

学 位 論 文 題 名

Study on the Synthesis and Characterization of Metal 1, 2-Naphthalocyanine Complexes, and its Conducting Salt Based on the Axially Substituted Species

(1, 2-ナフタロシアニン金属錯体の合成とキャラクターゼーション
及びその軸配位化合物を用いた導電性化合物に関する研究)

学位論文内容の要旨

The 1,2-naphthalocyanine (1,2-Nc) ligand, the larger derivative of well-known phthalocyanine (Pc), has been known since 1930's. Whereas the Pc has found various applications including conducting solids, reports on 1,2-Nc are scarce. This is mainly due to the existence of several isomers (with point groups C_s , C_{4h} , C_{2v} and D_{2h}) and difficulty in obtaining pure compounds. The need to sustain the search for molecules to serve as building blocks of new materials with interesting solid state properties is the author's main motivation in pursuing this work.

In this thesis, the synthesis, isolation and characterization of the metal(1,2-Nc) complexes and a one-dimensional conductor based on the axially substituted 1,2-Nc- C_{4h} species are reported. The single crystals of $Mg(1,2-Nc-C_{4h})$, and the simple salt of $TPP[Co(1,2-Nc-C_{4h})(CN)_2]$ (TPP = tetraphenylphosphonium) have been obtained and their respective molecular structures have been analysed by X-ray. The target C_{4h} isomer has been chosen because it has the highest symmetry among the isomers which is expected to lead to the most uniform π - π stacking interaction in the solid. The $[Co(1,2-Nc-C_{4h})(CN)_2]^-$ anion has been intended to serve as the building block from which a conducting solid is to be constructed. It was synthesized from the isolated $Mg(1,2-Nc-C_{4h})$ since efforts on the isolation of the C_{4h} isomer in the mixture of $Co(1,2-Nc)$ complexes afforded the monopyridinated $Co(1,2-Nc-C_{2v})$ instead as revealed by X-ray. The more extensive π -aromatic system of the 1,2-Nc- C_{4h} ligand may lead to solids exhibiting different properties from those derived from Pc.

This thesis is composed of five chapters.

Chapter 1 is a general introduction.

Chapter 2 discusses the synthesis, isolation and characterization of the $M(1,2-Nc-C_{4h})$ complexes, where $M = Mg$ or Co . The $Mg(1,2-Nc)$ has been synthesized by dry fusion of Mg turnings with 1,2-naphthalenedicarbonitrile. The $Mg(1,2-Nc-C_{4h})$ was found to be easily crystallizable and was

isolated as a single crystal revealing water coordination of the central Mg atom, which was also found for MgPc. This interaction with water resulted in the Mg atom deviating out of the π -ligand plane. Detailed comparison of the two structures revealed no significant difference in the tetraazaporphyrin (TAz) framework, except for a small but detectable systematic difference in the bond lengths ascribed to a C_{4h} -type of deformation in the 1,2-Nc- C_{4h} ligand. Nevertheless, the 1,2-Nc- C_{4h} system was found to maintain the planar structure with a rather high degree of delocalization. The Mg complex was demetallated, transformed to the Li_2 species which was then exchanged with cobalt(II) acetate, to afford the Co(1,2-Nc- C_{4h}) complex. Axial substitution and metal oxidation gave the $[Co(1,2-Nc-C_{4h})(CN)_2]^-$, which was characterized by X-ray as the simple salt of $TPP[Co(1,2-Nc-C_{4h})(CN)_2]^-$. UV-Vis and CV measurements demonstrated comparable electronic structure and oxidation potentials with the corresponding $[CoPc(CN)_2]^-$ anion, in agreement with previous theoretical works.

In Chapter 3, the synthesis, isolation and structural characterization of the Co(1,2-Nc- C_{2v}) complex are presented. The molecule was isolated as purple needle-like crystals by repeated fractional recrystallization in pyridine:acetone. X-ray analysis revealed the monopyridinated complexes existing in dimeric form with an overlap mode similar to the β -CoPc stack. Molecular orbital calculation by an Extended Hückel (EH) method of the (1,2-Nc- C_{2v}) ligand showed the atomic orbital composition of the HOMO and LUMO consisted mainly of the atoms in the inner ring compared to the peripheral ones and that the nodal pattern was similar to that of Pc. The Q band in the electronic absorption spectra was slightly shifted compared to Pc, and the theoretically expected splitting, splitting of the degenerate LUMO levels due to symmetry lowering, was not detected.

Chapter 4 presents the structure and physical properties of the conducting partially-oxidized salt of $TPP[Co(1,2-Nc-C_{4h})(CN)_2]_2$ obtained from electrochemical oxidation of the $Co(1,2-Nc-C_{4h})(CN)_2]^-$ anion with the TPP cation. The crystal structure belonged to the tetragonal system and had a unit cell consisting of four TPP cations and eight $[Co(1,2-Nc-C_{4h})(CN)_2]^-$ units. The effective charge of one 1,2-Nc- C_{4h} unit was -0.5 suggesting the partial oxidation. The 1,2-Nc- C_{4h} rings formed one-dimensional chains of the partially-overlapping slipped-stack macrocycles and one-dimensional arrays of the TPP cations similar to the analogous Pc conductors. The evaluated magnitude of π - π interaction was found to be just about one-third of that in the Pc conductors. The room temperature conductivity was about $0.3 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, and its temperature dependence displayed a weak thermally-activated (semiconducting) behavior with an activation energy (E_{act}) of 0.03 eV . The narrow band width and the strong Coulomb interaction (U) in this salt were reflected in the thermoelectric power behavior, which suggested very large electron-electron correlation effects operating in the solid. This was also suggested by the preliminary results of the spin susceptibility measurements.

