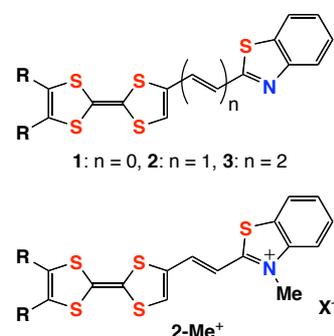
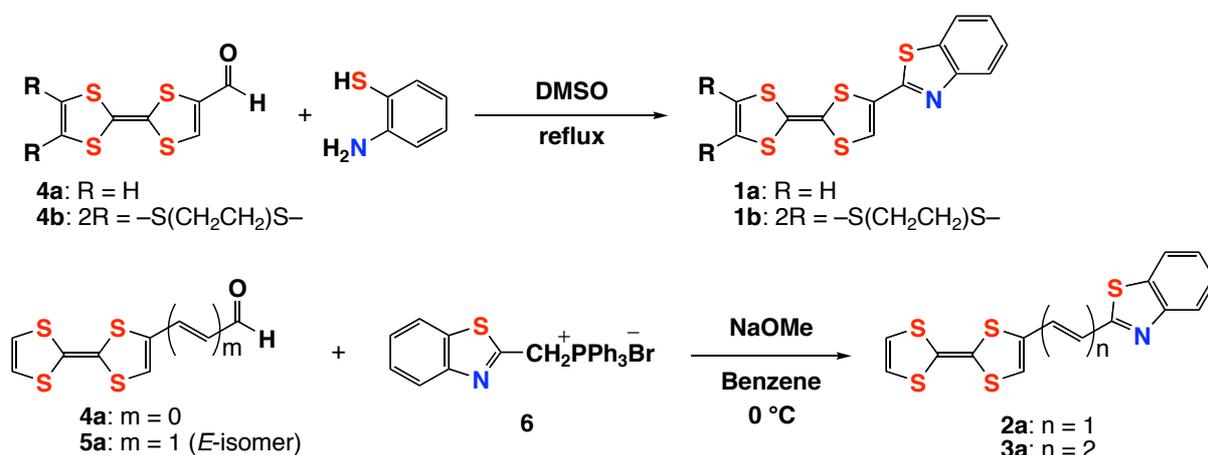


光機能性部位を有する新規な TTF 誘導体の合成と物性
 (阪府大院理) ○藤原秀紀・横田小夜・辻本啓次郎・杉島泰雄

【序】我々は、伝導性と光機能性が融合した新しい機能性物質の開発を目指し、2,5-ジフェニル-1,3,4-オキサジアゾール (PPD) などの光機能性部位を有する TTF 誘導体の開発を行い、その光電変換機能性などについて検討を行ってきた。今回、光機能性部位として、シアニン系色素などで用いられているベンゾチアゾールに着目し、ベンゾチアゾール部位を各種の長さのアルケンスペーサーを挟んで TTF 誘導体に結合させた分子 (1-3) の合成を行い、その性質について検討したので報告する。また、チアゾール部位を 4 級アンモニウム塩へと変換した N-メチルチアゾリウム塩 (2-Me⁺) を合成し、その性質についても検討した。



【結果と考察】ドナー分子の合成は Scheme 1 に従って行った。ベンゾチアゾール部位が TTF に直接結合した 1a,b は、Formyl-TTF 誘導体 4a,b と 2-Aminobenzenethiol を、DMSO 中、30 分間加熱還流させることにより、それぞれ収率 29、36%で、濃茶褐色の粉末として得られた。一方、アルケンスペーサーを挟んでベンゾチアゾール部位を TTF に結合させた 2a (n = 1), 3a (n = 2) の合成は、1a,b の合成とは異なった方法により行った。まず、2-Bromomethylbenzothiazole と PPh₃ を反応させて得られた塩 6 に NaOMe を加えて、対応する Phosphorane を発生させた。これに Formyl 基を有する TTF (4a, 5a) を加えて Wittig 反応をさせることにより、アルケンスペーサーの長さの異なる分子 2a, 3a をそれぞれ収率 45、20%で赤紫色の粉末として得た。2a, 3a のアルケンスペーサー部分の ¹H-NMR のカップリング定数 ($J \sim 15$ Hz) より、2a, 3a のアルケンスペーサー部分の立体配置はすべて *E*-体であることが示唆された。



Scheme 1. Synthesis of 1-3

合成したドナー1a-3a の電気化学的性質を PhCN 中、サイクリックボルタンメトリーにより検討した。Table 1 に測定した酸化還元電位をまとめた。1a の E_1 値はベンゾチアゾール部位の電子吸引力により、TTF よりも 0.09 V 増加しており、若干のドナー性の低下が見られるが、アルケン部分を長くしてゆくと、少しずつドナー性は向上していくことが明らかになった。1a-3a の 1×10^{-4} M CHCl₃ 溶液の紫外可視吸収スペクトルを Fig.1 に示す。ベンゾチアゾール部位が

