

1P010

部分酸化塩 $\text{TPP}[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{Pc})\text{X}_2]_2$ ($\text{X} = \text{CN}, \text{Cl}, \text{Br}$)の作成とその構造・物性

(¹ 北大院理, ² 北大創成)

山田 薫平,¹ 内藤 俊雄,^{1,2} 稲辺 保¹

軸配位子を導入したフタロシアニンは、軸配位子の立体反発によって図 1 のようにずれた π 積層構造をとるため、1次元だけではなく2次元的、3次元的といった多様な積層配列をとることができる。これらの導電体は、電気化学的酸化により中性ラジカルまたは部分酸化塩として得ることができる。

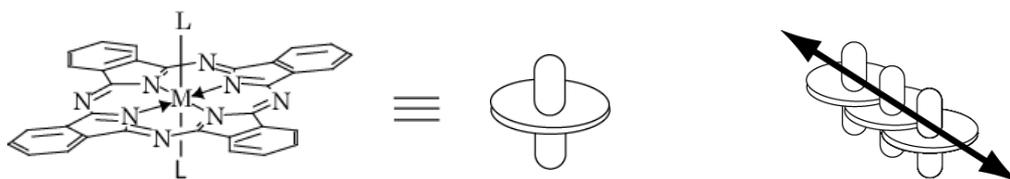
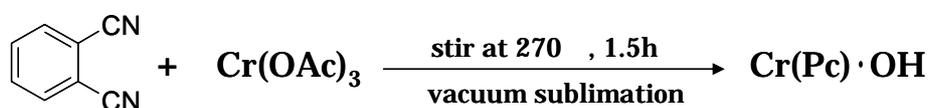


図 1 軸配位子を持つ Pc の 1 次元積層構造

また、中心金属の電子状態によって π d 相互作用を示す系も知られている。フタロシアニンの 1 次元部分酸化塩として $\text{TPP}[\text{M}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_2$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Fe}$)がすでに報告されている。常磁性である Fe^{III} を中心金属として用いた $\text{TPP}[\text{Fe}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_2$ の比抵抗は、非磁性である Co^{III} を用いたものと比較するとかなり大きな値を示す。これは Pc 環の π 軌道に存在する伝導電子が Fe^{III} の d 軌道の不対電子と相互作用し、散乱されてしまうためであるが、 $\text{TPP}[\text{Fe}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_2$ の結晶に磁場をかけると、比抵抗が大幅に減少する。このように、中心金属の磁性が電気物性に大きく影響を与えていることが示されたことから、本研究ではより多くの不対電子を持つ Cr^{III} を中心金属とするフタロシアニンをを用い、対成分に TPP、軸配位子に CN、Cl、Br を導入した部分酸化塩を作成し、それぞれの構造および物性を他の中心金属を用いた TPP 塩と比較することを目的とした。

フタロニトリルと酢酸クロムを原料に用い、既存の報告¹⁾にしたがって $\text{Cr}^{\text{III}}(\text{Pc}) \cdot \text{OH}$ を合成した(Scheme1)。合成した $\text{Cr}^{\text{III}}(\text{Pc}) \cdot \text{OH}$ を TPP \cdot X ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) を電解質、アセトンを溶媒とし



Scheme 1

て、電解結晶成長を行うことで黒色の針状晶 $\text{TPP}[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{Pc})\text{X}_2]_2$ を得た。また、結晶構造は X 線回折実験によって決定した。どちらの結晶も c 軸方向に 1 次元的に積層した構造を示した。図 2 は $\text{TPP}[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{Pc})\text{Cl}_2]_2$ の結晶構造であるが、晶系は tetragonal、空間群は $P4_2/n$ 、 Z 値は 2 であった。また、Pc 環の π 軌道同士の重なり積分値を拡張ヒュッケル法で求めると、0.010 程度であった。Co、Fe を中心金属として用いた TPP 塩も結晶構造は同形であり、重なり積分値も同程度である。

