

## 軸配位コバルトテトラベンゾポルフィリンによる分子性導電体の構築

(熊本大院自然) ○小崎祐太郎, 松田真生

## Construction of molecular conductors composed of axially substituted cobalt tetrabenzoporphyrin

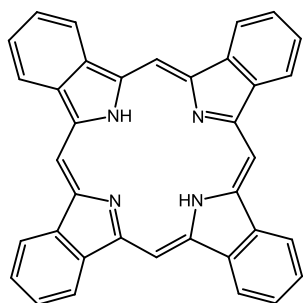
(Kumamoto Univ.) ○Yutaro Kozaki, Masaki Matsuda

【序】フタロシアニン (Pc) は有機太陽電池、有機FETといった有機半導体素子に用いられる有機電子材料として注目を浴びている。Pcは広い $\pi$ 共役系をもち、多くの金属と錯体をつくることのできる特徴を持つ。以前稲辺らは、金属Pcに軸配位子を導入することでface-to-faceの分子配列をslipped-stackingへと変化させ、多くの分子性導電体の作製に成功した<sup>1)</sup>。その一つに、 $\text{TPP}[\text{Co}(\text{Pc})\text{L}_2]_2$  (TPP = tetraphenylphosphonium, L = CN, Br, Cl) がある。彼らは導入した軸配位子の大きさと、分子間相互作用 (重なり積分) の大きさについての相関と電気物性の変調を報告している<sup>2)</sup>。

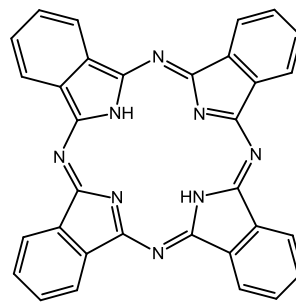
我々は、Pcとよく似た分子であるテトラベンゾポルフィリン (tbp) を中心に研究を進めている。tbpは、Pcと同じく広い $\pi$ 共役系を持ち、中心に金属および軸配位子を導入することが出来る。

既に我々は、一次元導電体 $\text{TPP}[\text{Co}(\text{tbp})(\text{CN})_2]_2$ の作製に成功し、 $\text{TPP}[\text{Co}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_2$ との比較により、メソ位のNとCHというわずかな分子構造の違いが分子間相互作用と電気物性に大きな変調を与えることを明らかにしている<sup>3)</sup>。

Pc系で見られた軸配位子の変化と物性変調は、tbp系でも起こり得ると考えられ、その変調の様相は電子材料設計の有力な知見となると考えた。そこで我々は $\text{TPP}[\text{Co}(\text{tbp})\text{L}_2]_2$  (L = Br, Cl) の作製に着手した。得られた $\text{TPP}[\text{Co}(\text{tbp})\text{Br}_2]_2$ の微結晶を用いてIR測定を行ったところ電荷移動吸収帯が観測された。現在、その電気的物性を測定すべく、様々なプロセスで良質な結晶の作製に取り組んでいる。

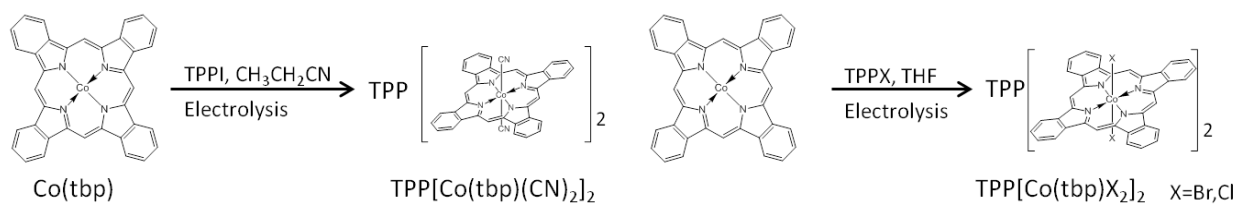


tbp

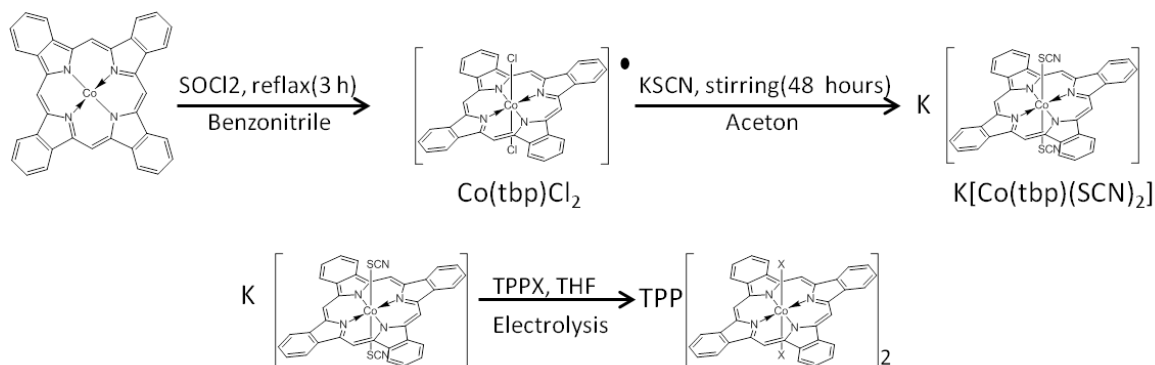


Pc

【実験】前例に倣って  $\text{Co}(\text{tbp})$  を合成し<sup>3)</sup>、次に示すワンポット電解 (Scheme 1) や、マルチステップ電解 (Scheme 2) により、導電性結晶作製に取り組んでいる。



**Shceme 1**



**Shceme 2**

【結果と考察】軸配位子導入と $\pi$ 共役系の酸化を同時に行うワンポット電解 (Scheme 1) による  $\text{TPP[Co(tbp)(CN)}_2\text{]}_2$  の単結晶作製を再現させることには成功したが、 $\text{TPP[Co(tbp)Br}_2\text{]}_2$  および  $\text{TPP[Co(tbp)Cl}_2\text{]}_2$  の良質な単結晶はまだ得られておらず、電気物性の測定や、単結晶 X 線構造解析は行えていない。Pc 系を参考に様々な電解条件での作製を試みたが、ワンポット電解による結晶作製は困難と考えられる。そこで現在は Scheme 2 に示す通り、まず軸配位子を導入した閉殻の塩を作製し、これを出発物とした電気分解による結晶作製に取り組んでいる。このルートについては、Pc 系において導電性結晶の作製が報告されているが、tbp では  $\text{K[Co(tbp)(SCN)}_2\text{]}$  の合成が進行していない。Pc と tbp の酸化還元電位の差が、この反応の進行の可否を決めているかもしれないと考え、様々な反応条件を試行している。

【参考文献】

1. T. Inabe, H. Tajima, *Chem. Rev.*, **2004**, *104*, 5503-5533.
2. D. E. C. Yu, M. Matsuda, H. Tajima, T. Naito, T. Inabe, *Dalton Trans.*, **2011**, *40*, 2283-2288.
3. M. Matsuda, H. Ohishi, M. Tofuku, N. Muramoto, J. Yamaura, *Chem. Lett.*, **2011**, *40*, 1257-1259.