

機関番号：11501

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2009～2010

課題番号：21750190

研究課題名(和文) 分子性ナノコイルの作製と電気物性評価

研究課題名(英文) Preparation and Electronic properties of molecular nanocoils

研究代表者

帯刀 陽子 ( TATEWAKI YOKO )

山形大学・大学院理工学研究科・助教

研究者番号：30435763

研究成果の概要(和文): 本研究では、1次元組織体の作製を目的として、「キラル部位」と「水素結合部位」を導入した側鎖を2本導入したTTF誘導体TTF-2UMと4本導入したTTF-4UMを合成し、その自己組織化能について検討した。また、ジアセチレンの側鎖にTTFを一つ導入したBUT1と二つ導入したBUT2、さらにジアセチレンにTTFを直結したTBUを合成し、その固相重合性について調べた。さらに、合成したTTF誘導体とアクセプター分子であるF<sub>4</sub>TCNQを混合することにより錯体を形成させ、その物性についても検討を行った。

研究成果の概要(英文): In this study, we report the structures and electric properties of molecular nanofibers composed of TTF derivatives and tetra fluorotetracyanoquinodimethane (F<sub>4</sub>TCNQ) as an organic acceptor. We synthesized TTF derivatives having chiral, hydrogen-bonding side chains and diacetylene. Next step, we prepared CT complexes of mixture composed of TTF derivatives and F<sub>4</sub>TCNQ, and then we measured the electrical properties of CT complexes.

交付決定額

(金額単位:円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,900,000円	870,000円	3,770,000円
2010年度	600,000円	180,000円	780,000円
年度			
年度			
年度			
総計	3,500,000円	1,050,000円	4,550,000円

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・機能材料、デバイス

キーワード：(1)有機導体 (2)導電性ナノワイヤ (3)ナノコイル

## 1. 研究開始当初の背景

分子レベルで電気特性を操作するいわゆる分子エレクトロニクス分野は、デバイスの超小型化や複合機能化などの実現への期待から注目を集めている。特に、特異な機能を発現する分子の創成およびそれらの分子が作る構造の階層化は、ナノテクノロジーにおけるボトムアップアプローチとして多くの研究がなされている。TTF-TCNQ錯体に代表される分子性導体は、半導体から金属、超伝導

に至る多彩な伝導物性を示すことが知られており、分子デバイスの構成要素として有用である。

図1にTTF-TCNQ錯体の結晶中の構造を示した。TTF-TCNQ結晶中では平面状のTTFとTCNQとがおのおの別々に積み重なってカラムを形成し、TTFからTCNQに電子が移って導電性を示す。これまでに、TTFを機能性部位として導入した一次元組織体に関する研究が多く報告されている。尿素結合を有する長

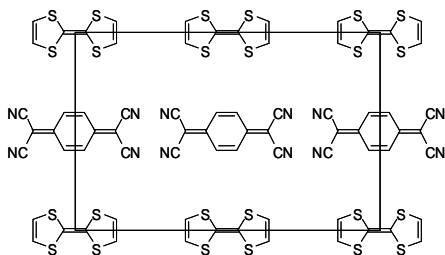


図 1 TTF-TCNQ 錯体の結晶構造の模式図

鎖アルキル基を導入した TTF 誘導体やトリアルコキシフェニル基を有する TTF 誘導体は、幅がナノメートルオーダーで長さがマイクロメートルオーダーのファイバーを形成する。また、ナノスケールのソレノイドの実現の可能性から導電性を示す螺旋構造体にも注目が集まっている。これまでに、立体障害や光学活性部位の導入などにより、ナノスケールで螺旋構造体を形成させる試みがなされてきた。

## 2. 研究の目的

そこで本研究では、半導体デバイス形態の 1 つとして注目を集めている 1 次元組織体の作製を目的として、「キラル部位」と「水素結合部位」を有する側鎖を 2 本導入した TTF 誘導体 TTF-2UM と 4 本導入した TTF-4UM を合成した(図 2)。また合成した TTF 誘導体とアクセプター分子である F<sub>4</sub>TCNQ を 1:1 で混合することにより錯体を形成させ、ナノコイルの作製を試みた。

