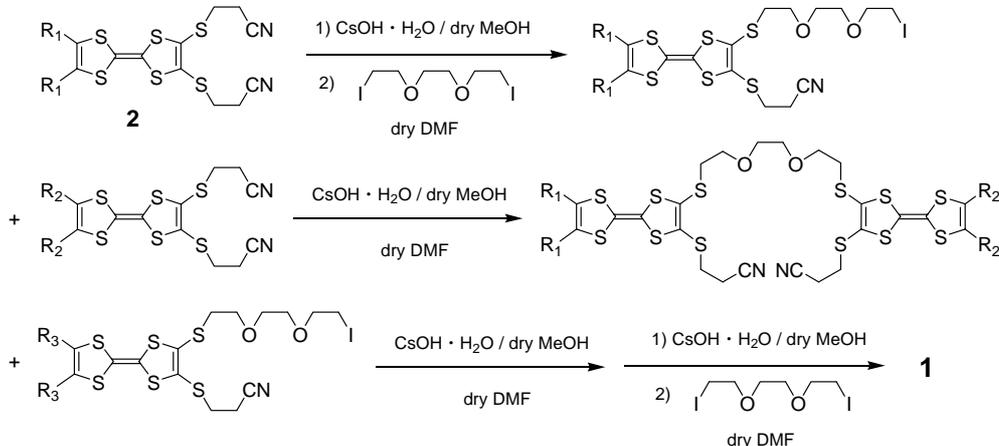
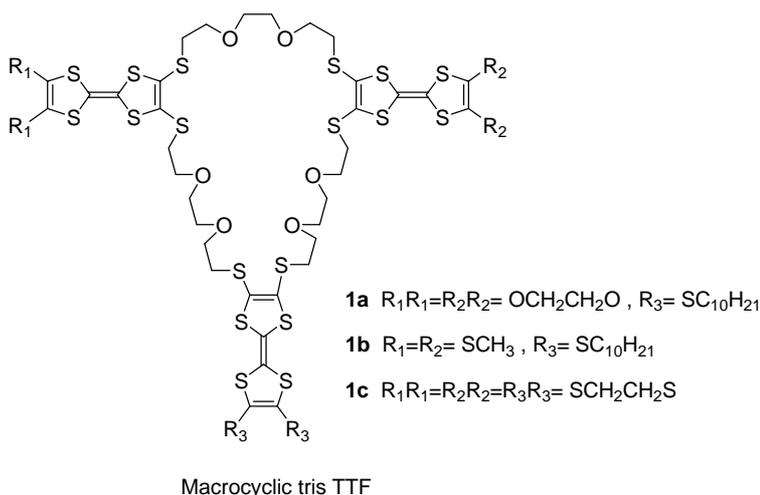


3P003 マクロサイクリックトリス TTF 誘導体の合成とその電荷移動錯体からなる LB 膜の作製

(北大院地球環境¹・北大電子研²・CREST³・北大VBL⁴・南デンマーク大⁵)
 梶原 鉄平¹, 加藤 恵一^{2,4}, 芥川 智行^{1,2,3}, 中村 貴義^{1,2,3}, J.Becher⁵

我々はTTFなどに代表されるレドックス活性分子を用いて超分子化学の観点から分子設計を行い、基板上に分子集合体のナノ構造を構築することで電子デバイスへの応用を目指した研究を進めている。これまでにドナー分子であるマクロサイクリックビスTTF誘導体とアクセプター分子であるTCNQ誘導体が形成する電荷移動錯体のLB膜を作製し、マイカ基板にナノワイヤ構造が構築できることを報告している^{1,2)}。今回、さらにTTF部位を1つ多く導入したトリス型のマクロサイクリックTTF誘導体を用いることで分子コンフォメーションの自由度を増し、分子集合体内での分子配列の多様化を目指し研究を行った³⁾。分子内のTTFユニットを異なる置換基で修飾することで、分子中に多様なレドックス特性を有するドナー分子を複数導入できる。さらに、大環状クラウンエーテル構造を有するマクロサイクリックトリスTTFを用いたカテナンやロタキサン構造への発展も期待できる。そこで構造式 1 で表される3つのTTF部位を有するマクロサイクリックトリスTTF誘導体を新規に合成し、このTTF誘導体が形成する電荷移動錯体からなるLB膜の作製を試みた。

