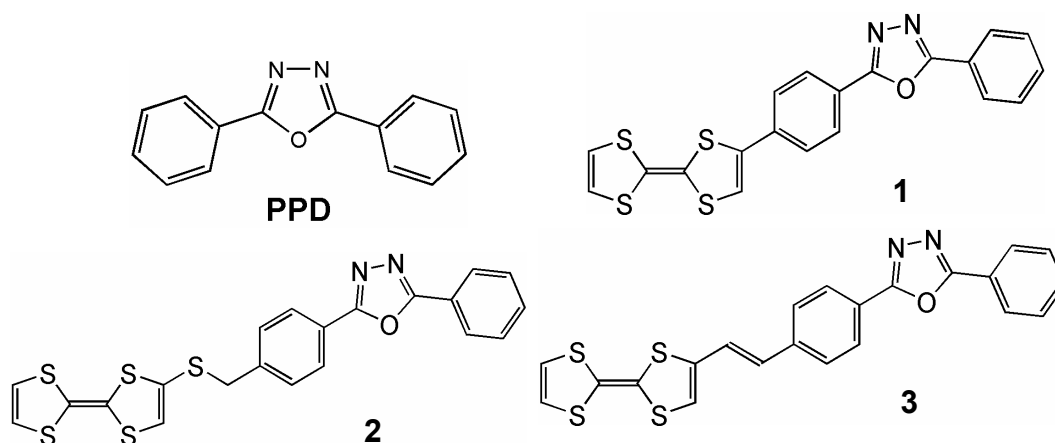


ジフェニルオキサジアゾール基を有する

TTF 誘導体の光誘起伝導性

(阪府大院 理) ○杉島泰雄・辻本啓次郎・藤原秀紀

【序】電子輸送材料として広く知られている 2,5-ジフェニル-1,3,4-オキサジアゾール (PPD) は強い蛍光を示す化合物である。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ことが期待される。我々はこれまで TTF と PPD が直接結合した化合物 **1** の誘導体について研究を行ってきた。今回、TTF と PPD 間の結合様式の違いによる相互作用の変化を調べるため、異なったタイプのスペーサーで両部位を結合させた化合物 **2**, **3** を合成し、その結晶構造と諸性質について検討を行なった。



【結果と考察】2-Cyanoethylthio-TTF の DMF 溶液に NaOMe を加えた後、0℃で *p*-Bromomethyl-PPD の DMF 溶液を滴下することにより、**2** を黄色結晶として収率 72% で得た。一方、**3** は 4-Triphenylphosphanylidene-methyl-PPD の benzene 溶液に Formyl-TTF を加えて反応させることにより、赤色結晶として収率 43% で得た。

CHCl_3 中で測定した UV-Vis 吸収スペクトルは図 1 のように、**1** は 312 nm と 451 nm に、**2** は 293 nm に、**3** は 330 nm と 462 nm に吸収極大を示した。また TTF と PPD はそれぞれ 312 nm と 282 nm に吸収極大を示した。**2** は TTF と PPD の吸収を重ね合わせたような波形を示し、400 nm あたりにショルダー状の弱い吸収と紫外部に強い PPD による吸収帯とを有している。**1** および **3** は 450 nm 付近に比較的強い吸収帯を持つため、その溶液は赤色を呈している。この吸収帯は

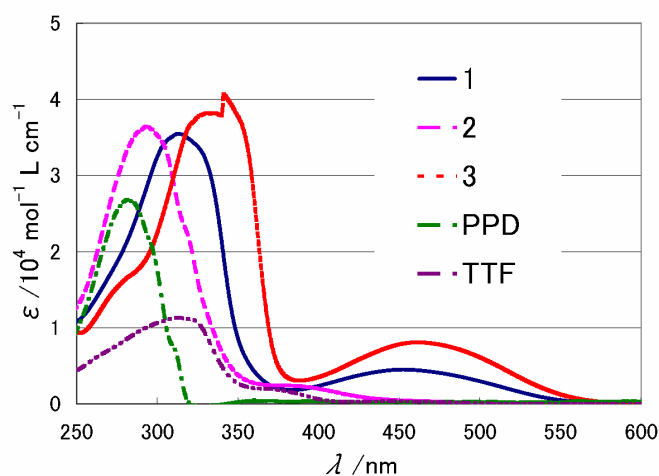


図 1 1-3 および TTF, PPD の UV-Vis 吸収スペクトル

量子化学計算(B3LYP/6-31G^{**})より TTF 部位に由来する HOMO から PPD 部位に由来する LUMO への電子遷移、つまり電荷移動吸収であると考えられ、1,3 の場合には 2 の場合よりも両部位間の相互作用が強いことが示唆された。また 2→1→3 の順に分子の π 共役系が広がっているため充填軌道と空の軌道間のエネルギー差が小さくなり、その順で紫外部の吸収が長波長シフトしている。PPD の CHCl₃ 溶液にその吸収極大波長である 282 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、1-3 の場合では、PPD 部位の励起に相当すると考えられる励起光を照射しても PPD に比べてわずかしか蛍光は検出されなかった。これは PPD 部位の光励起の際に、TTF 部位から PPD 部位への電子移動が起こり、PPD 部位からの蛍光が消光されたためと考えられる。