Chapter 5 summarizes the important contributions of this thesis, and the concluding remarks and future aspects are mentioned.

学位論文審査の要旨

主 査	教 授	稲 辺	保
副 査	教 授	佐々木	陽 一
副 査	教 授	武 田	定
副 査	講 師	内 藤	俊 雄

学 位 論 文 題 名

Study on the Synthesis and Characterization of Metal 1, 2-Naphthalocyanine Complexes, and its Conducting Salt Based on the Axially Substituted Species

(1, 2-ナフトロシアニン金属錯体の合成とキャラクターゼーション
及びその軸配位化合物を用いた導電性化合物に関する研究)

フトロシアニンは色素分子として工業的に有用であるが、最近は電子機能材料としても様々な研究例がある。申請者は π 拡張型フトロシアニンである 1,2-ナフトロシアニンに注目し、合成、単離、及びその軸配位誘導体を用いた導電体の開発について研究を行った。

フトロシアニンの π 系を拡張する方法については2種類ある。1つは直線的にベンゼン環を伸ばした 2,3-ナフトロシアニン (2,3-Nc) で、もう一つは申請者がターゲットとしたナフトレン環の 1,2-位をテトラアザポルフィリン環に結合させた 1,2-ナフトロシアニン (1,2-Nc) である。2,3-Nc は合成も比較的簡単なため多くの研究が行われているが、1,2-Nc は合成時に4種の構造異性体 (分子点群が C_s , C_{4h} , C_{2v} , D_{2h}) が同時に生じ、それらの分離が困難なためこれまでほとんど研究例が無かった。申請者は4種の異性体の中で、結晶中での π - π 相互作用が最も均一となることが予想される C_{4h} 異性体の単離を目指し、また、導電体への展開の観点から6配位で非磁性の Co^{II} を中心金属とする錯体の合成研究からスタートしている。

申請者はまず最初に、Co のカルボニル錯体を出発原料とする合成を行った。予想通り4種の異性体が混在する生成物が得られ、クロマトグラフィーによる分離を試みたが、 Co^{II} 錯体の異性体分離はできなかった。しかし、申請者はこの混合物を何度も繰り返し分別結晶させると、単結晶としてある異性体を単離できることを見い出した。

X線構造解析の結果、この異性体は C_{2v} 対称をもつことが明かとなり、この異性体の単離及び構造解析の初めての成功例となった。この異性体には立体障害が存在しており、どのような分子構造をとっているのかこれまで全く未知であったが、申請者は、ナフタレン環の一部の結合長が変化して立体障害を緩和して平面構造を維持していることを明らかにした。

上記の方法では目標としていた C_{4h} 異性体を得られないことが分かったため、申請者は次に Mg を中心金属とした錯体合成を行っている。この錯体は Co 錯体に比べると溶解度が非常に高く、また単離後の金属交換に対しても柔軟である。通常、異性体の分離にはクロマトグラフィーが使われ、申請者とは独立に行われた最近の研究では、25 L のトルエンで 14 日間かけて分離できることが報告されている。しかし、申請者は得られた Mg 錯体の混合物をベンゼンに少量のアセトンを加えた溶媒に溶かし、再結晶することで C_{4h} 異性体を単離できるという遥かに簡便な方法を見い出した。申請者は、この画期的な単離法によって大量の C_{4h} 異性体を分離し、Mg を順次置換することでターゲットとするシアノ基を軸配位子とする Co^{III} 錯体、 $K[Co(1,2-Nc-C_{4h})(CN)_2]$ を得ており、また X 線構造解析により、Mg 錯体と Co 錯体の構造を明らかにしている。

次に申請者は新たに得られた $[Co(1,2-Nc-C_{4h})(CN)_2]^-$ を電解することで導電性を示す部分酸化塩、 $TPP[Co(1,2-Nc-C_{4h})(CN)_2]_2$ (TPP=tetraphenylphosphonium) を得、構造解析、電気物性測定を行っている。結晶は正方晶系で、部分酸化された $Co(1,2-Nc-C_{4h})(CN)_2$ がナフタレン環部分を重ねた一次元鎖を形成しており、構造的には $3/4$ 満たされた金属的なバンドをもつと予想される。しかし、電気伝導度の温度依存性は熱活性型であり、熱電能も $60 \mu V \text{ deg}^{-1}$ の一定値を示し、単純な金属とはなっていないことが明らかになり、申請者はこの原因がフタロシアニン環の π 拡張によって環が互いに若干回転した形で重なった結果であることを見い出した。この効果はバンド幅の著しい減少を引き起こし、結果としてクーロン反発に起因する電荷担体の相関効果が増大したため、輸送現象が電荷担体のホッピングで説明されることを明らかにした。

以上申請者は、これまで有効な分離法が無かった 1,2-Nc 化合物について簡便な単離法を開発し、さらに 1,2-Nc- C_{4h} の初めての導電体を得、その物性が「強相関係」というユニークなものとなることを明らかにしている。また、本論文の内容の一部は既に国際的に権威ある学術雑誌に掲載され、高い評価を受けている。よって審査員一同は申請者が博士（理学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。