

縮環型環状インドールトリマー誘導体の合成と物性

(名大院・理¹, 名大物質国際研²) ○小木曾 達哉¹, 松下 未知雄¹, 阿波賀 邦夫²

[序]

縮環型環状インドール 3 量体 **1** は、2000 年に Robertson らによって、インドールの 3 量化による大量合成法が報告された分子で、三対称性の平面 π 共役系を有する特徴ある分子構造を持つ^[1]。この分子は、1,3,5-Tris(diphenylamino)benzene (TDAB)の π 共役骨格を平面上に固定したものと見なせ、ホール輸送機能や、酸化状態における窒素中心カチオンラジカルとの相互作用に興味を持たれる。本研究では **1** に化学的修飾を加えることで溶媒への溶解度と安定性を向上させたインドールトリマーの誘導体を合成し、結晶構造と導電特性を明らかにするとともに、その化学的、電気的な酸化により生成したラジカル種の電子構造について検討した。

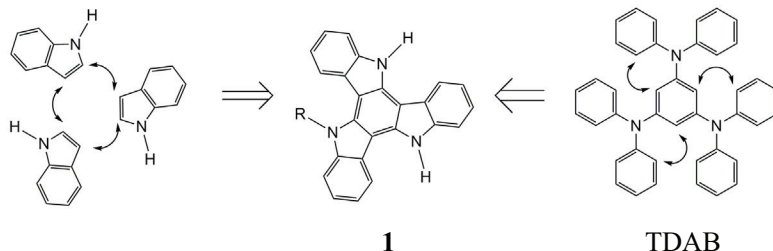
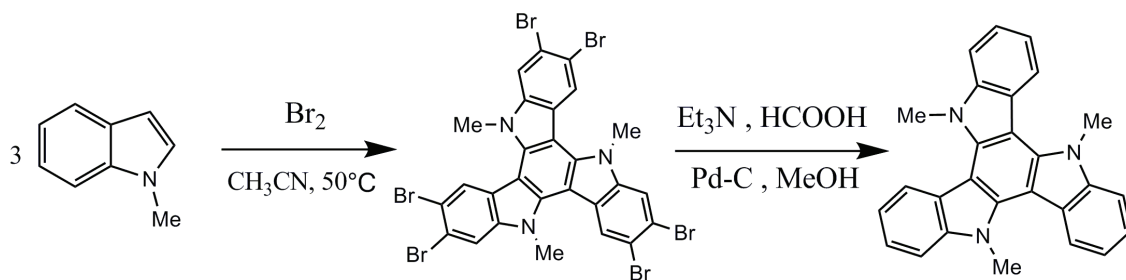


図 1 インドールトリマーの分子構造

[実験]

報告されているインドールトリマーの合成法と同様に、*n*-Methylindole からトリマー**2**を合成し (図 2)、X 線構造解析、CV、In-situ UV、ESR、FET 等の物性測定を行った。

図 2 *n*-Methylindole トリマーの合成

[結果・考察]

n-Methylindole トリマー**2**のサイクリックボルタモグラムを図 3 に示す。**2**は比較的低い電位($E_{1/2} = 0.44$ V vs. Ag / AgCl)に可逆な酸化還元波を示し、ドナー性を持つことが分かる。中性状態では無色であるが、0.4 V 付近以上で作用電極周辺の溶液が青色に変色し始め、電位を下げると 0.4 V 付近以下で色が薄くなるエレクトロクロミズムがみられた。そこで **2**の電解吸収スペクトルを測定したところ、この電位付近で 600~800 及び 1000~1200 nm にブロードな吸収が現れた。これらの吸収帯は、**2**のイオンラジカルの計算値と比較的良好一致を示した。