CS₂/MeOH からの再結晶により得られた 2 の単結晶の X 線構造解析結果を図 2, 3 に示す。興味深いことに同条件下で 2 は赤色針状晶と黄色針状晶の 2 種類の結晶を与えた。両者ともスペース一部分の S 原子を支点に大きく折れ曲がっており、また TTF 部位が 2 量体を形成しながら積層している。赤色針状晶の方は最短で 3.90 Å の S-S 接触があったが、黄色針状晶の方は紙面垂直方向(a 軸)に 3.59 Å と S 原子の van der Waals 半径の和よりも短い S-S 接触が認められた。また、赤色結晶の方が分子間で TTF-PPD の間の相互作用が大きい構造となっており、結晶中での分子間相互作用の様式の差が結晶の色に影響を与えていると思われる。

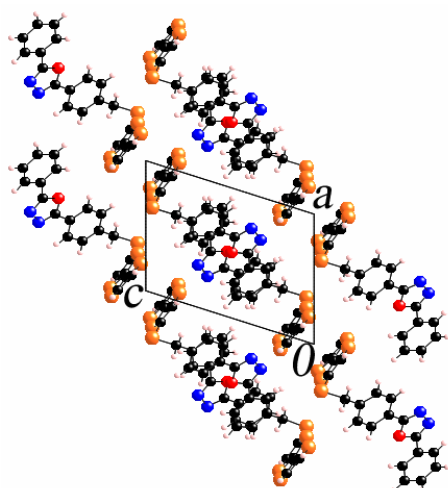


図 2 2 の赤色針状晶の結晶構造

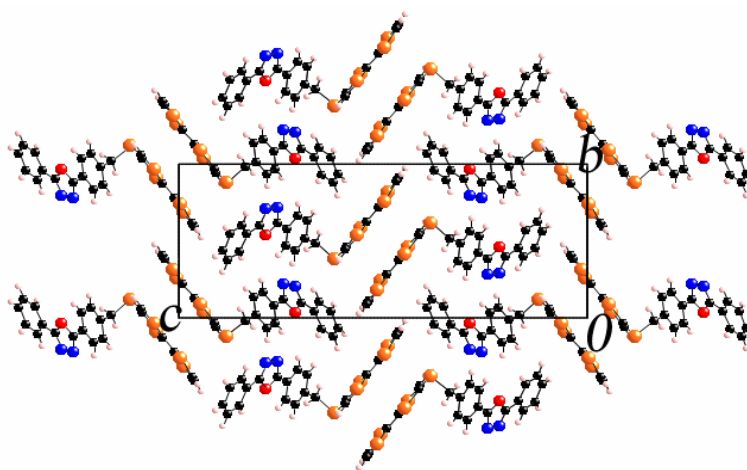


図 3 2 の黄色針状晶の結晶構造

CS₂/*n*-heptane からの再結晶により得られた 3 の単結晶の X 線構造解析結果を図 4 に示す。結晶中で 3 は高い平面性を有し、b 軸に沿って 2 量体を形成しながら積層している。そのため TTF 部位による伝導パスが形成されておらず、光による伝導度の大きな変化は期待できないと考えられる。

当日はこれらの結晶での光誘起伝導性について検討した結果を報告する予定である。

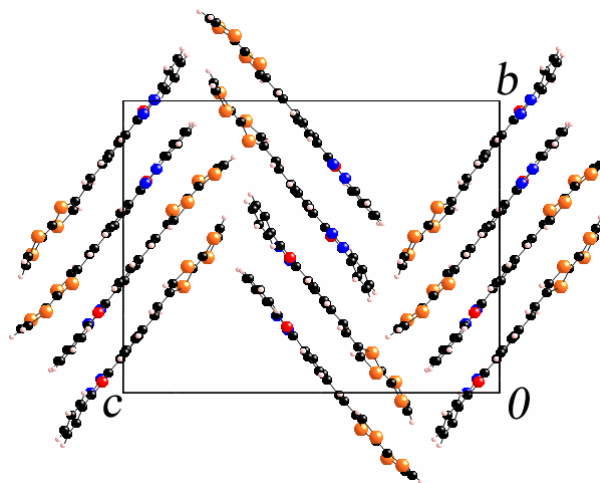


図 4 3 の結晶構造