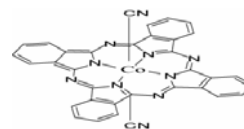
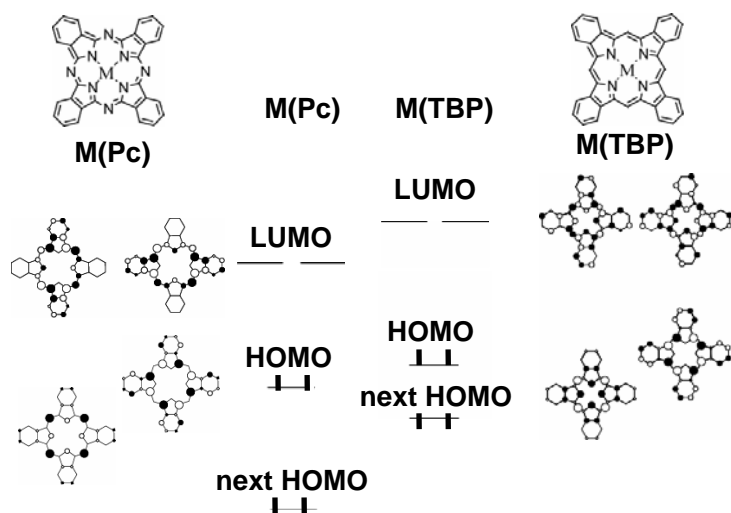


<序>当研究室では平面金属フタロシアニン(M (Pc)) (図1)の axial 位にシアノ基を導入し、そのために生じる立体障害を利用した、積層構造の多様性に注目し導電体の設計をおこなってきた。本研究では、フタロシアニン(Pc)に代わって、テトラベンゾポルフィリン(TBP)に注目した。Pc の4つの-N=を-CH=に

図 1. [Co(Pc)(CN)₂]

置換することで、電子供与能の増加が期待できる。実際、Pc と TBP での Hückel 法による分子軌道計算の結果、TBP は Pc に比べ HOMO と next HOMO のエネルギー準位が高く、next HOMO の室



素原子上の係数が大きくなる(図 2)。また、Co(TBP), Co(Pc)の酸化還元電位はそれぞれ 0.59 V, 0.99 V であり TBP は Pc に比べ ラジカルになりやすく有望なコンポーネントと考えられる。

本研究では TBP に三価のコバルトを導入したジシアノコバルトテトラベンゾポルフィリンアニオン [Co(TBP)(CN)₂]⁻ の合成および、新規導電性物質の作成を試みている。

図 2. Estimate of energy levels

<結果と考察>

[Co(TBP)(CN)₂] 塩の合成は下記のスキームに従って行った。(図 3)

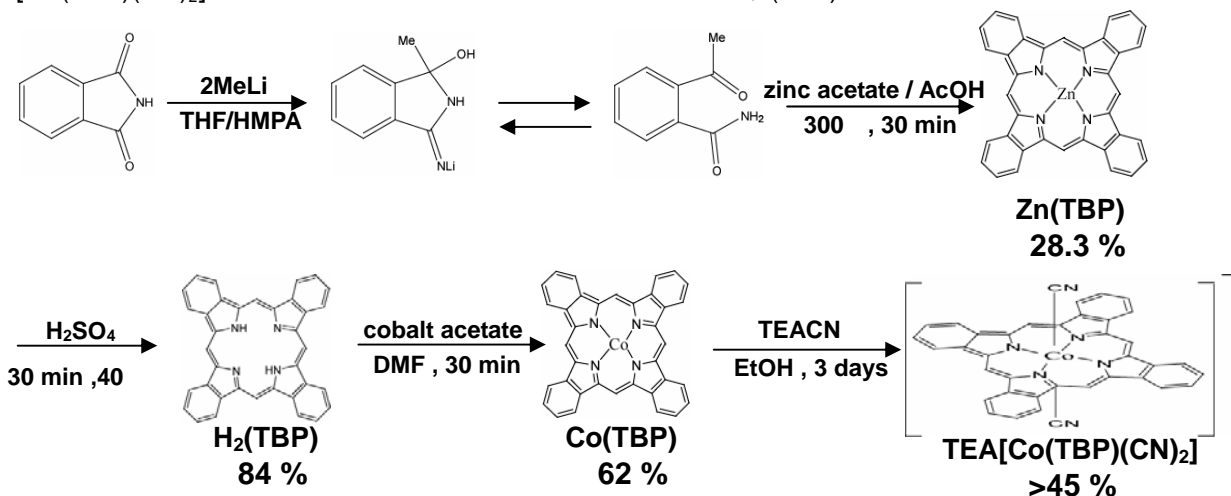


図 3. Co(TBP)化合物合成スキーム

今回、合成法を改善した点は主に Zn(TBP)の合成、
 $[\text{Co}(\text{TBP})(\text{CN})_2]^-$ 塩の作成と純度の改善である。
 の Zn(TBP)の合成においては、従来の方法¹(図 4)で
 は Zn(TBP)の収率が 0-4%と非常に低く、また再現性
 が低かった。そこで、縮環反応が起こりやすい中間体
 を作成し反応温度の制御を徹底することで、Zn(TBP)を高収率で得ることが可能となった。

