

2C12

多次元ネットワークを有するポルフィラジン誘導体薄膜の作製と電気化学

(名大物質国際研¹、名大院理²) 藤縄祐¹、鈴木陽介²、久保恵²、三吉康仁²、吉川浩史²、阿波賀邦夫¹

【序】フタロシアニン化合物 (MPc) は大環状 共役系を有しており、その構造や電氣的、磁氣のおよび光学的性質に関して、基礎から応用まで様々な分野で幅広く研究されてきた。その結晶や薄膜等の分子集合体における構造的な特徴として、分子の 平面を重ね合わせた一次元 スタック構造を形成するが、スタック間では分子周縁部の水素原子によって分子間相互作用が妨げられるということが知られている。本研究で用いたMTTDPz (M = H₂, Fe, Co, Ni, Cu, Zn; TTDpZ = tetrakis(thiadiazole)porphyrizine)はMPc周縁部のベンゾ環をチアジアゾール環で置換した分子であり、チアジアゾール環のS^{δ+}...N^{δ-}に由来する強い分子間相互作用を有し、分子集合体において多次元ネットワークを形成することが期待される。我々はこれまでに、窒素気流下での減圧昇華法により 8 種類の単結晶を得、結晶構造解析の結果からそれらを 3 種類の結晶形(α-, β-, γ-form)に分類できることが分かった(表 1)¹⁾。それらのうちα-form と呼ばれる結晶形は分子間のS...N接触により二次元シート構造を形成していた(図 1)。一方で、MTTDPz はチアジアゾール環導入による低いHOMO、LUMOエネルギーを示し、n型半導体として振舞うことが期待される。そして溶液において可逆な一電子還元波が観測される。

今回は、分子の集合状態として薄膜に着目し、各誘導体の薄膜を作製した。とりわけα-form結晶を得るM = H₂, Ni, Cuに関して、結晶状態における二次元シート構造が薄膜に反映されることを期待した。得られた薄膜について構造の評価を行い、電気化学特性を調べた。

【実験】MTTDPzは既報の方法²⁾に従って合成した。薄膜は真空蒸着法により作製した。基板として、Si(100)およびITOを用いた。蒸着前の到達真空度は $\sim 10^{-4}$ Pa、蒸着速度を 0.6 ± 0.2 Å/secに調節し、約 100 nm蒸着した。作製した薄膜はDFM、XRDにより評価した。電気化学測定は、薄膜を蒸着したITO基板を作用電極に、参照電極にAg/AgCl、対極にPt、0.1 mol dm⁻³の電解質(NH₄Cl, KCl, LiCl)水溶液を用い、室温で行った。

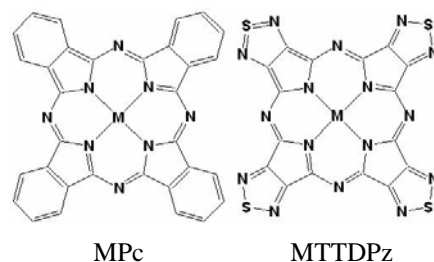


表 1 MTTDPz 結晶の分類

H ₂	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
α	β	β	α	α'	β
			γ	γ	

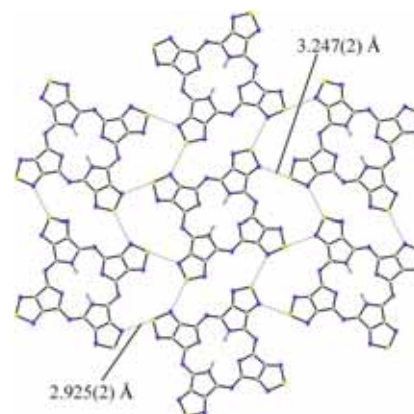


図 1 H₂TTDPzの二次元シート構造

【結果と考察】図2にITO基板上に蒸着したH₂TTDPz薄膜のDFM像を示した。サブミクロンサイズのグレインが密に積み重なり、比較的平滑な薄膜を形成している様子が観察された。この特徴はSi(100)基板上の薄膜の場合と同様であり、基板によらず良質の薄膜を得ることが出来た。

