

3P055

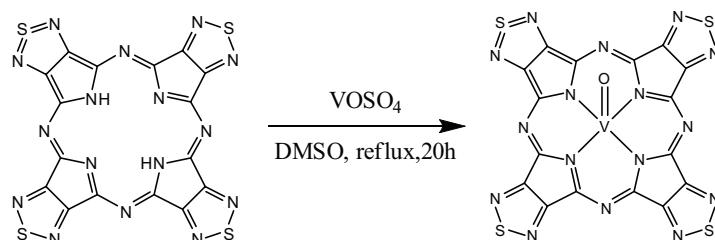
オキソバナジウム - チアジアゾールポルフィラジンの合成と物性評価

(名大院理) ○高橋浩司, 吉川浩史, 松下未知雄, 阿波賀邦夫

【序】 フタロシアニン(Pc)化合物は大環状 π 共役系を有しており、特徴的な光学的・電気的特性を示し、基礎から応用にいたるまでさまざまな分野で研究されている。しかし外側のベンゼン環のH原子のために横方向の分子間の相互作用は弱く、これまでに多次元的なネットワークを得るために多くの化学修飾が行われてきた。M-TTDPz(metallo-tetrakis(thiadiazole)porphyradine)はベンゼン環をチアジアゾール環に置換した分子で、分子間に隣接するS-Nに由来する強い分子間相互作用によって多次元的なネットワーク構造をとることが知られており、薄膜における研究では、系によってはその構造を維持したまま化学ドーピングできるということが分かっている^{1,2)}。

本研究ではM-TTDPz誘導体の更なる誘導体の合成と物性 - 構造相関の探索を目指し、そこで光伝導性やp型半導体特性を持つことが知られているVOPcに着目して、VOTTDPzの合成を行い結晶構造解析、薄膜状態における電気化学的特性の評価を行った。

【実験】 既報の方法³⁾にて合成した H_2TTDPz を用いてVOTTDPzの合成を行った(Scheme 1)。生成物を減圧下で昇華することで単結晶を得、VOTTDPzの単結晶構造解析を行った。また、SQUIDによる磁化率の測定を行った。



Scheme 1

VOTTDPz 薄膜を真空蒸着法にてITO基板、ギャップ $2\mu m$ の楕型電極上に約100nm蒸着し、X線回折法(XRD)により薄膜の構造評価を行った後、その性質を調べるためサイクリックボルタメトリー(CV)と伝導度の測定を行った。

【結果・考察】 結晶構造解析の結果、VOTTDPz分子はTTDPz環の平面に対して中心部位のVOが上下に位置したdisorder構造をとることが示された(図1)。TTDPz環間の π - π 相互作用によってc軸方向に一次元鎖を形成している(図1(a))。またそれぞれの一次元鎖間にはチアジアゾール環に由来するS-N相互作用が存在している(図1(b))。

磁化率は図2のようになり、温度が下がるにつれて $\chi_p T$ が緩やかに増加し、弱い強磁性的相互作用が示唆された。 $\chi_p T$ の値は10K付近から急に減少するが、これは磁化の飽和の効果によるものと考えている。