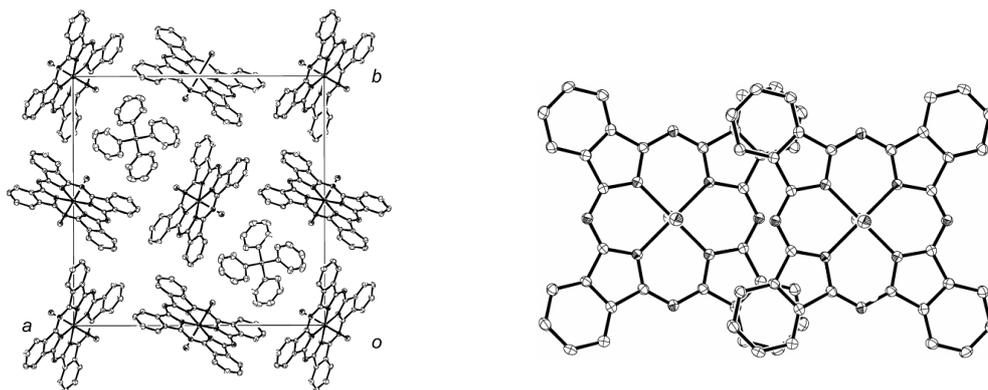


図2 TPP[Cr^{III}(Pc)Cl₂]₂ の結晶構造と、Pc 環の重なりの様子

得られた TPP[Cr^{III}(Pc)Cl₂]₂ に関して伝導度、熱電能を測定した。図 3 は TPP[M^{III}(Pc)Cl₂]₂ (M = Cr, Fe²⁺, Co²⁺) の比抵抗の比較のグラフである。これらの結晶は 3/4-filled の金属的なバンド構造を持つが、どれも見かけ上半導体的な挙動を示す。中心金属の磁気モーメントが最も大きいと予想される Cr^{III} の結晶がもっとも大きな比抵抗を示し、見かけの活性化エネルギーは 0.042eV であった。図 4 は TPP[Cr^{III}(Pc)Cl₂]₂ の熱電能のグラフである。温度に対して直線的に変化し、金属的なバンド構造に一致している。傾きから求められたバンド幅は 0.68eV であった。

TPP[Cr^{III}(Pc)Br₂]₂ に関しては、まだ物性測定に適した結晶ができていないが、良質な結晶ができしだい、各種測定を行う予定である。また、現在エタノール中で Cr(Pc)·OH を KCN と反応させることにより、軸配位子に CN を導入したフタロシ

アニオンを作成中である。TPP[Cr^{III}(Pc)(CN)₂]₂ を作成し、電解結晶成長法により TPP[Cr^{III}(Pc)(CN)₂]₂ の単結晶を成長させ、構造解析および磁気物性を含めた各種物性を測定する予定である。

当日はこれら 3 種類の TPP 塩の構造、物性の比較について報告する予定である。

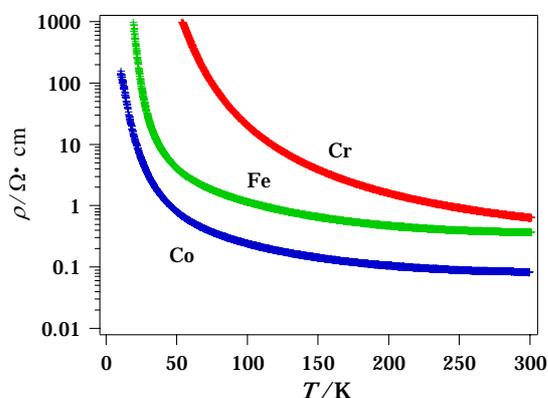


図3 TPP[M^{III}(Pc)Cl₂]₂ (M = Cr, Fe, Co) の比抵抗のグラフ

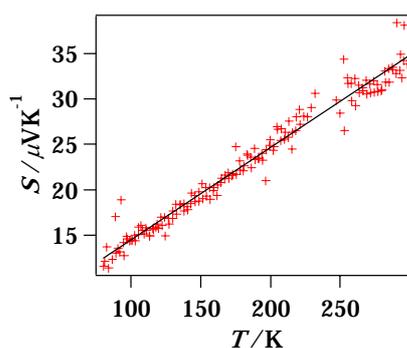


図4 TPP[Cr^{III}(Pc)Cl₂]₂ の熱電能のグラフ

1)Elvidge, J. A 他, *J. Chem. Soc.*, 1961, 1257.

2)Derrick E. C. Yu 他 分子構造総合討論会(2005)