

4A14 新規マクロサイクリック TTF 三量体の合成および薄膜構造の評価

(北大 VBL¹、北大電子科学研究所²、CREST³、南デンマーク大⁴) 加藤恵一^{1, 2}、
芥川智行^{2, 3}、中村貴義^{2, 3}、Jan Becher⁴

【序】我々はこれまで、種々の両親媒性マクロサイクリック TTF 誘導体の分子設計、合成を進めてきた。最近、非対称二鎖型マクロサイクリック TTF 誘導体(1)・F₄-TCNQ 錯体に LB (Langmuir-Blodgett) 法を用いることにより、マイカ基板上にナノワイヤが形成することを報告している。この分子の TTF 部位は置換基 (電子供与性または電子吸引性) の導入によりイオン化ポテンシャルの制御が可能である。我々は、エチレンジオキシ基を非対称二鎖型マクロサイクリック TTF 分子に導入した分子 2 を新規に合成し、二次元構造へと導く次元性の拡張に成功している。さらに、この BO 型マクロサイクリック TTF (2)・F₄-TCNQ 錯体に LB 法を用いることで、マイカ基板上に約 2×50×1000 nm サイズのナノワイヤが形成することを報告した。

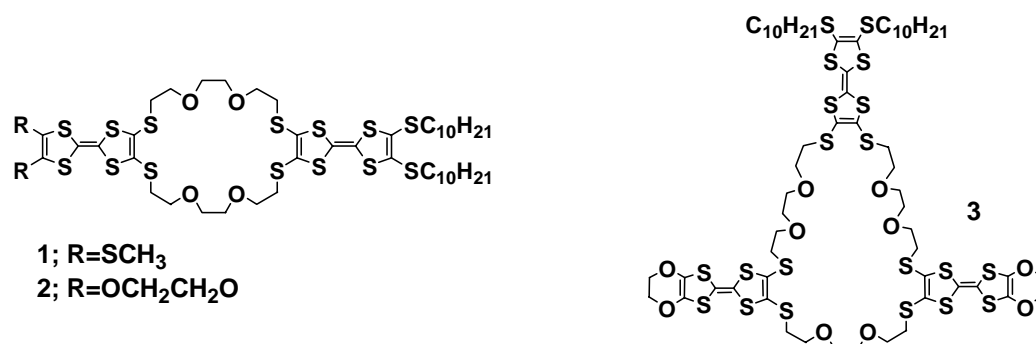


図 1. 両親媒性二鎖型マクロサイクリック TTF 誘導体

今回我々は、BO 骨格および疎水性を示す decyl 基を有する TTF 誘導体からなる新規ドナー・両親媒性マクロサイクリック TTF 三量体(3)を合成し、アクセプター分子との電荷移動型錯体 LB 膜を作製したのでその薄膜構造について報告する。

【結果および考察】新規ドナー(3)は、これまでと同様に Becher らによる High dilution 法を用い合成した (15 段階、全収率 0.09%)。得られた新規ドナーは濃橙色油状物である。

新規ドナー (3)は、疎水性基導入により両親媒性を示す分子であり、LB 法が適用できる。また、BO 骨格導入によるイオン化ポテンシャルの低下に伴いドナーとしての性質が向上していると考えられる。さらに、これまでのマクロサイクリック TTF 誘導体にはない特徴として、クラウンエーテルのサイズが 24-C-6 から 36-C-12 へと拡張されたことにある。超大環状クラウンエーテル(28-C-4 から 48-C-16)は C₆₀ をその空孔内に取り込むことで錯体を形成することが報告されている。36-C-12 サイズのクラウンエーテルも C₆₀ と錯体を形成することから、この新規ドナー (3)についても C₆₀ との錯体形成が考えられる。

この新規ドナー(3)について DPV(Differential Pulse Voltammetry)の測定を行ったところ、E_{ox1} = +0.53 V(2e)、E_{ox2} = +0.60 V(1e)、E_{ox3} = +0.89 V(3e)の 3 つのピークが観測された。これは第一段階でイオン化ポテンシャルの低い BO 部位が酸化され di(radical - cation)が生成し、第二段階で decyl 基のついた TTF 部位が酸化され tri(radical - cation)が生成し、第三段階の酸化で

