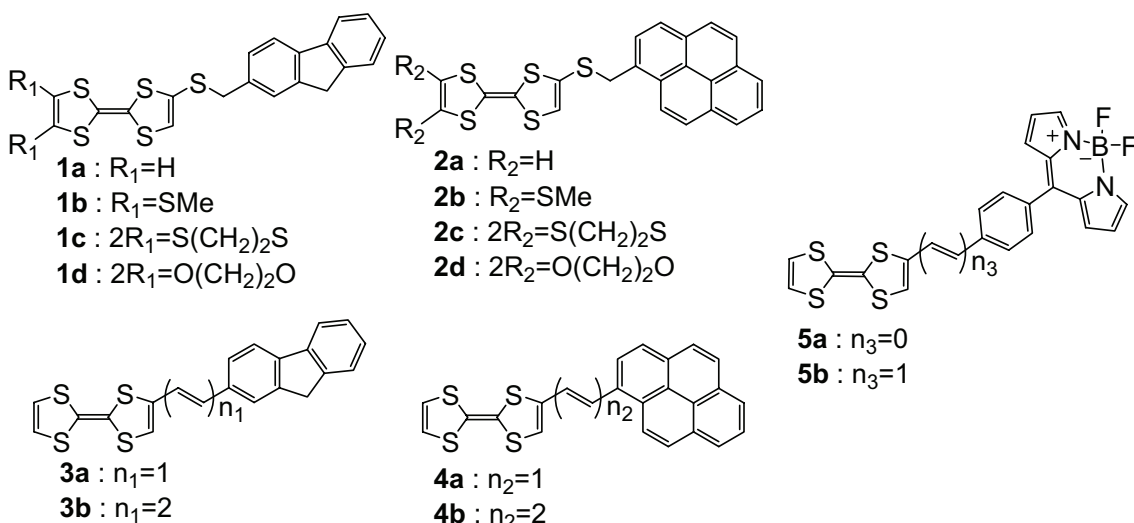


3P050

蛍光性部位を有する TTF 誘導体を用いた光機能性伝導体の開発
 (阪府大院・理) ○辻本啓次郎・山本真也・藤原秀紀・竹本真・松坂裕之

我々はこれまで 2,5-ジフェニル-1,3,4-オキサジアゾール (PPD) のような比較的大きな π 電子系の光機能性部位を有する TTF 誘導体を用いた光誘起伝導体についての研究を行ってきた¹⁾。本研究では、蛍光性部位として、平面性が高く、比較的小さな π 電子系をもった分子であるフルオレンやピレンを用いた TTF 誘導体 (1-4)、及び、可視領域に強い吸収極大を有する BODIPY を用いた TTF 誘導体 (5) の合成を行い、薄膜と結晶の両状態における光誘起伝導性について検討した。



1-5 の分子構造

1, 2 は対応する蛍光分子のアルデヒド体をアルコール体へと還元した後、さらにブロモ化し、次いで対応する TTF 誘導体のチオレートと反応させることにより得られた。3, 4 及び 5b はそれぞれ対応する蛍光分子のリンイリド体と TTF のアルデヒド体とを Wittig 反応させることにより得られた。5a は BODIPY のブロモフェニル体と TTF の $SnBu_3$ 体とを Stille カップリングさせることにより得られた。

これらの分子のクロロホルム溶液での UV-vis 吸収スペクトルの測定を行った。図 1 にその結果を示す。ピレンの方がフルオレンよりも長波長側に吸収を有しているが、TTF 誘導体を結合させた場合も、ピレン置換体 2a, 4a の方がフルオレン置換体 1a, 3a よりも長波長側に吸収帯を有していた。また、BODIPY を有する 5a では 500 nm 付近の可視領域に強い吸収極大を有していた。