各基板上に蒸着したH₂TTDPz薄膜のXRD測定の結果を図3に示す。どちらの場合も結晶において観測されたπ-πスタッキング(0.33 nm)に対応するピーク(2θ = 27.2°)が観測され、分子が基板に対して比較的平行に配向していることが分かった。これはH₂TTDPzにおいて、分子間のS...N相互作用が薄膜作製の際に凝集力のひとつとして働いていることを示唆し、薄膜状態においても二次元シート構造をとっていることを示唆している。

図4に電解質溶液として0.1 mol dm⁻³のKCl水溶液を用いたときのサイクリックボルタンメトリーの結果を示す。酸化還元は不可逆であり、特に1サイクル目と2サイクル目以降とでかなり異なった挙動を示した。しかしながら、薄膜の色変化は可逆であり(図5)、数サイクル後においても同様の色変化を観察することが出来た。このように薄膜においても電気化学的に還元可能であることが示唆されたが、色変化から二段階以上の過程が存在しているようである。つまり、部分電荷移動状態が存在している可能性が考えられる。

現在、他の中心金属についても同様の実験を行っており、詳細については当日報告する。

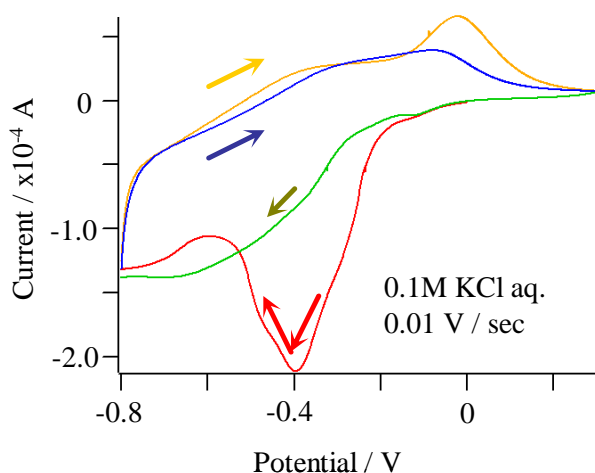


図4 H₂TTDPz薄膜のサイクリックボルタモグラム

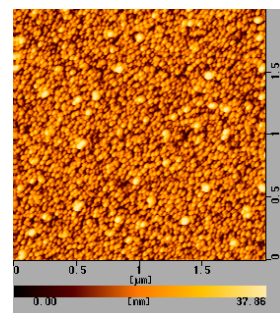


図2 ITO基板上に蒸着したH₂TTDPz薄膜のDFM像

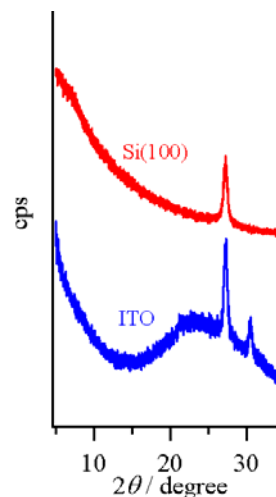


図3 H₂TTDPz薄膜のXRDパターン

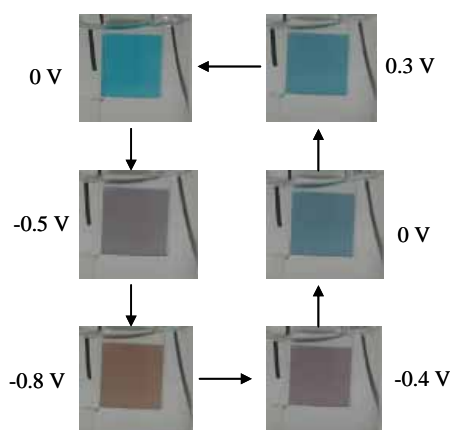


図5 酸化還元に伴うH₂TTDPz薄膜の色変化

1) Y. Suzuki *et al.*, *Chem. Eur. J.*, **2004**, *10*, 5158

2) P. A. Stuzhin *et al.*, *Inorg. Chem.*, **1998**, *37*, 1533; E. M. Bauer *et al.*, *Inorg. Chem.*, **1999**, *38*, 6114