

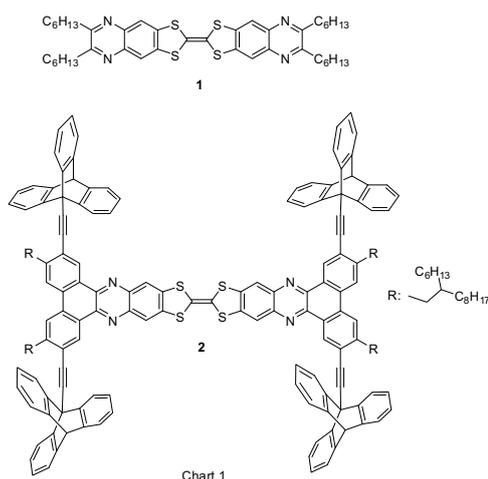
3P046

ピラジン縮環によりパイ電子系を拡張したナノバギー型テトラチアフル

バレン誘導体の合成と物性

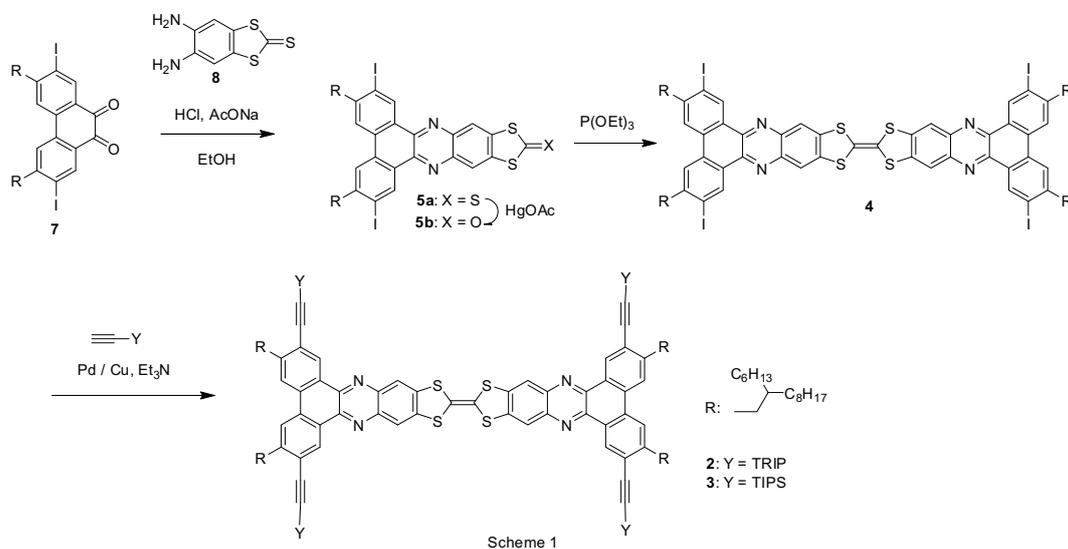
(東工大院理工*) ○芦沢実*, 谷岡明彦*, 森健彦*

【序】ピラジン環やハロゲン原子を介した超分子的な相互作用や、パイ電子系を拡張することによる自己組織化と新規な電子構造を有する有機半導体の構築、さらに電子デバイス応用を念頭に置き、ピラジン環で縮環したいくつかのパイ電子拡張型 TTF 誘導体 **1-4** を合成した (Chart 1, Scheme1)。フェナントレンユニットで拡張した **4** は、フェナントレンユニットの2位と7位のヨウ素を介してH型の分子修飾を可能にする。特にトリプチセンユニットを導入したナノバギー型 TTF 誘導体 **2** は、分子マシーン[1, 2]としての機能を併せ持つことが期待される。



今回これらの TTF 誘導体の基礎物性を明らかにし、ドロップキャストやスピンコート法から作成した薄膜物性や自己組織化について調べた。また **1** については単結晶を作成し、X線構造解析を行った。

【結果と考察】ナノバギー型分子の合成を Scheme 1 に示す。ヨウ素化したジオン体 **7** とジアミン体 **8** を、酸で処理してピラジン縮環した化合物 **5a** を得た。**5a** をケトン体に変換した後、トリエチルホスファイト中、カップリング反応を行うことで TTF 誘導体 **4** が高収率で得られた。次に菌頭カップリング反応を用い、アセチレン部位をスペーサーとしてトリプチセンユニットやトリイソプロピルシリル基を導入した TTF 誘導体 **2** 及び **3** を合成した。