tri(dication)が生成することに対応していると考えられる。

新規ドナー(3)と C_{60} の混合溶液(0.5mM /benzene)を純水および 1mM KCl 水溶液上に展開し、LB 法をもちいて単分子膜を作製した。 π -A 曲線において、3 および 3: C_{60} =2:1 錯体の純水および KCl 水溶液での膜の立ち上がり位置(分子占有面積)はそれぞれ、 $1.25 \rightarrow 1.20 \text{ nm}^2$ および $1.20 \rightarrow 1.25 \text{ nm}^2$ へと変化する。この分子占有面積の違いは、クラウンエーテル部位による K^+ の認識によるものと考えられる。一方、3: C_{60} =1:1 錯体は純水と KCl 水溶液で膜の立ち上がり位置に変化はみられなかった(1.05 nm^2)。3: C_{60} =1:1 錯体について累積圧を(a) 1、(b) 5、(c) 7、(d) 10 mNm^{-1} と変化させマイカ基板上に作成した単分子膜の表面構造を AFM で観察したところ、高さ約 2nm の膜上にドット状の構造を形成し、それが累積圧の上昇に伴いネットワーク構造へと変化して基板全面に広がっていく過程がみられた。このワイヤ構造のサイズは約 $10 \times 150 \sim 300 \times 1000 \text{ nm}$ である。また、3: C_{60} =2:1 錯体の場合、累積圧(e) 1、(f) 5 mNm^{-1} で単分子膜を作製したところ、(e) 厚さ約 0.5 nm の膜上に形成した約 $2 \times 50 \text{ nm}$ のドット (f) 厚さ約 2 nm の膜上に高さ約 $15 \times 300 \text{ nm}$ のドットへと成長していく過程がみられた。このように、製膜条件を変えることで形成される薄膜構造が著しく変化することがわかった。

LB 膜の電子状態および基板に対する分子配向を見積もるため、LB 膜(3: C_{60} =1:1 錯体、累積圧 5 mNm^{-1} 、40 layer)の UV-vis-NIR スペクトル測定を行った。 $12 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ 付近にドナーと C_{60} 間の電荷移動にもとづく吸収帯、 $23 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ 付近には TTF $^{\cdot+}$ 形成に伴う吸収がショルダーとして観測された。従って、新規ドナー(3)・ C_{60} 錯体は LB 膜内で電荷移動を起こしていると考えられる。現在、膜モルホロジーの累積圧依存性についての測定を行うと共に、IR (透過および反射) 測定の結果等を含め LB 膜内の分子配向について検討している。

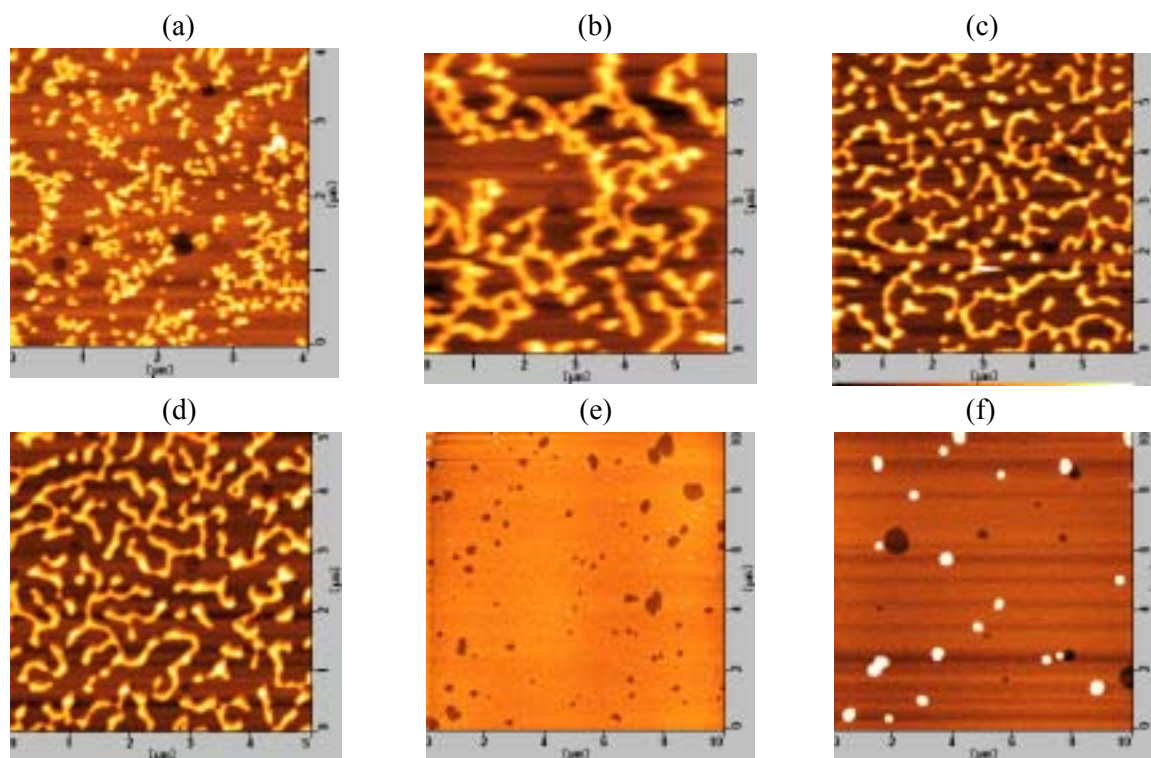


図 2. マイカ基板上に累積した新規ドナー(3)・ C_{60} 錯体単分子膜の AFM 画像