

イソペンタンを側鎖に有する Pyrrolo-TTF 誘導体の電荷移動錯体 LB 膜

(北大院地球環境¹・北大電子研²・CREST³・南デンマーク大⁴)
 山階維騎¹・野呂真一郎^{1,2}・芥川智行^{1,2,3}・中村貴義^{1,2,3}・Jan Becher⁴

【序論】

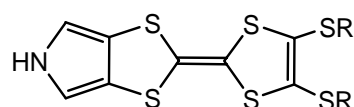
ドナー(D)及びアクセプター(A)分子から構成される電荷移動型 LB 膜は、導電性や非線形光学特性などを有する電子材料への発展が期待されている。これらの電荷移動錯体の物性は、錯体中の電荷移動量に依存して変化する事から、電荷移動量の制御は錯体設計の重要な指針である。

Pyrrolo-TTF は BEDT-TTF よりも高く TTF よりも低いドナー性を持ち、高い電荷移動錯体形成能を有している。またロタキサンスイッチのようなレドックス活性な超分子集合体の構成要素にもなっている。我々は Pyrrolo-TTF 誘導体を様々なアクセプター分子と組み合わせることで、LB 膜状態における電荷移動状態を中性からイオン性まで変化させることを目的に研究を進めている。電荷移動状態を制御することで高い伝導性や N-I 転移などの発現に適した電子構造を構築できると考えられる。

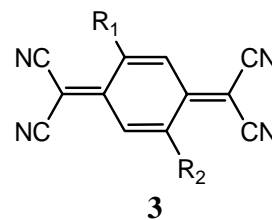
今回はイソペンタンを側鎖に有する Pyrrolo-TTF(1)およびオクタデシル基を側鎖に有する Pyrrolo-TTF(2)と、様々な TCNQ 誘導体(3)との電荷移動錯体 LB 膜を作製し、その構造評価を行った。

【実験】

ドナー1あるいは2をベンゼンに、TCNQ 誘導体をアセトニトリルにそれぞれ 1mM 溶解させ、これらの溶液を 1:1 の比で混合し、水面上へ展開した。下層水には純水を用い、温度は 18℃ に設定した。水面上単分子膜を表面圧 10 mN/m において、劈開したマイカ基板に垂直浸漬法で、HOPG 基板には水平付着法を用いて 1 層積層した。AFM 測定の探針には Si 針又は Pt コート針を用い、タッピングモードで測定した。



1 : R = CH₂CH₂CH(CH₃)₂
 2 : R = C₁₈H₃₇



3a : R₁ = R₂ = F
 3b : R₁ = F, R₂ = H
 3c : R₁ = R₂ = H
 3d : R₁ = C₁₀H₂₁, R₂ = H
 3e : R₁ = R₂ = Me

図 1 Pyrrolo-TTF・TCNQ 誘導体

【結果と考察】

図2にドナー1、2、 C_{10} TCNQ (3d)、(1)(3d)および(2)(3d)の π -A曲線を示した。2と3dの表面圧の立ち上がる占有面積がそれぞれ約 0.75 nm^2 と約 0.6 nm^2 であるのに対し、(2)(3d)の占有面積は約 0.45 nm^2 と減少した。これは水面上で2と(3d)が電荷移動錯体を形成したためと考えられるが、膜構造の詳細は検討中である。一方、1の表面圧の立ち上がる分子占有面積は約 0.4 nm^2 であり、また、(1)(C_{10} TCNQ)においても占有面積が約 0.4 nm^2 であった。

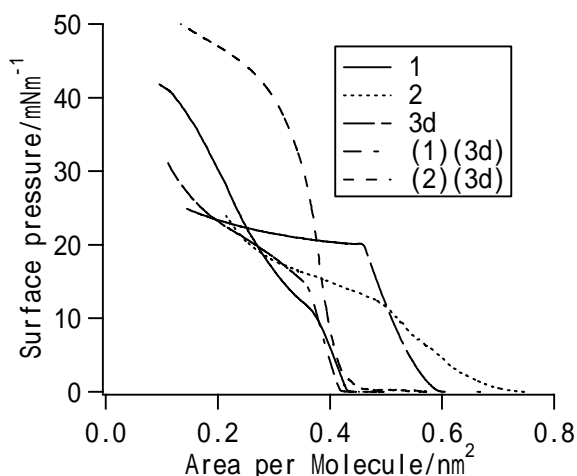


図2 π -A 曲線

ドナー2とアクセプター3a~eの組み合わせについてLB膜を作製し、その表面構造と電子状態を検討した。図3にマイカ基板上に作製した(2)(3d)LB膜のAFM像を示す。均一な膜構造が累積され、膜厚は約 2 nm であることから、マイカ基板上で単分子膜を形成しているものと考えられる。一方、(2)(3a)、(2)(3b)、(2)(3c)および(2)(3e)のLBにおいてはドメイン構造が観察された。2と3a~3eからなるLB膜のUV-vis-NIRスペクトルにおいて $5500\sim 6100\text{ cm}^{-1}$ 付近にブロードなCT吸収帯が出現することから、これらのLB膜中で、電荷移動錯体が形成していることが判明した。また、 15000 cm^{-1} 付近と 30000 cm^{-1} 付近には、それぞれTCNQおよびPyrrolo-TTFの分子内遷移による吸収が観察された。

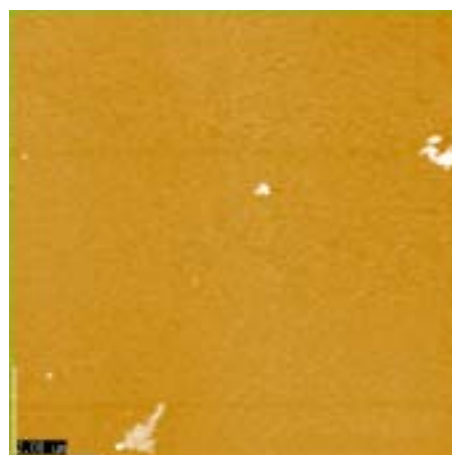


図3 (2)(3d)LB膜のAFM像
($10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$)

(2)(3d)が均一な膜構造を形成することから3dとドナー1の組み合わせについてLB膜の作製を行った。得られた膜のスペクトル測定からTCNQおよびPyrrolo-TTFの分子内遷移による吸収を確認した。

(1)(TCNQs)および(2)(TCNQs)からなるLB膜の構造・物性の詳細については当日報告する。