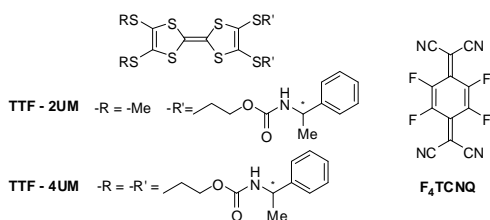


図 2 本研究で合成した TTF 誘導体と F<sub>4</sub>TCNQ の構造式

## 3. 研究の方法

### (1) 分子設計

今回合成した TTF 誘導体は 3 つの機能をもちた部位から構成されている。TTF ユニットは π-スタッキング相互作用により 1 次元組織体の形成に優位に働くと考えられ、その結果スタック方向の伝導性発現に寄与する。またウレタン結合は隣接分子間で水素結合を形成し、1 次元組織体の形成を促進すると考えられる。外側のかさ高いキラル部位は、

一方向にずれながら積層する構造を誘発し、螺旋構造の形成に優位に働くと考えられる。

### (2) 合成

TTF 誘導体は次のように合成した。まず、2-ブromoエタノールとキラルな (S)-1-メチルベンジルイソシアナートから、ウレタン結合を有するキラル化合物 1 を合成した。これを、2 および 3 より合成した TTF 誘導体 4 と、水酸化セシウム存在下反応させることにより、キラル部位を側鎖に有する TTF-2UM を得た。

次にキラル化合物 1 とケトン体 2 を水酸化セシウムを用いて反応させることによりケトン体 5 を合成した。この 5 をカップリングさせることにより TTF-4UM を得た。得られた TTF 誘導体をトルエンに溶解させ、F<sub>4</sub>TCNQ のアセトニトリル溶液と混合して熱することにより、電荷移動錯体を合成した。このときの TTF 誘導体と F<sub>4</sub>TCNQ の物質比は 1:1 とした。化合物の同定は、FT-IR、<sup>1</sup>H-NMR、<sup>13</sup>C-NMR、および UV-Vis-NIR スペクトル測定により行った。

## 4. 研究成果

### (1) AFM 測定

TTF 誘導体はトルエン溶液中、また TTF 誘導体の F<sub>4</sub>TCNQ 錯体にトルエン-アセトニトリル混合溶媒中で、加熱溶解後に冷却することによってゲル形成が可能であった。図 3 にそのゲルの外観を示した。ゲルは熱することで溶液に戻り、冷却することで再びゲルを形成した。これは、熱することで水素結合が切断され溶液になるが、冷却することで水素結合が形成されてゲルが生じるためだと考えられる。ゲル形成は、1 次元組織体の形成を示唆するものである。そこで、その構造を詳しく調べるために AFM により、微細構造を観察した(図 4)。AFM 像より TTF 誘導体は幅が数ナノメートルオーダー、長さがマイクロメートルオーダーの 1 次元構造体を形成していることが確認された。また、TTF-2UM においては、1 本のワイヤーの中にさらに細かいワイヤーが観察された。そのワイヤーの幅は 1.2 nm で高さが 1.8 nm であった。このことから、TTF 誘導体が積層してワイヤー構造を形成し、そのワイヤーが 15 ~ 20 本程度束となって、さらに太いワイヤーを形成していると考えられる。

### (2) CV 測定

合成した TTF 誘導体の電極電位を評価するために CV 測定を行った。TTF-2UM のジクロロメタン溶液中の第一酸化電位と第二酸化電位はそれぞれ 0.60 V、1.14 V であった。また、TTF-4UM のジクロロメタン溶液中の第一酸化電位と第二酸化電位はそれぞれ 0.62 V、1.22 V であった。これらの酸化電位はこれまでに知られている TTF 誘導体 TTC1-TTF の酸化電位(0.59V、0.93V)と同程度の値であり、TCNQ

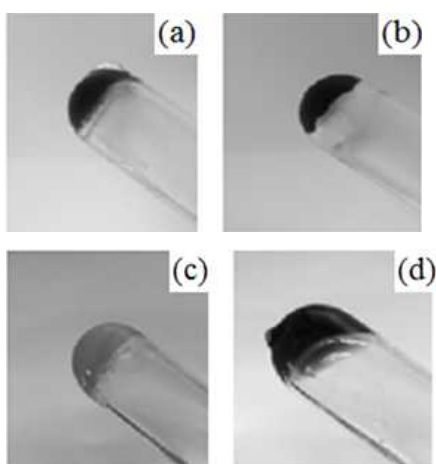


図3 TTF誘導体とTTF誘導体F<sub>4</sub>TCNQ錯体のゲル：(a) TTF-2UM、(b) TTF-4UM、(c) (TTF-2UM) (F<sub>4</sub>TCNQ)、(d) (TTF-4UM) (F<sub>4</sub>TCNQ)

