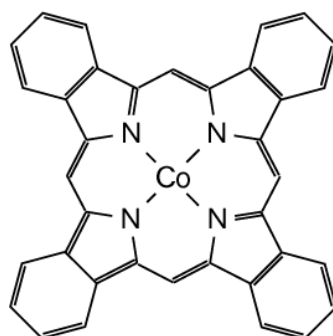


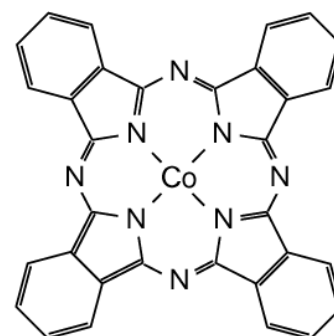
テトラベンゾポルフィリン誘導体を用いた導電体の開発の試み

(北大院理¹、北大創成²)○大塚喜和¹、内藤俊雄^{1,2}、稲辺保¹

緒言)当研究室では新規導電性物質の構成分子として、axial 位にシアノ基を導入した金属フタロシアニンに注目し、導電性物質の開発に取り組んできた。この分子は軸配位子の立体反発により真上に重なることが出来ず、ずれた重なりをするため、多様な π -積層構造が実現されてきた。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)を用いて同様に導電体の構築を試みている。Pc の4つの-N=部位の-CH=への置換によって、電子供与能の増加が期待できる。またこの効果は next HOMO のエネルギー準位にも影響し、TBP の場合、Pc と比べ、HOMO と next HOMO 間のエネルギー準位が近くなることが期待され、その二つの準位からなるバンドが部分酸化状態でのホール伝導を担う価電子帯に関わってくることが期待できる。また、磁性イオンである Fe^{III} を中心金属とする Pc 系の場合、特異な $\pi \cdot d$ 相互作用に基づく巨大な負の磁気抵抗が観測されており、 π 電子系の特性をになう HOMO,next HOMO が変調された TBP の系でどの様に $\pi \cdot d$ 相互作用が現れるか興味深い。現在、TBP 系導電体開発の第一段階として、中心金属が Co^{III} の錯体の合成を試みている。



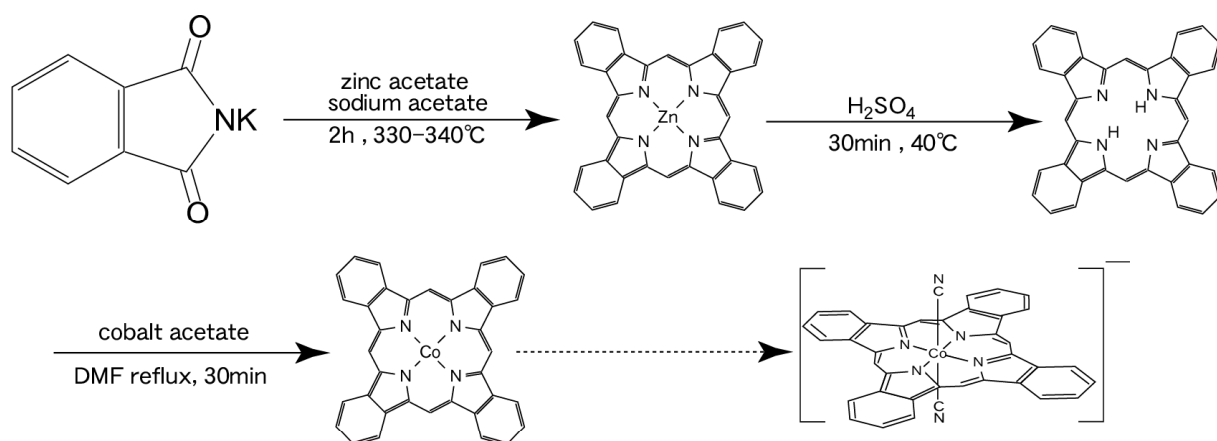
Co(TBP)



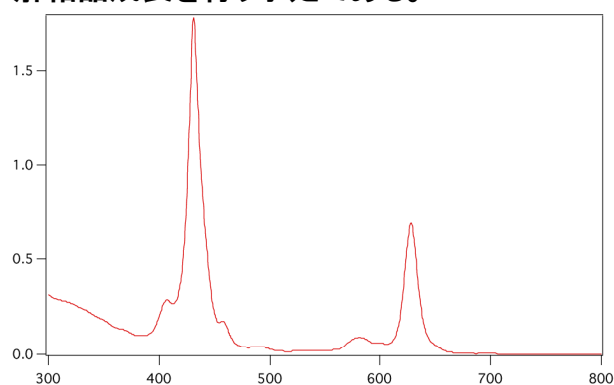
Co(Pc)

合成)いくつかの既報の方法を参考に、以下の手順で合成を行った。

- ①フタルイミドカリウム塩、酢酸ナトリウム、酢酸亜鉛の混合物を窒素下 330-340°Cで2時間反応し、冷却後の熱水、80%エタノールで洗った。残渣を Soxhlet 抽出器を用いてピリジンで抽出した。抽出後、濃縮し中性アルミナカラム(溶媒;ピリジン:エーテル=1:4)に通した。溶出液を濃縮乾燥して Zn(TBP) を得られた。
- ②得られた Zn(TBP) を濃硫酸中、40°Cで30分攪拌した。反応溶液を砕いた氷中にあけ、アンモニア水で中和し緑色の $\text{H}_2(\text{TBP})$ を濾取した。
- ③ $\text{H}_2(\text{TBP})$ と同程度の体積の酢酸コバルトを DMF 中で30分還流した。乾燥後、クロロホルムとピリジンの混合溶媒によりアルミナカラムを通し、濃縮乾燥させると Co(TBP) が得られた。



結果)上記の①のステップとして、他にもいくつかの方法を試みたが、どれも収率が悪く、また仕込み比を変えることでも収率は大幅に変化した。現在までの①の収率はまだ文献値と比べると低いが、下図の Zn(TBP)のスペクトルから判断されるように、比較的純度の高い生成物が得られている。上記スキームの最後のステップは現在検討中であるが、Pc 系と同様の方法で目的物が得られると予想しており、このアニオンを用いて Pc 系の成果を参考に電解結晶成長を行う予定である。



UV-VIS absorption spectra of Zn(TBP) in Pyridine

Absorption Date of Zn(TBP)

測定値	407.0	431.0	457.5	581.0	627.5
文献値		433.0			628.0

謝辞)TBP 合成に関して有益な助言を与えて下さった東北大学大学院理学研究科教授小林長夫先生に心から感謝いたします。