

環状インドールトリマー誘導体結晶の一次元積層構造と電荷輸送特性

(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** ($R = H$)^[1]は、三回対称性の平面 π 共役系を有する特徴ある分子構造を持つ。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すこともでき、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間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 5,10,15-Trimethyl-5,10,15-triazatruxene (**2**)とその誘導体(**3**)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。

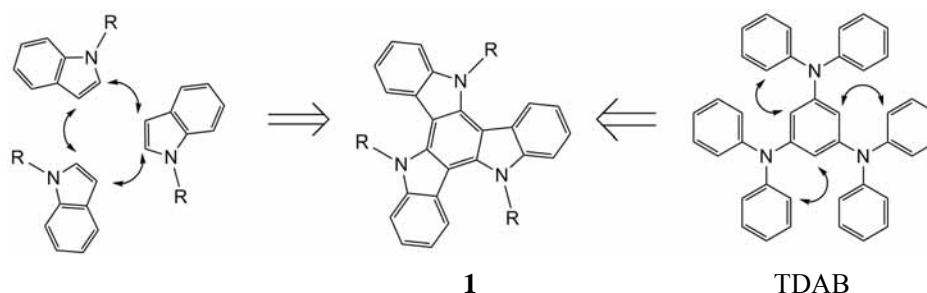


図1 環状インドールトリマーの分子構造

【実験】

Robertson らにより報告されたインドールの 3 量化による大量合成法に準じ、対応するインドール誘導体からトリマー**2**及び**3**を合成した (Scheme 1)。得られた物質について、X線構造解析、サイクリックボルタンメトリー及び FET の測定を行った。

Scheme 1 *n*-Methylindole トリマーの合2 : $R = H$, 3 : $R = OMe$

【結果・考察】

n-メチルインドールトリマー**2**及びそのメトキシ置換体**3**のサイクリックボルタモグラムを図2に示す。酸化還元電位はそれぞれ、**2** : $E_{1/2} = 0.309 \text{ V vs. Fc/Fc}^+$ 、**3** : $E_{1/2} = 0.204, 0.683 \text{ V vs. Fc/Fc}^+$ であり、ともに低い電位に可逆なピークを持ち、ドナー性を持つことが分かる。特に、電子供与基であるメトキシ基を導入した**3**はより高いドナー性を示した。

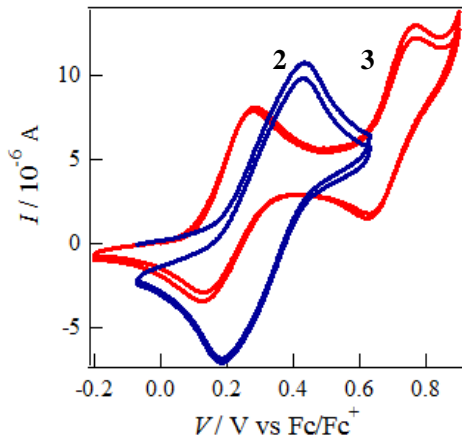


図2 トリマー2(青),3(赤)のサイクリックボルタモグラム

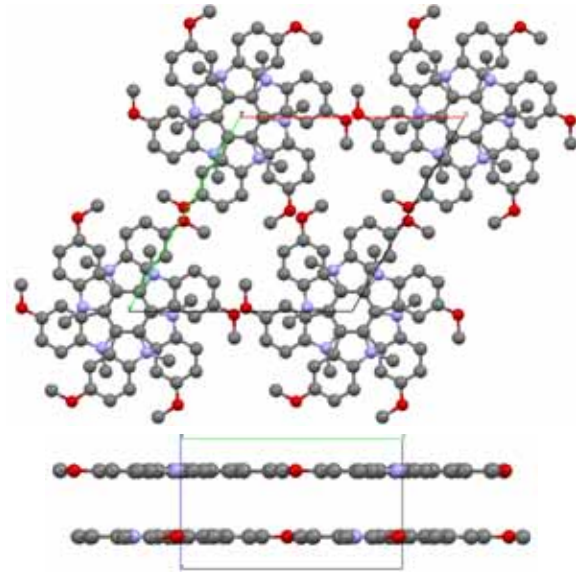


図3 トリマー3の結晶構造(上: c軸, 下: a軸方向)
Trigonal, $P-3$, $a = b = 13.95(2) \text{ \AA}$, $c = 7.047(12) \text{ \AA}$,
 $V = 1187.64 \text{ \AA}^3$

トリマー3は CH_2Cl_2 からの再結晶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3に示す。非対称単位は分子の3分の1にあたり、3回対称の関係により分子1つを形成している。c軸方向から見ると、点对称の関係により分子が 60° ずつずれた形で積層し、中央のベンゼン環をほぼ重ね合わせた状態で、 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。通常は広い 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。これらの特徴は以前報告したトリマー2とよく似ているものの^[2]、分子骨格が完全に平面状になっている点は、ボウル型に湾曲している2とは異なっており、メトキシ基導入の効果と考えられる。

間隔が $50 \mu\text{m}$ の楕型電極(Source・Drain: Au、絶縁層: SiO_2 300 nm、Gate: n -doped Si)上に真空蒸着法によりトリマー2の薄膜を作成し、FET特性を測定した(図4)。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たことから、 p 型半導体として動作していることが分かる。この測定結果から、移動度 $\mu_{\text{FET}} = 3.5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 、on/off比 $= 10^5$ と求められた。さらに、2の単結晶を用いて分子積層方向のFET特性を測定したところ、 $\mu_{\text{FET}} = 0.025 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ という値が得られた。次元性の高い結晶構造を持つ系としては大きな移動度が観察されたことから、さらに高い次元性を持つと考えられる3の測定を検討している。

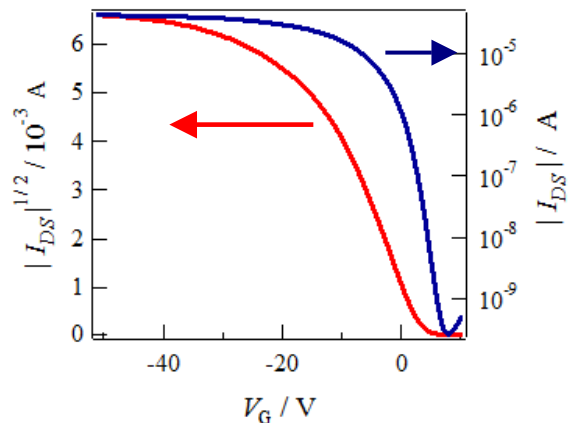


図4 トリマー2の薄膜FET特性

References

- [1] N. Robertson, *et al.*, *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 2043.
[2] 小木曾他, 第3回分子科学討論会 **2009**, 2P044.