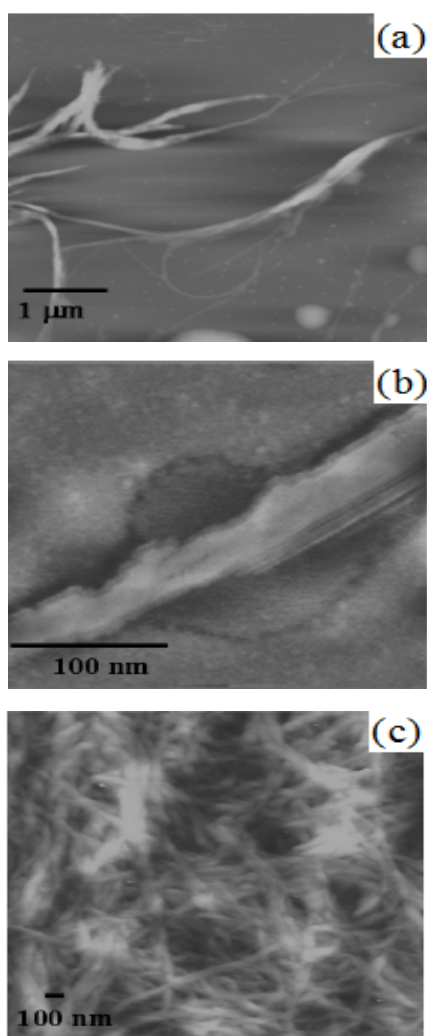


図4 TTF誘導体のAFM像：(a)および(b)TTF-2UM、(c)TTF-4UM

誘導体との錯体形成が期待された。

### (3) IRおよびUV-vis-NIRスペクトル

先に述べたように、トルエン溶液中のTTF誘導体に、アセトニトリルに溶解したF<sub>4</sub>TCNQを加えることで、液の色が橙色から黒色に変化した。これはF<sub>4</sub>TCNQを加えることでTTF誘導体が酸化され、TTF誘導体とF<sub>4</sub>TCNQの間で電荷移動錯体が形成されたためであると考えられる。そこで、TTF誘導体とF<sub>4</sub>TCNQとの錯体における電子状態をさらに詳しく調べるために、IR、UV-vis-NIRスペクトル測定を行った。IRスペクトルからは2500 ~ 3500 cm<sup>-1</sup>に電荷移動錯体特有のブロードなピークを観察した。UV-vis-NIRスペクトルにおいては、700 ~ 900 nmにF<sub>4</sub>TCNQのアニオンラジカルに相当するピークを、400 nm付近にTTFのカチオンラジカルに相当するピークを観察した。このことからTTF誘導体とF<sub>4</sub>TCNQの間で電子の移動が起こり錯体を形成していることが確認された。

### (4) 伝導度

金電極を蒸着したガラス基盤にTTF誘導体のF<sub>4</sub>TCNQ錯体をキャストしたサンプルを製作し、2端子法を用いて伝導度を測定した。2種類の錯体はどちらも室温で直線的なI-Vカーブを示し、(TTF-2UM)(F<sub>4</sub>TCNQ)で10.1 M、(TTF-4UM)(F<sub>4</sub>TCNQ)で9.5 Mの抵抗値が得られた。AFM測定より見積もった、サンプルに用いた錯体の膜厚から計算される錯体の伝導度は、(TTF-2UM)(F<sub>4</sub>TCNQ)で8.0 × 10<sup>-2</sup> S/cm<sup>-1</sup>、(TTF-4UM)(F<sub>4</sub>TCNQ)で3.2 × 10<sup>-2</sup> S/cm<sup>-1</sup>であった。TTF-2UMのほうが伝導率が高くなったのは、1分子あたりに占めるTTFユニットの割合が大きいことや、作製したサンプルがより連続的な膜になっていたためだと考えられる。