マクロサイクリックトリスTTF誘導体は以下に示すschemeに従い合成した。まず、2の保護基であるシアノエチレンの片方だけを水酸化セシウムで脱保護し、アルキル化によりヨード体とした。



Scheme

このヨード体を用いて、同様にシアノエチレン基を片方だけ脱保護したTTF誘導体と high-dilution法で結合させビス型とし、さらに3つ目のTTF誘導体を結合させることによりマクロサイクリックトリスTTF (1)を得る。この方法では、ハロゲン化エーテル誘導体の種類を変えることでクラウンエーテルの環サイズを変化させることができ、さらに結合させるTTF誘導体の置換基 (R_1, R_2, R_3) を変えることで様々なレドックス特性を有するマクロサイクリックTTF誘導体を合成することが可能である。

上記の方法を用いて合成した、高い伝導性が期待できるBEDO部位を有するマクロサイクリックトリスTTF (1a) についてフラーレン (C_{60}) とからなる電荷移動錯体のLB膜の作製を行った。アクセプターとして用いた C_{60} は特徴的な分子構造から興味深い電子構造をもっており、大環状ポリエーテル構造を有するマクロサイクリックトリスTTF誘導体と電荷移動錯体を形成することが期待される。

Fig. 1 に純水上の1a、1aと C_{60} の1:1の錯体、及び0.01MのKCl水溶液上の1aの π -A曲線を示した。下層水に K^+ イオンを添加しない場合とイオンを添加した場合には π -A曲線に大きな違いは見られなかった。

マクロサイクリックビス型TTF誘導体では π -A曲線に大きな変化がみられ、 K^+ イオンの認識が確認されている事から、36-crown-12の K^+ イオンに対するイオン認識能はビス型より低い。これはマクロサイクリックトリスTTFの環サイズが大きいため、 K^+ イオンに対する十分なイオン認識性を持たないためと推測される。また、 C_{60} との1:1の電荷移動錯体の形成により、

π -A曲線の立ち上がり位置が約 0.2 nm^2 ほど小さくなった。 C_{60} の直径(約 0.7

nm)とマクロサイクリックの環サイズ(約 1 nm)から考えると、電荷移動錯体において、 C_{60} と1aは単純な単分子膜構造をとっていないものと考えられる。現在、水面上の単分子膜および固体基板に累積したLB膜の構造について検討を行っている。

当日は、現在合成を進めている分子末端に SCH_3 部位、BEDT部位を持つマクロサイクリックトリスTTF (1b,1c)の合成と1b,1cの電荷移動錯体からなるLB膜についても併せて報告を行う予定である。

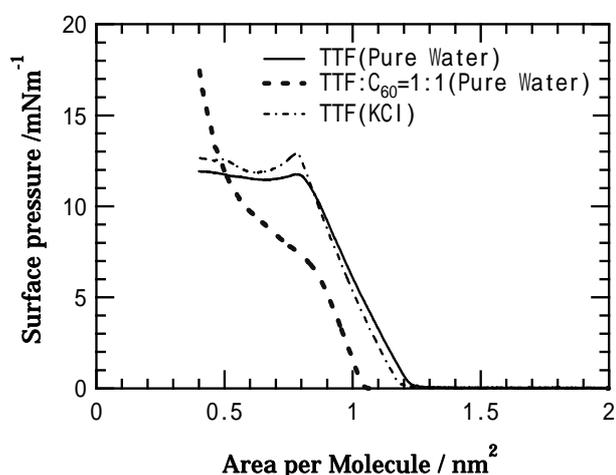


Fig. 1

Reference

- 1) T. Akutagawa, T. Ohta, T. Hasegawa, T. Nakamura, C. A. Christensen, J. Becher, PNAS, **99**, 5028 (2002)
- 2) T. Akutagawa, K. Kakiuchi, T. Hasegawa, T. Nakamura, C. A. Christensen, J. Becher, Langmuir, **20**, 4187 (2004)
- 3) T. Akutagawa, Y. Abe, T. Hasegawa, T. Nakamura, T. Inabe, K. Sugiura, Y. Sakata, C. A. Christensen, J. Lau, J. Becher, J. Mater. Chem., **9**, 2737 (1999)