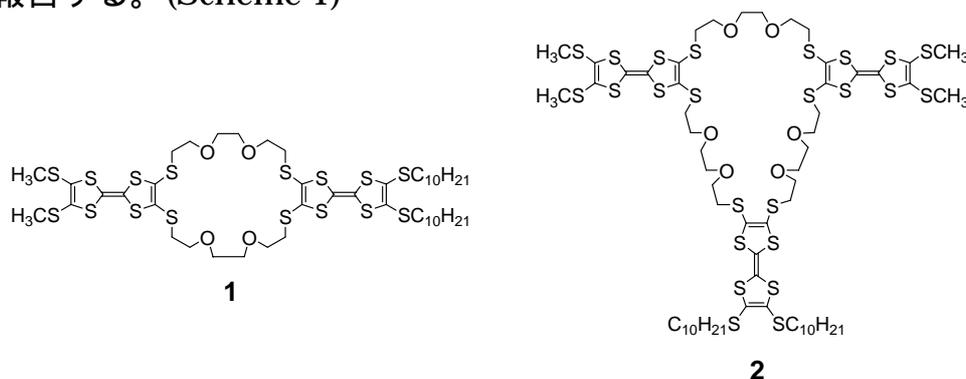


2P020

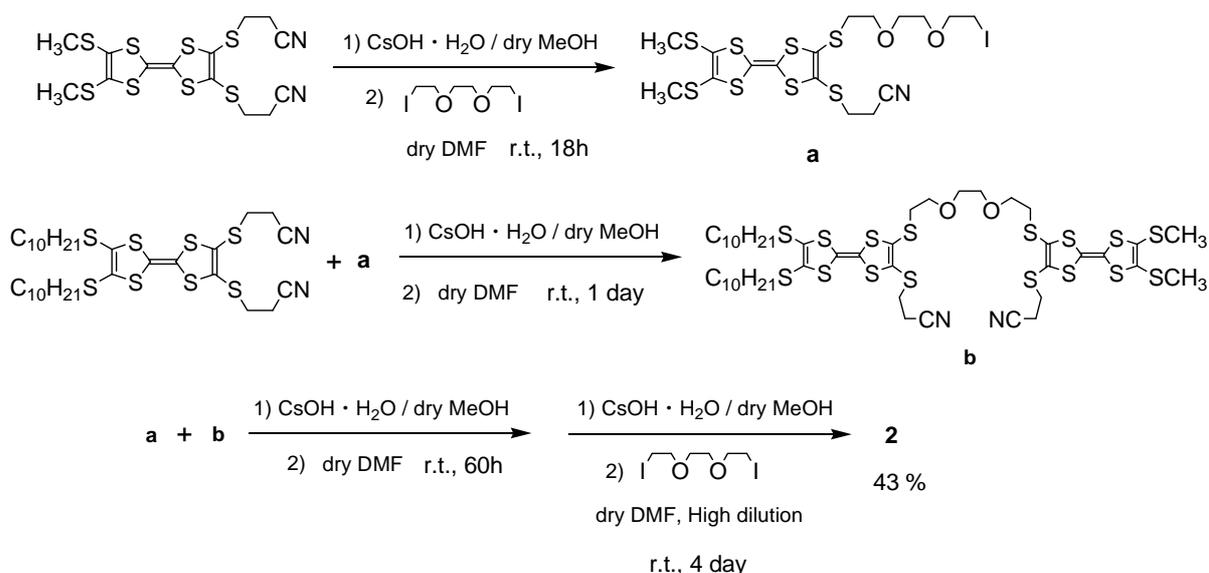
## チオメチル基を有するマクロサイクリックトリス TTF と TCNQ 誘導体からなる LB 膜

( 北大院地球環境<sup>1</sup>, 京大化研<sup>2</sup>, 北大電子研<sup>3</sup>, CREST<sup>4</sup>, 南デンマーク大<sup>5</sup> )梶原 鉄平<sup>1</sup>, 加藤 恵一<sup>2</sup>, 野呂 真一郎<sup>1,3</sup>, 芥川 智行<sup>1,3,4</sup>,中村 貴義<sup>1,3,4</sup>, Jan Becher<sup>5</sup>

【序論】我々はこれまでにドナー分子である両親媒性マクロサイクリックビス TTF(1)とアクセプター分子であるTCNQ誘導体が形成する様々な電荷移動錯体にLB法を適用することでマイカ基板上にナノワイヤなどのナノ構造が構築できることを報告してきた<sup>1)</sup>。今回、我々は多彩な電子状態と新しいナノ構造の構築を目指して、分子内のTTFの数を増やし、分子中央部分のクラウンエーテルの環サイズを大きく設計した、チオメチル基置換型マクロサイクリックトリスTTF誘導体(2)を合成しTCNQ誘導体からなるLB膜の作製について検討したので報告する。(Scheme 1)