### (5) 結論

TTFの側鎖にウレタン部位とキラル部位を付与したTTF-2UM、TTF-4UMを合成することができた。分子内に水素結合部位を導入することで、幅が数ナノメートルオーダー、長さがマイクロメートルオーダーの1次元組織体を作製できた。TTF誘導体とF<sub>4</sub>TCNQ分子を組み合わせることで導電性ナノワイヤを構築することができ、その伝導度は(TTF-2UM)(F<sub>4</sub>TCNQ)で8.0 × 10<sup>-2</sup> S/cm<sup>-1</sup>、(TTF-4UM)(F<sub>4</sub>TCNQ)で3.2 × 10<sup>-2</sup> S/cm<sup>-1</sup>であった。

### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計7件)

M. Kimura, T. Hatanaka, H. Nomoto, J. Takizawa, T. Fukawa, Y. Tatewaki, and H.

Shirai, Self-Assembled Helical Nanofibers Made of Achiral Molecular Disks Having Molecular Adapter, *Chem. Mater.*, 22, 5732-5738, 2010, 査読有

M. Kimura, T. Hatanaka, Y. Tatewaki, T. Fukawa, H. Shirai, Self-coordinated phthalocyanine Nanoaggregates, *Chem. Lett.*, 39, 946-947, 2010, 査読有

M. Kimura, S. Otsuji, J. Takizawa, Y. Tatewaki, T. Fukawa, H. Shirai, Supramolecular Stacks of Asymmetric Zinc Phthalocyanines Functionalized with One Tetrathiafulvalene Unit, *Chem. Lett.*, 39, 812-813, 2010, 査読有

Y. Tatewaki, S. Okada, J. Takizawa, T. Hatanaka, M. Kimura, and H. Shirai, Structures in Langmuir - Blodgett Films of Amphiphilic Tetrathiafulvalenes and Tetrafluorotetracyanoquinodimethane CT Complex, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 519, 157-162, 2010, 査読有

Y. Tatewaki, T. Hatanaka, R. Tsunashima, T. Nakamura, M. Kimura, H. Shirai, Conductive Nanoscopic Fibrous Assemblies Containing Helical Tetrathiafulvalene Stacks, *Chem. Asian J.*, 4, 1474-1479, 2009, 査読有

Y. Tatewaki, T. Hatanaka, M. Kimura, H. Shirai, One-dimensional Stacks of Triphenylenes Stabilized by a Peripheral Hydrogen-bonding Network, *Chem. Lett.*, 38, 900-901, 2009, 査読有

T. Endo, T. Akutagawa, T. Kajiura, K. Kakiuchi, Y. Tatewaki, S. Noro, T. Nakamura, Langmuir-Blodgett Films of Charge-Transfer Complexes: Ethylenedithio-Substituted Amphiphilic Bis-TTF Macrocycle and F<sub>4</sub>TCNQ or Br<sub>2</sub>TCNQ, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 82, 968-974, 2009, 査読有

[学会発表](計 17 件)

帯刀陽子・渋谷忠寛・渡邊晃司・石井信次・岡田修司、ドナー分子を置換したジアセチレン誘導体の固相重合と電気物性評価、日本化学会 春年会、2011 年 3 月 26 - 29 日、神奈川県・横浜、神奈川県大学

Yoko Tatewaki, Hiroki Shibata, Tadahiro Shibuya, Koji Watanabe, Shinji Ishii, and Shuji Okada, Solid-State Polymerization of Pyrenylbutadiyne Derivatives and Their Electrical and Optical Properties, *Molecular Electronics and Bioelectronics*, 2011, March 15, Miyagi Sendai, Japan, Sendai international center

Yoko Tatewaki, Koji Watanabe, and Shuji Okada, Preparation and Electrical Properties of Molecular Nanowires Composed of TTF Derivatives and Their F<sub>4</sub>TCNQ Charge - Transfer Complexes, Symposium of the materials Research Society of Japan, 2010, December 20 -22, KanagawaYokohama, Japan, 横浜市開港記念会館

柴田 洋樹・渡邊 晃司・帯刀 陽子・岡田 修司、1-ピレニルブタジイン誘導体の合成と固相重合、2010 高分子学会東北支部研究発表会、2010 年 11 月 18 -19 日、山形・米沢、山形大学

