

コバルトテトラベンゾポルフィリンを用いた分子性導電体の 結晶作製への試み

(熊本大院・自然)

○早田有希, 西美樹, 松田真生

Attempt to fabricating novel molecular-conductor crystals composed of cobalt tetrabenzoporphyrin

(Graduate School of Science and Technology, Kumamoto Univ.)

○Hayata Yuki, Nishi Miki, Matsuda Masaki

[序] 大環状配位子であるフタロシアニン (Pc) (Fig.1 左) は広い π 共役系を有し、中心金属や軸配位子によって、電気特性や磁気特性、磁気抵抗効果など、多様な物性が変化することが報告されている¹⁾。Pc の4つのメソ位のNがCHへと変化したテトラベンゾポルフィリン (tbp) (Fig.1 右) は Pc と同形の分子性導電体

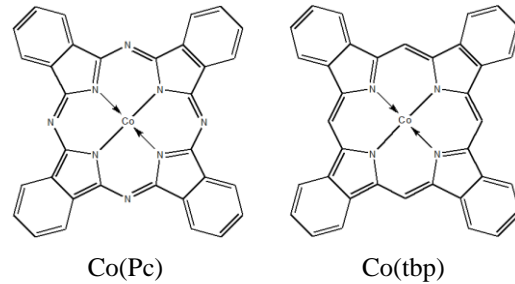
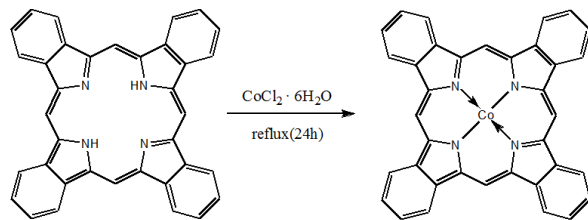


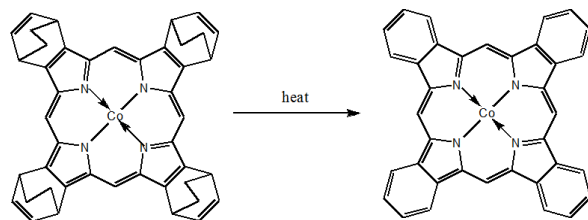
Fig.1 Co(Pc)と Co(tbp)の構造

を作ることが可能であり、すでに Fe(tbp)の軸位に CN、Cl、Br が導入された分子性導電体²⁾ や Co(tbp)の軸位に CN が導入された分子性導電体³⁾ が作製されている。これらは電気抵抗率測定や磁化率測定などによって様々な観点から比較が行われている。本研究では Co(tbp)の軸位に Br や Cl が導入された導電体結晶、TPP[Co(tbp)Br₂]₂及び TPP[Co(tbp)Cl₂]₂ を作製し、同形の他の分子性導電体との比較を行い、金属や軸配位子の変化及び Pc と tbp の違いによる結晶構造と電気特性の変化を考察することを目的とした。

[実験] Co(tbp)は既報の合成経路 1 (Scheme 1) 及び合成経路 2 (Scheme 2) の2つの合成方法を参考にしてそれぞれ作製した。得られた Co(tbp)を適当な溶媒と電解質と共に電気分解を行い、分子性導電体を得た。電気分解は、Co^{II}の酸化、軸配位子の導入、tbp 配位子の酸化、カウンターカチオンの導入を一気に行うワンポット法⁴⁾を用いた。カウンターカチオンには Tetraphenylphosphonium (TPP) カチオンを用いた。