Scheme 1



Scheme 2

【結果と考察】分子 2 の合成は、シアノエチレン基を持つTTF誘導体を水酸化セシウムを用いて脱保護し、ジヨードエーテル体と段階的に結合させて行くことで得た(Scheme 2)。分子 2 のCV測定 ( 1,2-ジクロロエタン, 0.1 M TBA · BF<sub>4</sub>, vs. SCE ) の結果から、2 の酸化電位は  $E^{1/2} = +0.62$ ,  $E^{2/2} = +0.90$  V であり、分子 1 (  $E^{1/2} = +0.57$ ,  $E^{2/2} = +0.90$  V ) と同等のドナー性を持っていることが確認できた(Fig. 1)。また、CHCl<sub>3</sub> : CH<sub>3</sub>CN = 9 : 1 溶液中での(2)(F<sub>4</sub>-TCNQ)錯体のUV-vis-NIR スペクトルの測定結果から  $11.5 \times 10^3$  cm<sup>-1</sup> 及び  $13.2 \times 10^3$  cm<sup>-1</sup> 付近に F<sub>4</sub>-TCNQ のアニオンラジカルに伴う分子内遷移が見られた。よって、(2)(F<sub>4</sub>-TCNQ)<sub>3</sub> 錯体からなるLB膜内で電荷移動が起こることが期待できる。

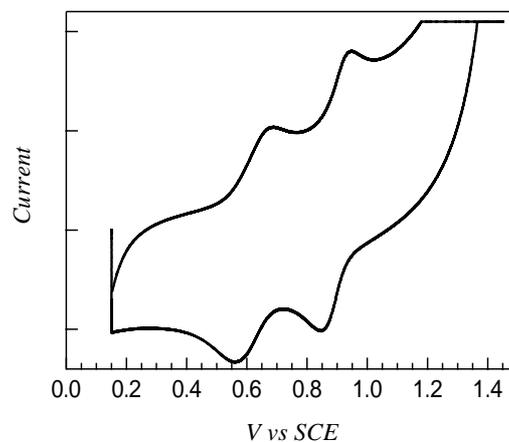


Fig. 1 分子2のCV

Fig. 2 は 2 及び(2)(F<sub>4</sub>-TCNQ)<sub>3</sub> 錯体の A 曲線を示している。A 曲線は下層水に純水を用い、2 及び(2)(F<sub>4</sub>-TCNQ)<sub>3</sub> 錯体の 1 mM の CHCl<sub>3</sub> : CH<sub>3</sub>CN = 9 : 1 溶液を水面上に展開する事で測定した。2 の表面圧の立ち上がり面積は約 1.2 nm<sup>2</sup> であり一方、(2)(F<sub>4</sub>-TCNQ)<sub>3</sub> 錯体の表面圧の立ち上がり面積は約 2.0 nm<sup>2</sup> であった。また、2 の場合は 6 mN/m 付近に、(2)(F<sub>4</sub>-TCNQ)<sub>3</sub> 錯体の場合は 10 mN/m 付近に変曲点が見られた。

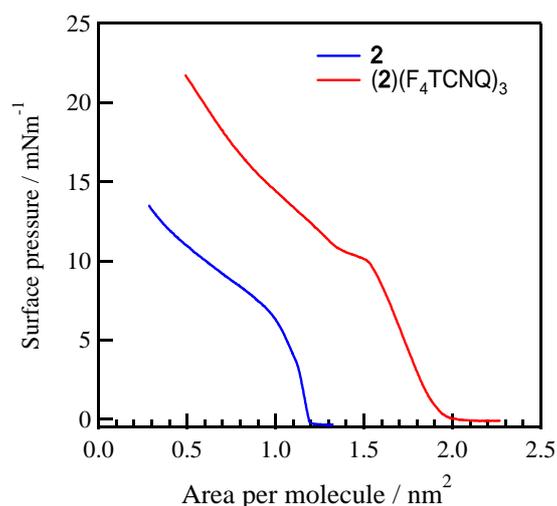


Fig. 2 分子2及び(2)(F<sub>4</sub>TCNQ)<sub>3</sub> 錯体の A 曲線

当日は(2)(F<sub>4</sub>-TCNQ)<sub>3</sub> 錯体のLB膜の詳細について述べるとともに分子 2 と他のTCNQ誘導体とのLB膜についても併せて報告する予定である。

Ref. 1) T. Akutagawa, et al., *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2002**, 99, 5028.