

## 長鎖 dihydrophenazine-TCNQ 錯体のアルキル鎖長による

## 集合特性と物性の制御

(九大院工<sup>1</sup>, 九大 CMS<sup>2</sup>, JST CREST<sup>3</sup>) 井口弘章<sup>1</sup>, 君塚信夫<sup>1,2,3</sup>

## Controlling the Self-Assembly and Physical Properties of Lipophilic

## Dihydrophenazine-TCNQ Complexes via Alkyl Chain Length

(Graduate School of Engineering, Kyushu Univ.<sup>1</sup>, CMS, Kyushu Univ.<sup>2</sup>, JST CREST<sup>3</sup>)Hiroaki Iguchi<sup>1</sup>, Nobuo Kimizuka<sup>1,2,3</sup>

## 【序】

ドナー分子とアクセプター分子の間に働く電荷移動(CT)相互作用は、分子の折り畳み構造<sup>[1]</sup>や人工イオンチャンネル<sup>[2]</sup>、ナノファイバー<sup>[3,4]</sup>の形成をはじめとする超分子構造の構築において極めて重要な役割を果たしてきた。これら従来の CT 相互作用により形成される超分子集合体においては、ドナー分子からアクセプター分子への電荷移動度が小さく、また CT 吸収帯は可視光領域にある。一方、固体化学・固体物理の研究領域においては、テトラチアフルバレン-p-クロラニル(TTF-CA)に代表される交互積層型 CT 錯体が研究されており、電荷移動度の大きな CT 錯体の場合には、近赤外領域に CT 吸収帯が現れることが知られている。近年、CT 結晶の近赤外領域の吸収を利用した光電変換<sup>[5]</sup>や、イオン性 CT 錯体結晶中の分子変位やコンフォメーション変化に由来する有機強誘電性<sup>[6]</sup>に大きな注目が集まっているが、これらの研究はほとんどの場合、単結晶を対象とし、加工性や柔軟性が低い欠点があった。従って、超分子化学的手法を駆使して溶媒に可溶性 CT 錯体を合成し、その溶液中における集合特性・電子状態とそれを塗布した固体の電子状態との関係を明らかにすることは、基礎・応用両面から重要かつ喫緊の課題である。

## 【実験】

本研究では、分子のコンフォメーション変化によって大きな誘電異常を示すことが知られている CT 錯体、5,10-ジヒドロ-5,10-ジメチルフェナジン-2,5-ジメチル-7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン(M<sub>2</sub>P-Me<sub>2</sub>TCNQ)<sup>[7]</sup>に着目し、この類縁体として、長鎖アルキル基を有するドナー分子であるジヒドロフェナジン (DHP) 誘導体 DHP<sub>n</sub>、(n = 1, 4, 8, 12, Fig. 1)と、強いアクセプターである TCNQ を 1:1 で複合化させた CT 錯体 DHP<sub>n</sub>-TCNQ を合成し、その溶液・固体中における自己集合特性と電子状態について検討した。具体的には、DHP<sub>n</sub>-TCNQ のトルエン溶液を調整し、UV-Vis-NIR スペクトルを測定した。また、キャスト膜についても同様に測定を行った。さらに、分子配列や電子状態の知見を得るために、キャスト膜の IR スペクトルの測定、DHP1-TCNQ·2MeCN の単結晶合成を行った。

## 【結果・考察】

**DHP12-TCNQ** のトルエン溶液の UV-Vis-NIR スペクトルを Fig. 2 に示した。複合化によって新たに 600 nm 付近と 1350 nm 付近に吸収帯が現れた。既知の結晶性 CT 錯体との比較から、これらはそれぞれ CT 錯体中の TCNQ<sup>-</sup> の分子内遷移(ラジカルとしての吸収)と CT 吸収に帰属された。この吸収強度は高温ほど小さく、また可逆的な温度変化を示したことから、溶液中で中性分子と CT 錯体との間に平衡が存在していることが明らかになった。

この CT 吸収エネルギーは、トルエン溶液中ではほとんどアルキル鎖長に依存しなかった。一方、CT 吸収強度は鎖長に依存し、種々の濃度における CT 吸収の吸光度から求めた会合定数は  $K(\text{DHP8-TCNQ}) < K(\text{DHP12-TCNQ}) < K(\text{DHP4-TCNQ})$  となった。