Scheme 1



Scheme 2

[結果と考察] 合成経路 1 は Zn(tbp)を合成し、それを脱金属化して $H_2(tbp)$ とした後 Co を導入して $Co(tbp)$ とする合成方法である。この方法で作製した $Co(tbp)$ をアルミナでのカラム精製を行い、これを用いて電気分解を行ったところ、ジブプロモ体とジクロロ体共に粉末状の固体が得られ、IR スペクトルから電荷移動吸収を確認した (Fig.2)。しかし、得られたのは粉末状の固体のみで結晶の析出には至らなかった。これは試料として用いた $Co(tbp)$ の純度が低いためと考え、昇華による精製を試みた。昇華により単結晶を得ることができ、単結晶 X 線構造解析を行うことができた (Fig.3)。しかし、昇華で得られる試料の収率は著しく低く、分子性導電体作製を試みるには不適切なプロセスだと考えた。そこで合成方法をビスクロ[2.2.2]オクタジエン環が縮環したポルフィリンからの熱変換を用いる合成経路 2 へと変更した。合成経路 1 でのカラム精製後と昇華精製後に得られた試料と合成経路 2 で得られた試料の UV-vis スペクトルを Fig.4 に示した。合成経路 2 で得られた試料のピークは昇華精製した試料とほぼ等しく、昇華精製した場合と同程度の純度の試料が得られたと考えられる。得られた試料を用いて電気分解を行ったところ、結晶性のある固体が得られている。

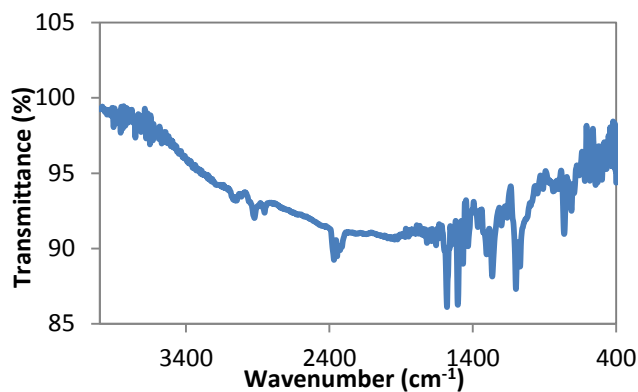


Fig.2 TPP[Co(tbp)(Br)₂]₂の IR スペクトル

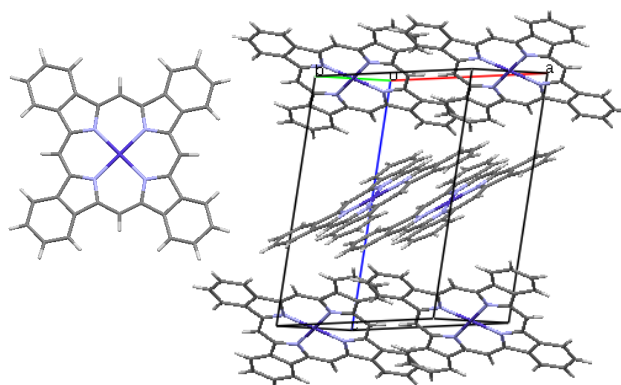


Fig.3 Co(tbp)の結晶構造

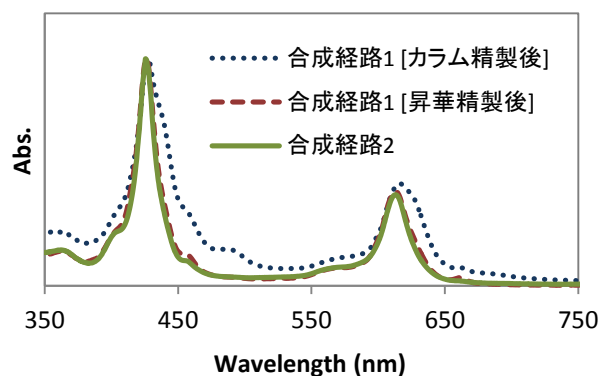


Fig.4 Co(tbp)の UV-vis スペクトル

[参考文献]

- 1) Tamotsu Inabe and Hiroyuki Tajima, *Chem. Rev.*, **2004**, 104, 5503.
- 2) Miki Nishi *et al.*, *Dalton Trans.*, in press.
- 3) Masaki Matsuda *et al.*, *Chem. Lett.*, **2011**, 40, 1257.
- 4) Derrick Etherbert C. Yu *et al.*, *Chem. Lett.*, **2006**, 35, 602.