合成した **1-4** の酸化還元特性や光学特性を Table 1 に示す。いずれの化合物も TTF ユニットに由来する可逆的な 2 段階の酸化波を示した。第一酸化電位の値を比較すると、**1** に対してフェナントレンユニットを持つ **2-4** は若干の高電位シフト (0.03-0.08 V) を示すものの、HOMO レベルはほぼ変化しない。一方で紫外可視吸収における吸収極大波長は大きく長波長領域へシフト (80-90 nm) することがわかった。吸収極大波長のオンセット値から見積もられるエネルギーギャップは、**1** が 2.48 eV であるのに対して **2-4** が 2.01-2.03 eV であり、このことからフェナントレンユニットを持つ **2-4** は **1** と同様の HOMO レベルを維持し、LUMO レベルは約 0.5 eV 低下することが示唆された。

Table 1. 酸化還元^a及び光学特性^b

Compd	$E_{1/2}^1$ (V)	$E_{1/2}^2$ (V)	λ_{abs} (nm)	λ_{em} (nm)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	$E_{\text{g,opt}}$ (eV)
1	0.52	0.96	432	564	-5.00	-2.52	2.48
2	0.55	0.99	522	628	-5.07	-3.06	2.01
3	0.58	1.00	514	626	-5.05	-3.02	2.03
4	0.60	1.05	524	629	-5.03	-3.03	2.00

^aVersus Ag/AgNO₃ in CH₂Cl₂ with 0.1 M n-Bu₄NPF₆, grassy carbon working electrode, scan rate 100 mVs⁻¹, where Fc/Fc⁺ redox couple is 0.25 V. ^bMeasured in 10⁻⁵ CHCl₃ solution, HOMO and LUMO were estimated from the onset of $E_{1/2}^1$ and absorption.

1-4 は有機溶媒に可溶で塗布法を用いて薄膜作成が可能であり、作成した薄膜の自己組織化について調べた。図 1 にナノバギー型 TTF 誘導体 **2** の SEM 像及び TEM 像を示す。薄膜は CHCl₃/MeOH 混合溶媒の比率を調整することで作成した。SEM 像からは約 100 nm の幅の針状組織の形成が観察された。さらに CCl₄ の希薄溶液から作成した薄膜の TEM 像からは幅 4-5 nm、長さ 10-20 nm の縞状組織が観察され、溶液からナノ構造体を形成することが明らかになった。

当日は合成の詳細や薄膜物性なども併せて報告する予定である。

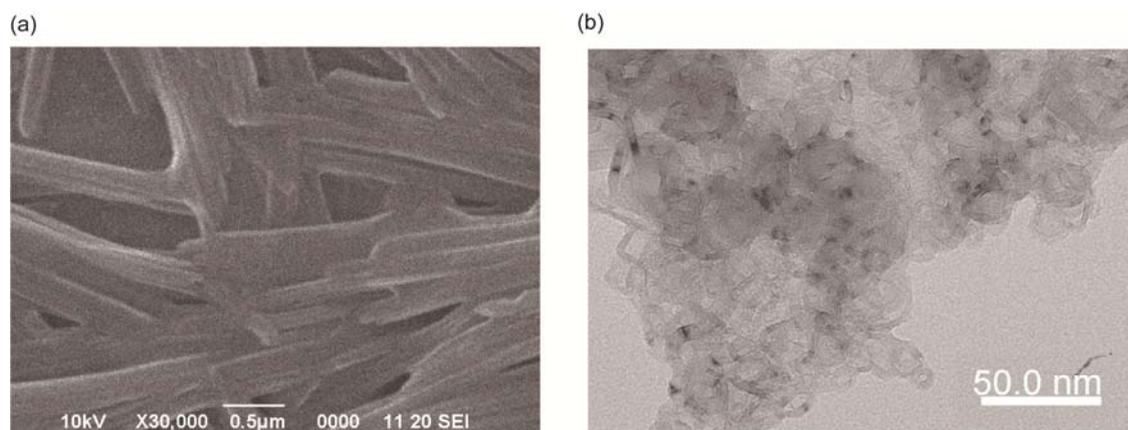


図 1 **2** の (a) SEM 像及び (b) TEM 像

[1] Shirai, Y.; Osgood, A. J.; Zhao, Y.; Yao, Y.; Saudan, L.; Yang, H.; Chiu, Y. -H.; Alemany, L. B.; Sasaki, T.; Morin, J. -F.; Guerrero, J. M.; Kelly, K. F.; Tour, J. M., *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 4854.

[2] Grill, L.; Rieder, K. H.; Moresco, F.; Rapenne, G.; Stojkovic, S.; Bouju, X.; Joachim, C., *Nat. nanotechnol.* **2007**, 2, 95.