TTF に直接結合した **1a** は 322 nm 付近の強い吸収と 464 nm 付近のブロードな弱い吸収を示した。**1a**, **2a**, **3a** とアルケンスペーサー部分の鎖長が長くなるにつれ、これら 2つの吸収帯の位置は少しずつ長波長側へとシフトした。B3LYP/6-31G**レベルでの **1a-3a** の分子軌道計算を行った。Fig.2 に **2a** の HOMO, LUMO を示す。HOMO の位相は主に TTF 部分に局在し、LUMO の位相は主にベンゾチアゾール～スペーサー部分に存在する。HOMO-LUMO ギャップの大きさは 2.55 eV であり、これは波長 485 nm に対応するため、**2a** の 488 nm 付近の吸収は、分子内電荷移動吸収と考えられる。アルケンスペーサーの鎖長をのばしていくと、HOMO のレベルは徐々に上昇し、LUMO のレベルは下降する。その結果、HOMO-LUMO ギャップの大きさは、小さくなり、464 nm 付近のブロードな分子内電荷移動吸収帯が長波長シフトしていくと考えられる。

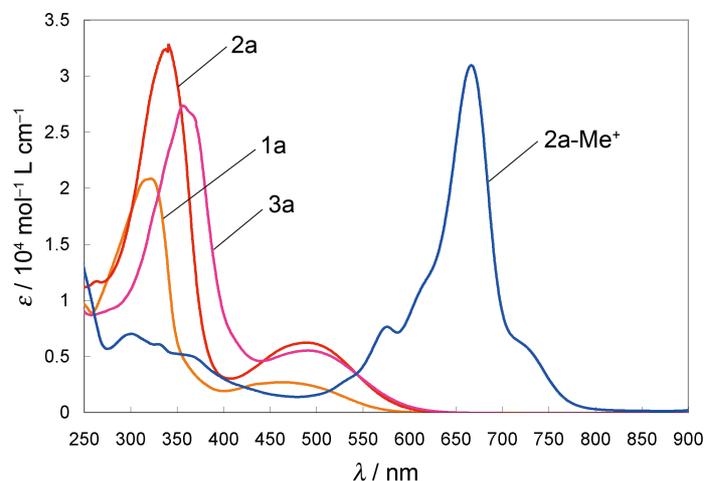
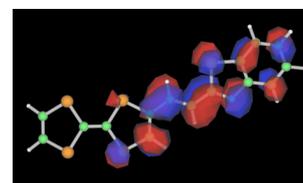


Fig. 1 UV-Vis absorption spectra of **1a-3a** and **2a-Me⁺**

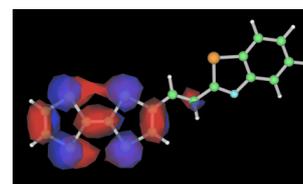
Table 1 Redox potentials of **1a-3a**^{a)}

Donor	E_1 / V	E_2 / V	E_2-E_1 / V
1a (n=0)	+0.50	+0.90	0.40
2a (n=1)	+0.48	+0.85	0.37
3a (n=2)	+0.46	+0.84	0.38
TTF	+0.41	+0.80	0.39

^{a)} V vs. Ag/AgCl, PhCN, 0.1 M TBAP, 25 °C, Scan rate 50 mV s⁻¹



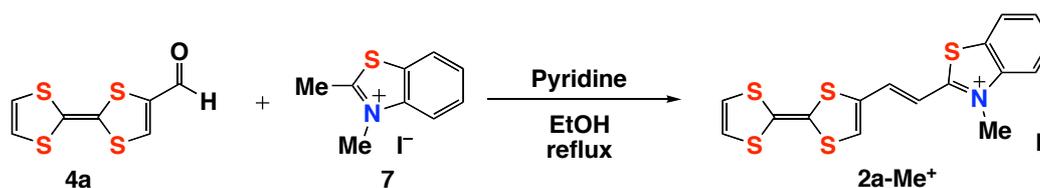
LUMO (-2.16 eV)



HOMO (-4.71 eV)

Fig. 2 Molecular orbitals of **2a**

n=1 のアルケン鎖長を有する **2a** の、N-メチルチアゾリウム塩 (**2a-Me⁺**) の合成を検討した。Scheme 2 に示すように Formyl-TTF **4a** と N-methyl-2-methylbenzothiazolium 塩 **7** のカップリング反応により、濃青緑色の Γ 塩として 55% の収率で得られた。**2a-Me⁺** の CHCl₃ 溶液の紫外可視吸収スペクトルを測定すると、Fig. 1 に示すように濃青色の溶液色に対応した 666 nm 付近に非常に強い吸収を示した。これは B3LYP/6-31G**レベルでの計算から 1.25 eV 程度と見積もられた小さな HOMO-LUMO ギャップによるものと考えられる。合成した分子 **1-3** および **2a-Me⁺** を用いた光電流測定などの物性測定結果については、当日報告する予定である。



Scheme 2. Synthesis of N-methyl-2-methylbenzothiazolium derivative (**2a-Me⁺**)