対照的に、キャスト膜の CT 吸収エネルギーは鎖長に依存して変化し、 $h\nu_{\text{CT}}(\text{DHP8-TCNQ}) < h\nu_{\text{CT}}(\text{DHP12-TCNQ}) < h\nu_{\text{CT}}(\text{DHP4-TCNQ}) < h\nu_{\text{CT}}(\text{DHP1-TCNQ}) < h\nu_{\text{CT}}(\text{in toluene})$  の順となった(Fig. 3)。即ち、溶液中の会合定数が小さいほど、固体の CT 吸収エネルギーは小さくなること明らかとなった。この原因は以下のように考えられる。

固体 IR スペクトルにおける TCNQ の C≡N 伸縮振動のシフトから、**DHPn-TCNQ** はイオン性 CT 錯体であった。このことは単結晶が得られた **DHP1-TCNQ·2MeCN** の構造解析結果からも裏付けられた。Torrance らの報告<sup>[8]</sup>によれば、イオン性 CT 錯体の CT 吸収エネルギーは、

$$h\nu_{\text{CT}}^{\text{Ionic}} = (2\alpha - 1)(e^2/d) - (I - A)$$

で与えられる( $\alpha$ : マーデルング定数、 $d$ : ドナー分子とアクセプター分子間距離、 $I$ : ドナー分子のイオン化エネルギー、 $A$ : アクセプター分子の電子親和力)。ここで、溶液中における会合定数の減少は、キャスト膜における積層分子間距離  $d$  の増加をもたらすものと予想されるが、これは上式において CT エネルギーの減少と対応づけられ、観測結果と一致する。このように、長いアルキル鎖の導入は溶液中での高い溶媒和、固体状態における排除体積効果の増大をもたらし、鎖長に依存して CT 錯体の電子状態を制御可能なことが示された。

## 【参考文献】

[1] R. S. Lokey and B. L. Iverson, *Nature* **1995**, 375, 303. [2] S. Bhosale, S. Matile, et al. *Science* **2006**, 313, 84. [3] K. V. Rao, S. J. George, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 4218. [4] Y. Haketa, H. Maeda, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 10079. [5] J. Tsutsumi, T. Hasegawa, et al. *Phys.Rev.Lett.* **2010**, 105, 226601. [6] F. Kagawa, Y. Tokura, et al. *Nature Phys.* **2010**, 6, 169. [7] S. Horiuchi, Y. Tokura, et al. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 6757. [8] J. B. Torrance, V. Y. Lee, et al. *Phys.Rev.Lett.* **1981**, 46, 253.

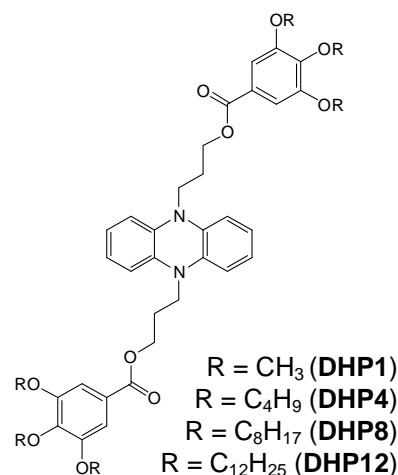


Fig. 1 DHP 誘導体の構造

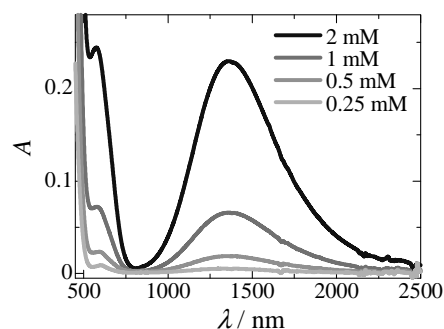


Fig. 2 DHP12-TCNQ のトルエン溶液の吸収スペクトル

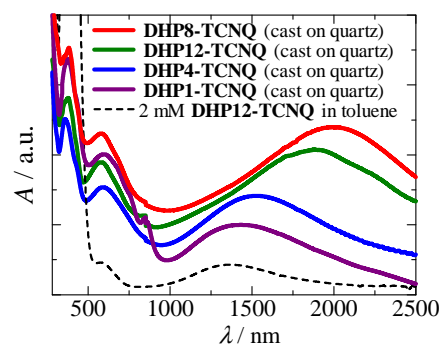


Fig. 3 DHPn-TCNQ のキャスト膜の吸収スペクトル