

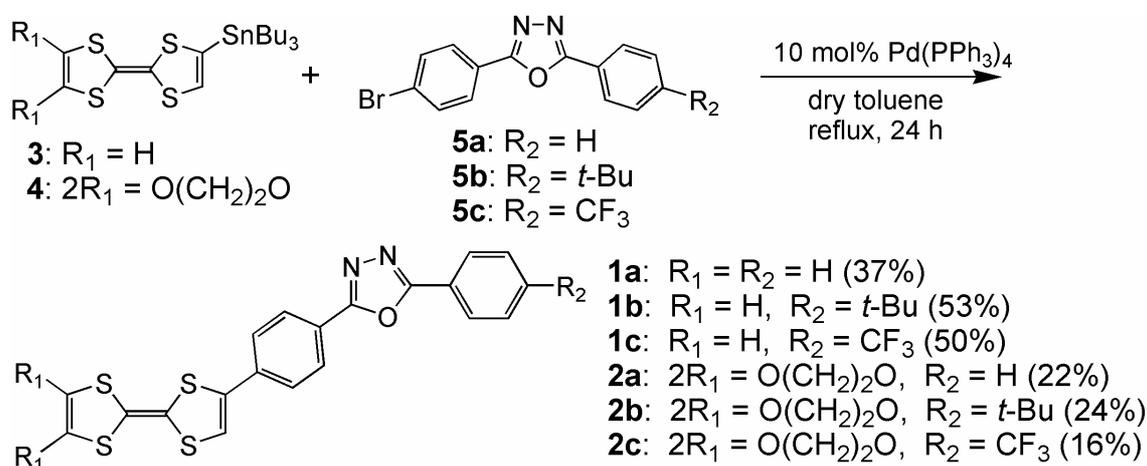
## ジフェニルオキサジアゾール基を有する

## TTF 誘導体の合成、構造と物性

(阪府大院・理\*, CREST-JST\*\*) ○杉島泰雄\*・藤原秀紀\*,\*\*・杉本豊成\*,\*\*

【序】2,5-ジフェニル-1,3,4-オキサジアゾール (PPD) は強い蛍光を示すことが知られている。そこで、PPD と高い電子供与能を持つ TTF を結合させた化合物では、PPD 基の光励起により TTF から PPD への分子内電子移動が起き、電荷キャリアが生じることにより光誘起伝導性を示すと考えられる。本研究においては PPD 基を有する各種 TTF 誘導体 **1**, **2** の合成を行い、そのうち **1b** の結晶構造と諸性質について検討した。

【結果と考察】Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 触媒存在下、(*n*-Bu)<sub>3</sub>Sn-(R<sub>1</sub>)<sub>2</sub>-TTF (**3**, **4**) と 4-bromo-4'-R<sub>2</sub>-PPD (**5a-c**) をトルエン還流条件で 24 時間反応させることにより、**1a-c**, **2a-c** が赤色結晶として収率 16-53% で得られた。



25°C、PhCN 中で測定した **1a-c**, **2a-c** のサイクリックボルタメトリーから求められたそれぞれの酸化還元電位を表 1 に示す。いずれのドナー分子も二段階の可逆な一電子酸化還元波を示した。これらの電位は PPD 基の電子求引性により、TTF の値に比べて若干高電位側にシフトした。また、**1**, **2** のいずれも  $E_1$  の値はほぼ同じであり、R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> の置換基によってドナー性がほとんど変化しないことが明らかになった。

CHCl<sub>3</sub> 中で測定した UV-VIS 吸収スペクトルは図 1 のように、**5b** の場合は 295 nm に、**1b** の場合は 315 nm と 451 nm に吸収極大を示した。また **5b** の CHCl<sub>3</sub> 溶液にその吸収極大波長である 295 nm の励起光を照射したところ、350 nm 付近に強い蛍光発光が観測されたが、**1b** の場合では量子化学計算(B3LYP/6-31G\*\*)より、PPD 基内の励起に相当すると考えられる 315 nm の励起光を照射してもわずかしかならぬ蛍光は検出されなかった。これは PPD 基の光励起の際に、TTF 部位の HOMO から PPD 基

表 1 TTF, **1a-c**, **2a-c** の酸化還元電位

	$E_1 / \text{V}$	$E_2 / \text{V}$	$E_2 - E_1 / \text{V}$
TTF	+0.41	+0.80	0.39
<b>1a</b>	+0.43	+0.83	0.40
<b>1b</b>	+0.44	+0.84	0.40
<b>1c</b>	+0.44	+0.84	0.40
<b>2a</b>	+0.45	+0.80	0.35
<b>2b</b>	+0.44	+0.79	0.35
<b>2c</b>	+0.44	+0.79	0.35

V vs. Ag/AgCl, Pt electrodes, scan rate 50 mV / sec, PhCN, 0.1M TBA·ClO<sub>4</sub>, 25°C

への分子内電子移動が起こり、PPD 基からの蛍光が消光されたためと考えられる。そこで **1b** の  $\text{CHCl}_3$  溶液に、酸化剤として過剰の  $\text{NOBF}_4$  を加えることにより、化学的に TTF 部位をジカチオン状態へと酸化し、TTF 部位から PPD 基への分子内電子移動を抑制した。その溶液の蛍光スペクトルを中性状態と同様に 315 nm の励起光で測定すると、図 2 のように中性状態よりも大幅に蛍光強度が増加した。これにより、この化合物の中性状態における蛍光消光に TTF 部位からの分子内電子移動が関与していることが明らかになった。

