Pc}(\text{PCl}_{0.5}\text{F}_{1.3}\text{O}_{4.1})_{0.3}$ 及び $\text{H}_2\text{Pc}(\text{PF}_6)_{0.43}$ の赤外吸収スペクトルを示す。 $\text{H}_2\text{Pc}(\text{PCl}_{0.5}\text{F}_{1.3}\text{O}_{4.1})_{0.3}$ について、フタロシアニン(Pc)環部分での重合や化学修飾は起きていないにもかかわらず、 H_2Pc 環由来のピークがブロードになっていることが特徴的であり、これは伝導電子と分子振動とのカップリングに起因すると考えられる。 H_2Pc 分子の 1500cm^{-1} の環呼吸モードのピーク強度は環の価数を反映することが知られており、 $\text{H}_2\text{Pc}(\text{PF}_6)_{0.43}$ については H_2Pc 環から電子が引き抜かれていることが明瞭に分かる。 $\text{H}_2\text{Pc}(\text{PCl}_{0.5}\text{F}_{1.3}\text{O}_{4.1})_{0.3}$ についてはスペクトルがブロードであるため H_2Pc 環の価数についての情報は引出しにくいですが、この結晶の導電性からみて、 H_2Pc 環から電子が引き抜かれ、イオン性を帯びていることはほぼ確実と考えられる。

【謝辞】 本研究は部分的に文部科学省科学研究費補助金（萌芽研究）の補助を受けて実施されている。

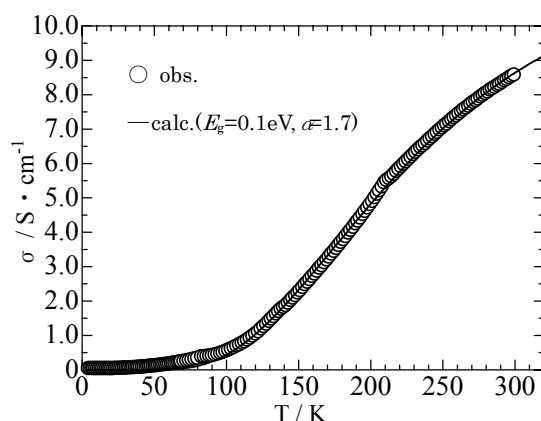


Fig.3 $\text{H}_2\text{Pc}(\text{PCl}_{0.5}\text{F}_{1.3}\text{O}_{4.1})_{0.3}$ の電気伝導度の温度依存性

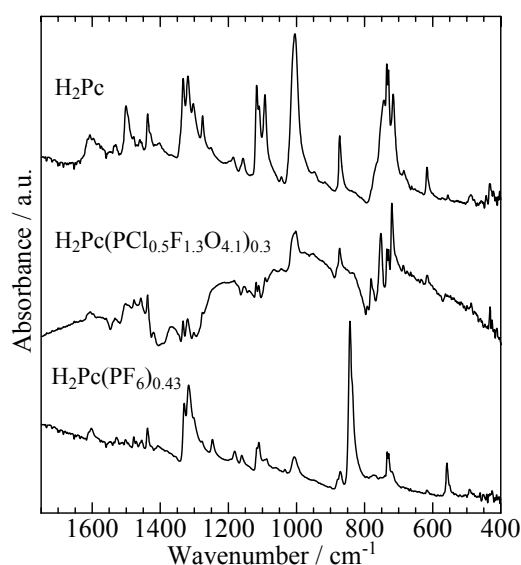


Fig.4 H_2Pc 、 $\text{H}_2\text{Pc}(\text{PCl}_{0.5}\text{F}_{1.3}\text{O}_{4.1})_{0.3}$ 、 $\text{H}_2\text{Pc}(\text{PF}_6)_{0.43}$ の赤外吸収スペクトル