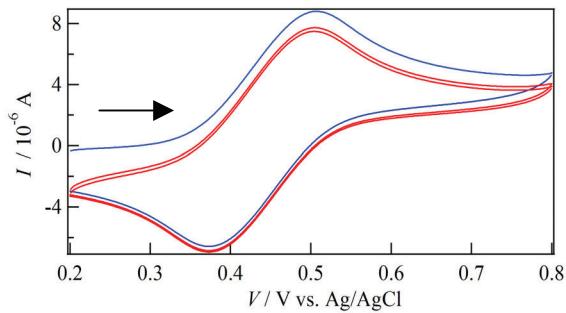


図3 *n*-Methylindole トリマーの CV (WE : Pt disk, RE : Ag/AgCl, CE : Pt wire, 0.1M *n*-Bu₄N · ClO₄/Benzonitrile, Scan rate : 100 mV/s)

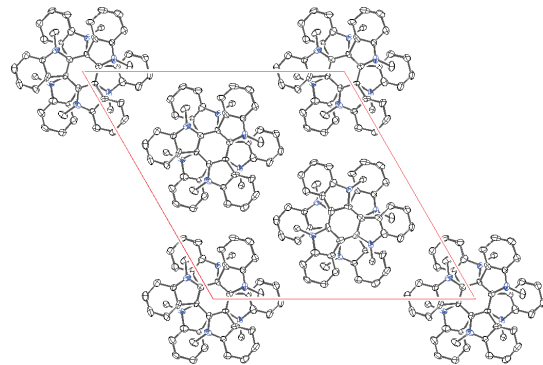


図4 *n*-Methylindole トリマーの単結晶構造
晶系 : Trigonal, 空間群 : *R*3, $a = b = 21.4289(14) \text{ \AA}$, $c = 7.1220(6) \text{ \AA}$, $V = 2832.3(4) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $R_{\text{all}}/R_I > 2s = 0.098 / 0.068$

n-Methylindole トリマー 2 は CH_2Cl_2 からの蒸発法により無色透明な針状結晶を与えた。この結晶の単結晶 X 線構造解析の結果を図 4 に示す。非対称単位は分子の 3 分の 1 にあたる構造 2 つから成り、それぞれが 3 回対称の関係により別の分子を形成している。c 軸方向から見ると、これらの 2 分子が 60° ずつずれて積層し、 π 共役平面と垂直方向に真直ぐなカラムを形成している。この際、中央のベンゼン環をほぼ重ね合わせた状態で積層している。通常広い π 共役系を持つ平面分子においても、CH- π 相互作用等により、平行からずれた配列をするものが多く、 π 共役平面を完全に重ね合わせて積層する例は珍しい。

この結晶を間隔が $50 \mu\text{m}$ の楕型電極 (Source · Drain : Au、絶縁層 : SiO₂ 300 nm、Gate : *n*-doped Si) 上で CH_2Cl_2 からの蒸発法により成長させ、その電極を用いて FET 特性を測定した(図 5)。Gate 電圧をマイナス側に振ると Drain-Source 間電流が大きくなる挙動を示し、p 型半導体として動作していることが分かる。これらのグラフから、移動度 $\mu_{\text{FET}} = 2 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 、on · off 比 = 10^5 という値が得られた。

イオンラジカルの磁氣的性質についても議論する。

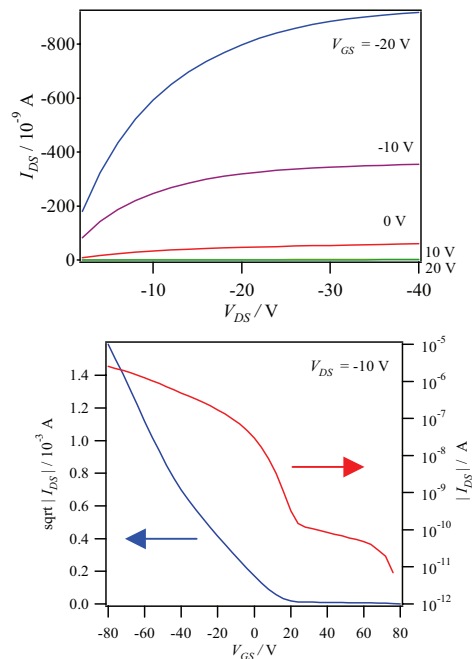


図5 FET 特性 (上 : 出力特性、下 : 伝達特性)

[1] N. Robertson, *et al.*, *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 2043.