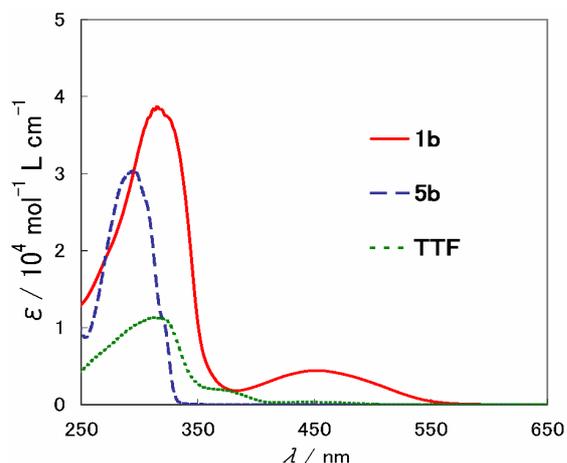


図1 **1b**, **5b**, TTF の UV-VIS 吸収スペクトル

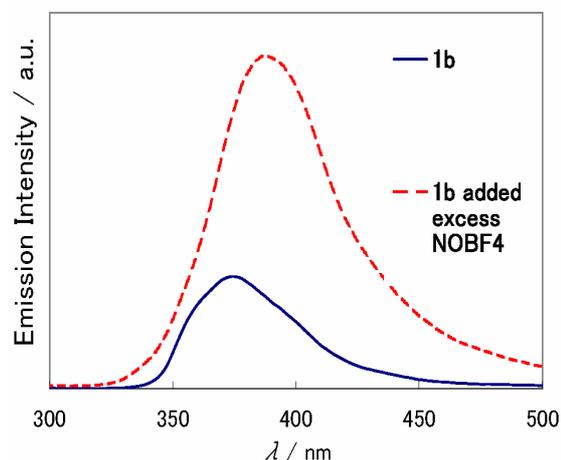


図2 **1b** の中性、ジカチオン状態における蛍光スペクトル (励起光 : 315 nm )

再結晶 ( $\text{CS}_2$ /heptane) により得られた **1b** の単結晶の X 線構造解析を行った。Crystal data: triclinic,  $P-1$ ,  $a = 6.431(4)$ ,  $b = 10.981(8)$ ,  $c = 34.498(2)$  Å,  $\alpha = 88.399(2)$ ,  $\beta = 87.604(2)$ ,  $\gamma = 69.598(2)^\circ$ ,  $V = 2281(3)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $R = 0.049$ ,  $R_w = 0.061$ 。 図 3 に示すように結晶中には二種類の結晶学的に独立な分子が存在し、それぞれが TTF 部位と PPD 基を互いに重ねるように二量体を形成しながら  $b$  軸に沿って別々の積層構造を構築している。そのような構造のため、結晶中では TTF 部位同士による伝導カラムが存在せず、光励起による伝導性の発現は困難であった。そこで、伝導カラムを構築

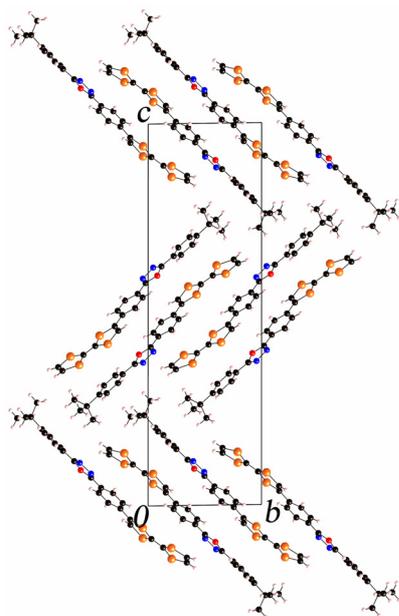


図3 **1b** の結晶構造

する目的で、 $\text{CH}_3\text{CN}$  中、**1b** と TCNQ の反応により、**1b** · TCNQ 錯体を作製した。その錯体の結晶構造を図 4 に示す。Crystal data: monoclinic,  $P2_1/a$ ,  $a = 12.580(9)$ ,  $b = 10.535(8)$ ,  $c = 24.789(2)$  Å,  $\beta = 95.526(2)^\circ$ ,  $V = 3270(4)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $R = 0.050$ ,  $R_w = 0.058$ 。 錯体は結晶中で  $b$  軸に沿って PPD 基-TCNQ-TTF 部位という交互積層構造をとっているため、伝導カラムが形成されておらず、室温において絶縁体であった。

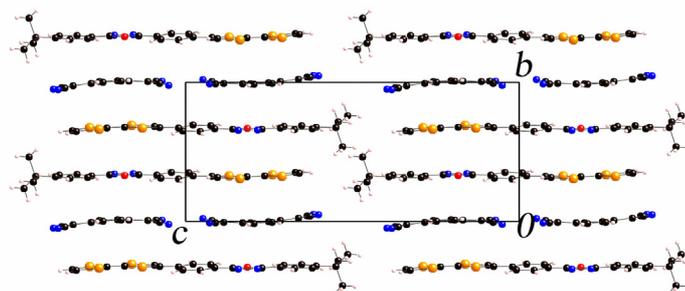


図4 **1b** · TCNQ 錯体の結晶構造