帯刀陽子、有機導電性ナノワイヤの構造制御と物性評価、2010 高分子学会東北支部研究発表会 招待講演、2010 年 11 月 18 -19 日、山形・米沢、山形大学

岡田修司、渡邊晃司、高橋輪太郎、富田亮平、布川達也、帯刀陽子、導電性ナノファイバー創製を目指したゲル形成分子の合成と性質、繊維学会、2010 年 9 月 27 - 28 日、山形・米沢、山形大学

帯刀陽子・渋谷忠寛・渡邊晃司・石井信次・岡田修司、様々なドナー分子を置換したブタジイン誘導体の固相重合、高分子討論会、2010 年 9 月 15 -17 日、北海道・札幌、北海道大学

渡邊晃司・帯刀陽子・岡田修司、TTF 誘導体と F<sub>4</sub>TCNQ からなる自己組織化電荷移動錯体の作製と性質、電子デバイス研究会、2010 年 4 月 22 - 23 日、山形・米沢、伝国の杜

帯刀陽子・渡邊晃司・岡田修司、有機導電体を用いた導電性ナノワイヤの作成と電気物性評価、電子デバイス研究会、2010 年 4 月 22 - 23 日、山形・米沢、伝国の杜

Yoko TATEWAKI, Hiroki SHIBATA, Tadahiro SHIBUYA, Koji WATANABE, Shinji Ishii, Shuji OKADA, Electrical and Optical Properties of a Pyrenylbutadiyne Derivatives, 11th Chitose International Forum (CIF 11) on Photonics Science and Technology, 2010, October 14-15, Hokkaido Chitose, Japan

Chitose Institute of Science and Technology

Yoko TATEWAKI, Tadahiro Shibuya, Koji WATANABE, Shinji Ishii and Shuji OKADA, Synthesis and Solid-State Polymerization of Butadiyne Derivatives with Charge Transfer Complexes, KJF International Conference on Organic Materials for Electronics and Photonics 2010, 2010, August 22-25, Fukuoka Fukuoka, Japan, International Technology

Koji WATANABE, Yoko TATEWAKI, Shuji OKADA, Structures and Electronic

Properties of Gel Composed of TTF Derivatives and F4TCNQ, International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals 2010, 2010, July 4-9, Kyoto Kyoto, Japan, Kyoto International Conference Center

Yoko TATEWAKI, Koji WATANABE, Shuji OKADA, Solid-State Polymerization of Butadiyne Derivatives with Tetrathiafulvalene, and Electronic Properties of CT complexes, International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals, 2010, July 4-9, Kyoto Kyoto, Japan, Kyoto International Conference Center

帯刀陽子・渡邊晃司・岡田修司、Tetrathiafulvalene を付与したブタジイン誘導体の固相重合とそのポリマーの電気物性評価、応用物理学会、2010,3,17、東海大学

帯刀陽子・渡邊晃司・岡田修司、電荷移動錯体を付与したジアセチレン誘導体の合成と物性評価、高分子学会東北支部会、2009,11,19、弘前大学

帯刀陽子・渋谷忠寛・渡邊晃司・岡田修司、アクセプター置換したブタジイン誘導体の作製と電気物性評価、高分子学会、2009,9,5、熊本大学

Yoko TATEWAKI, Tadahiro SHIBUYA, Koji WATANABE, Shinji ISHI, Shuji OKADA, Synthesis and Solid-State Polymerization of Butadiyne Derivatives with Tetrathiafulvalene and Tetracyanoquinodimethane, Korea-Japan Joint Forum, 2009,8,30, korea

〔図書〕(計1件)

木村睦、帯刀陽子、エヌ・ティー・エス、  
「超分子サイエンス&テクノロジー -基礎からイノベーションまで-」, 2009、pp.336  
- 344

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

〔その他〕

ホームページ等

[http://polyweb.yz.yamagata-u.ac.jp/oka\\_dalab/J-Index.html](http://polyweb.yz.yamagata-u.ac.jp/oka_dalab/J-Index.html)

6. 研究組織

(1)研究代表者

帯刀 陽子 ( TATEWAKI YOKO )

山形大学・大学院理工学研究科・助教  
研究者番号：30435763