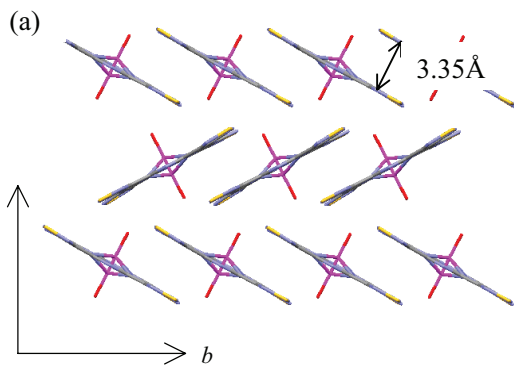


図1 VOTDPz の結晶構造

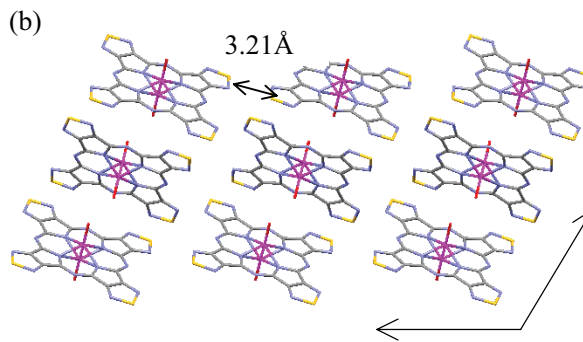
作製した VOTDPz 薄膜を XRD 測定で調べたところ明確なピークを観測することができず、アモルファスであることが分かった。この ITO 基板に蒸着した VOTDPz 薄膜を作用電極、参照電極を銀・塩化銀電極、対電極を白金電極として、電解溶液に 0.1M NH₄Cl 水溶液を用いて行った CV の結果を図 5 に示す。還元ピークと対応する酸化ピークを観測することができ、他の M-TTDPz と同様にエレクトロクロミズムを観測することができた。酸化還元における反応電子数を求めると 2 電子反応であることが分かり、TTDPz 環と金属に由来した還元と考えられる。

櫛型電極に蒸着した VOTDPz 薄膜を用いて酸化還元に伴う薄膜の抵抗値の変化を調べた(図 6)。VOTDPz 薄膜は還元に伴って急激に抵抗値が減少し、再酸化によって 0.2V から増加することが分かった。この結果から電気化学ドーピングによる薄膜の電気伝導性の制御が可能であること、望みの半導体特性を自由に引き出すことができる可能性が示された。

Pc は p 型の半導体特性を示すことが知られているが、本研究で扱った VOTDPz は n 型の半導体特性を示すと考えられる。今後は VOTDPz と VOPc とを組み合わせたデバイスを作製し、その物性評価を行う予定である。

参考文献

- 1) M. Fujimori, *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, 42, 5863
- 2) Y. Miyoshi, *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 46, 5532
- 3) C. Ercolani, *et al.*, *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 1533



$P2_1/a$, monoclinic, $Z = 2$
 $a = 12.449(5) \text{ \AA}$, $b = 6.861(2) \text{ \AA}$, $c = 12.916(5) \text{ \AA}$
 $\beta = 116.702(4)^\circ$, $V = 985.5(6) \text{ \AA}^3$

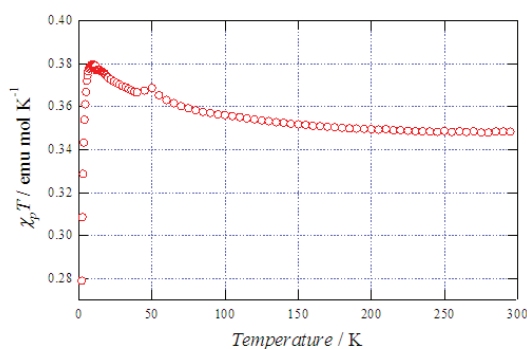


図2 $\chi_p T$ - T プロット

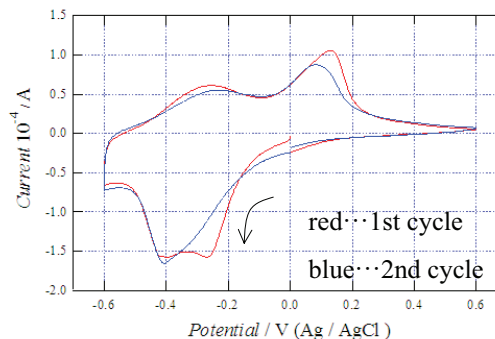


図3 VOTDPz 薄膜の CV

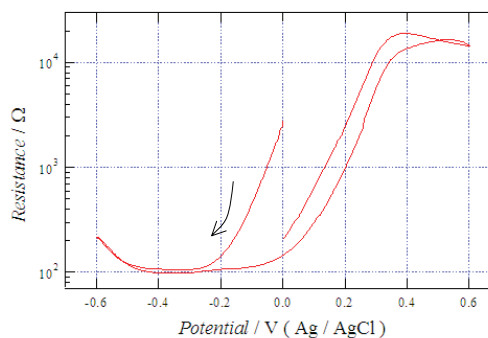


図5 VOTDPz 薄膜の
in-situ CV 電気抵抗変化