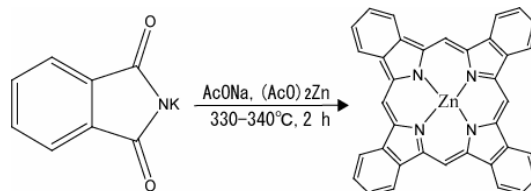


図 4. 旧 Zn(TBP)合成スキーム

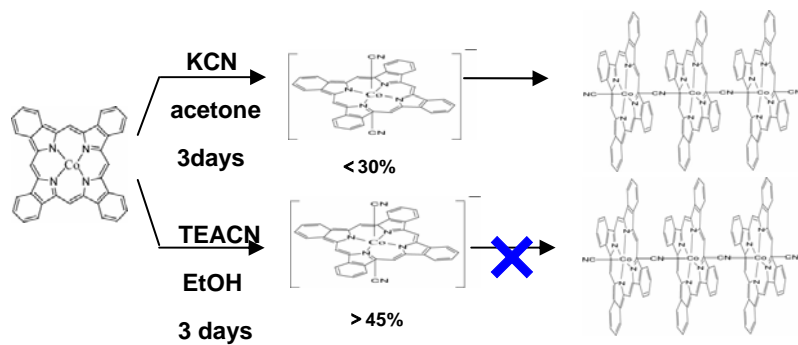


図 5. 配位子の導入とポリマー化

次に、 $[\text{Co}(\text{TBP})(\text{CN})_2]^-$ 塩の
 作成においてその純度が問
 題となっていた。KCN を用い
 る方法 (図 5)では不溶性の
 副生成物ができ、十分な純度
 の $\text{K}[\text{Co}(\text{TBP})(\text{CN})_2]$ を得るこ
 とができなかった。考えられる原
 因として、K 塩がポリマー化し

てしまうことが挙げられる。そこで、Co(TBP)へ CN 基を導入する際、KCN のかわりに Tetraethylammonium Cyanide (TEACN)を用いることにより副生成物の生成を抑え、高収率で $[\text{Co}(\text{TBP})(\text{CN})_2]^-$ を作成することができた。また、これまで $[\text{Co}(\text{TBP})(\text{CN})_2]^-$ 塩の精製は困難であったが、今回 TEA $[\text{Co}(\text{TBP})(\text{CN})_2]^-$ の単結晶が得られていることから純度がかなり改善されていると考えられる。

TBP 分子はそれだけでは配位子の 電子系は閉殻の電子構造を持つ絶縁体であり、伝導性を期待するには電気的酸化を行う必要があり、現在下記の導電性結晶の作成を進めている(図 6)。

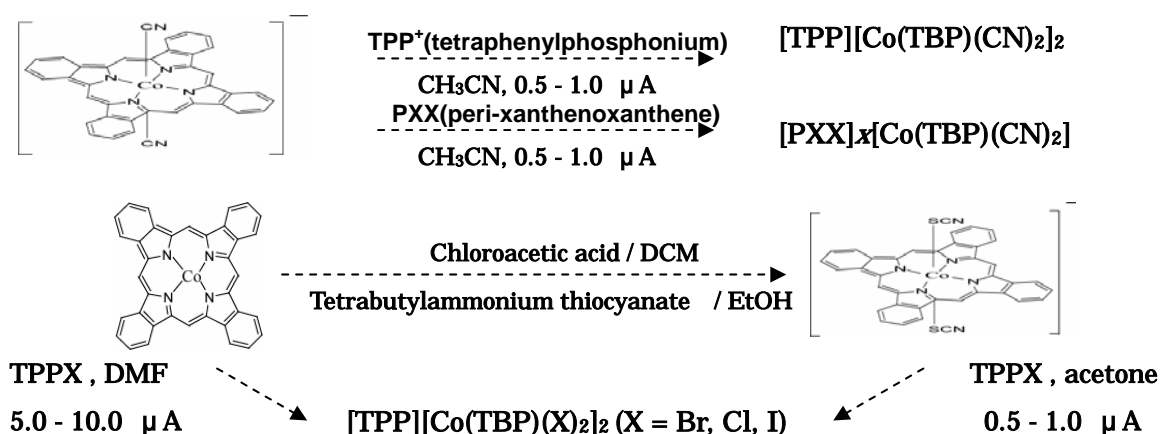


図 6. 部分酸化塩の合成スキーム

TBP は Pc に比べ合成が困難であり副反応・分解が起こりやすい。本研究で Zn(TBP)の合成・ $[\text{Co}(\text{TBP})(\text{CN})_2]^-$ 塩の精製を中心に合成法の改善を行ってきた。その結果、収率・純度が向上し、導電体の作成へと進むことができた。上記の部分酸化塩作成の詳細は当日報告する予定である。

1 V. N. Kopranev, E.A.Makarova, and E.A. Luk'yanets, *J.Gen. Chem. USSR*, **51**, 2353 (1981)