catena-μ-エチニレン-フタロシアニナト

コバルト(III)の合成とその導電性

(1985年8月2日受理)

折橋裕治・小林範久・土田英俊*

松田宏雄**・中西八郎**・加藤政雄**

1 緒言

大環状 π 共役系平面配位子錯体である金属フタロシアニンは、その物理化学的安定性と色調から顔料として広く利用されている。しかし、この平面環を積み重ねて一次元カラムが構築できれば、 π 導電性が発現すると期待されている¹⁾。

著者らはこの目的に近づく第一着手として、アセチレンを橋かけ配位子に用い、一次元積層型の *catena-μ*-エチニレン-フタロシアニナトコバルト(III) [(pc)Co^{III}(C≡C)]_n を合成したので報告する。この種の構造物はすでに知られているが²⁾、本報告では従来物と異なり、遷移金属であるコバルトを中心金属とし、ラジカル性フタロシアニン環を積層したものである。

2 実験

2.1 *catena-μ*-エチニレン-フタロシアニナトコバルト(III)の合成

フタロシアニナトコバルト(II) 3 g をニトロベンゼン 1000 ml に分散し、塩化チオニル 20 ml と 60°C で4時間反応させ、ジクロロ(フタロシアニナト)コバルト(III) 2.36 g (収率 70%) を得た³⁾。生成物は不溶性の茶色粉末であり、ESR スペクトル測定では、 g 値 2.001 に有機ラジカルによるシグナルが認められた。また IR スペクトルにおいて、他のフタロシアニン化合物と比較し、1050 cm⁻¹ に鋭い1本の吸収が認められることから、この吸収はフタロシアニンラジカル生成に基づくものと思われる。

つぎに、このジクロロ(フタロシアニナト)コバルト 1.5 g を THF 中、ビス(ブROMAGネシオ)アセチレンとアルゴン雰囲気下、60°C で8時間反応させた。生成物は IR スペクトルにおける $\nu_{C\equiv C}$ (2085 cm⁻¹)、フタロシアニンラジカル (1050 cm⁻¹) の吸収からその構造が確認された。

2.2 X線解析

catena-μ-エチニレン-フタロシアニナトコバルト(III)のX線回

折パターンは Philips 社製 PW 1700 で測定した。

2.3 導電率測定

粉末状生成物を錠剤 (12 mm ϕ × 0.3 mm^t) に成型し、Vam der Pauw の四端子法⁴⁾によりアルゴン雰囲気下で測定を行なった。

2.4 ESR スペクトル測定

得られた *catena-μ*-エチニレン-フタロシアニナトコバルト(III)の ESR スペクトル測定は日本電子社製 JES, FE 3 X により行なった。

3 結果および考察

catena-μ-エチニレン-フタロシアニナトコバルト(III)は粉末状であり、その IR スペクトルにおいて 2085, 1050 cm⁻¹ に特性吸収が認められた。1050 cm⁻¹ の吸収はジクロロ(フタロシアニナト)コバルトと同じくラジカル性フタロシアニン環に基づくものと考えられる³⁾。生成物が通常のフタロシアニンの青色系と異なる茶色を呈するのはこの電子状態の違いによると思われる。ESR スペクトル測定から中心金属のコバルトは3価であることが明らかとなった。中心金属であるコバルトが3価であるにもかかわらず、このラジカル性の環の存在により第5、第6配位座での σ 結合が可能となっている。さらに 2085 cm⁻¹ の吸収は $\nu_{C\equiv C}$ に帰属されることから、金属間をエチニレン基で結合した一次

Fig. 1 Structure of *catena-μ*-ethynylene phthalocyaninato cobalt(III) [(pc)Co^{III}(C≡C)]_n

* 早稲田大学理工学部, 160 東京都新宿区大久保

** 繊維高分子材料研究所, 305 茨城県筑波郡谷田部町

1) B. M. Hoffman, J. A. Ibers, *Acc. Chem. Res.*, **16**, 15 (1983).

2) K. Mitulla, M. Hanack, *Z. Naturforsch., B*, **35**, 1111 (1980).

3) J. F. Myers, G. W. R. Canhan, A. B. P. Lever, *Inorg. Chem.*, **14**, 461(1975).

4) L. J. van der Pauw, *Philips Tech. Rev.*, **20**, 220 (1959).

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of $[(pc)Co^{III}(C\equiv C)]_n$ by $CuK\alpha$ (inset: blank test with cellophane tape)

元 *catena*-フタロシアニナト金属と推定される。また、元素分析値

found. C 68.0%, H 2.8%, N 19.2%, Co 10.0%
calcd. C 68.6%, H 2.7%, N 18.8%, Co 9.9%

もこの構造を支持している。

図1に示すような一次元 *catena*-フタロシアニナト金属では、金属-結合基-金属の結合は一直線上にならび、その金属間距離は経験的に 4.5~5 Å と算出できる。すなわち、 $CuK\alpha$ 線 (1.54 Å) を用いたX線回折において $2\theta=18\sim20^\circ$ の範囲に金属間に起因する回折ピークが見られるはずである。図2に粉末X線回折パターンを示した。 $2\theta=19.9^\circ$ 、すなわち、4.5 Å に相当する回折ピークが認められ、さきに述べたIR スペクトルからの解析と一致し、一次元構造物が形成されていると考えられる。

catena-μ-エチニレンフタロシアニナトコバルト(Ⅲ)は室温、未ドーブ状態で 3×10^{-4} S/cm の導電率を示し、これは既報²⁾の *catena-μ*-エチニレン-フタロシアニナトケイ素(Ⅳ)の 10^{-12} S/cm

Fig. 3 Temperature dependence of the conductivity of $[(pc)Co^{III}(C\equiv C)]_n$

○—○: Undoped, ●—●: Iodine doped

より8ケタ高い値である。これはラジカル性フタロシアニン環による伝導キャリアの増加に起因すると考えられる。フタロシアニン面間隔は 4.5 Å であり、環間での π 軌道の重なりがないことから、導電経路としてはエチニレン基の π 軌道を介した場合と電子のホッピングによるものとが考えられる。

導電率の温度依存性は図3に示すように半導体的であり、その活性化エネルギーは 0.2 eV であった。導電率はヨウ素ドーブ後もほとんど変化しなかった。これはすでにフタロシアニン環がラジカル性であるため、部分酸化が困難であることが考えられる。

本研究の一部は文部省科学研究費助成金および早稲田大学特別科学研究費によって推進された。ここに謝意を表する。

Special Articles on

Electrically Conducting Materials and Their Applications—Note—

Synthesis of *catena-μ*-Ethyneylene-phthalocyaninatocobalt(Ⅲ) and Its Conductivity

Yuji ORIHASHI, Norihisa KOBAYASHI, Eishun TSUCHIDA*,
Hiro MATSUDA**, Hachiro NAKANISHI** and Masao KATO**

Department of Polymer Chemistry, Waseda University; Tokyo 160 Japan

** Research Institute of Polymers and Textiles; Tsukuba-gun, Ibaraki 305 Japan

catena-μ-Ethyneylene-phthalocyaninatocobalt(Ⅲ) was synthesized by the reaction of dichlorophthalocyaninatocobalt(Ⅲ) with bis(bromomagnesium)acetylene. This polymer was regarded as a novel type of an one-dimensional polymer, consisting of phthalocyanine radical species. The one-dimensional structure of this polymer was confirmed by IR spectrum and X-ray analysis. The conductivity of this polymer was found to be 3×10^{-4} S/cm at room temperature without doping. This conductivity was explained by an increase of the carriers induced by the radical phthalocyanine rings.