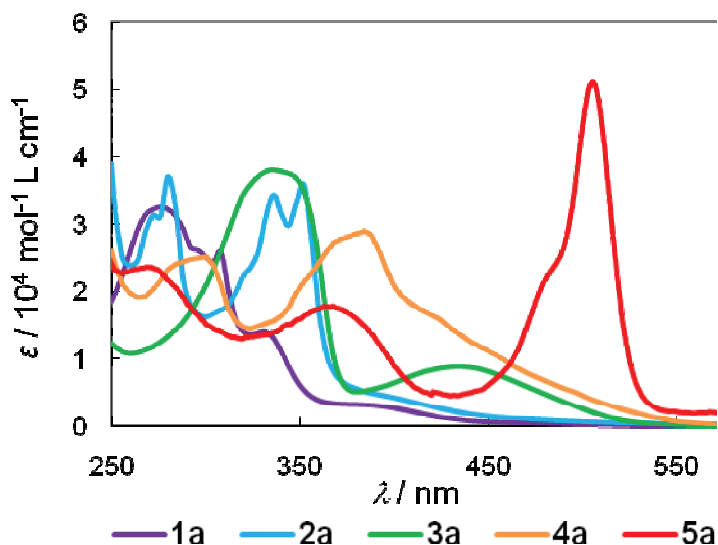


図 1. 1a, 2a, 3a, 4a, 5a の UV-vis 吸収スペクトル

さらに、スパーサーがアルキルとアルケンのもので比較すると、アルケンの方が 400 nm 以上の波長領域により強い電荷移動吸収帯を有しており、TTF 部位と蛍光部位間の分子内相互作用が強いことが明らかとなった。1-4 では、元の蛍光分子よりも若干の長波長シフトが観測されたが、5 では BODIPY のプロモフェニル体とほとんど同じ波長位置に吸収極大がみられた。このことより、5 では TTF と BODIPY 間の相互作用があまり強くないものと考えられる。合成した化合物について、ITO 上にスピコートした薄膜試料での光電変換機能性について検討したところ、いずれの分子においても正の光電流の生成が観測された。

1a の単結晶 (Recrystallized from CHCl_3 / Hexane) の X 線構造解析を行った。図 2 に示すように、この結晶では TTF 部位同士とフルオレン部位同士がそれぞれ別々に積層した分離積層型の構造をとっていることがわかった。また、右図に記した S-S 間距離は 3.69 Å と、S 原子のファンデルワールス半径の和である 3.8 Å よりも短く、さらに重なり積分の計算結果からも、積層方向において分子間に相互作用があることがわかった。このように、この結晶においては伝導性カラムが形成されていた。

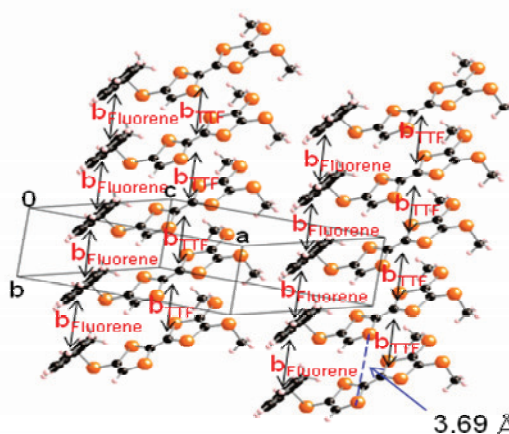


図 2. 1a の結晶構造と重なり積分値 ($\times 10^{-3}$) :

$$b_{\text{TTF}} = 4.43, b_{\text{Fluorene}} = 2.29$$

そこで、この単結晶について、分子積層方向である b 軸に沿って、室温で 50 V の電圧をかけ (端子間距離 : 20 μm)、Xe ランプからの白色光を照射した際の電流値の変化を測定した。その結果、図 3 に示すように、照射と同時に 10 nA 程度の電流値の増減が見られ、照射をやめると増加量と同程度の電流値の減少が見られた。このことより、1a の単結晶試料においても光電流が生成することがわかった。

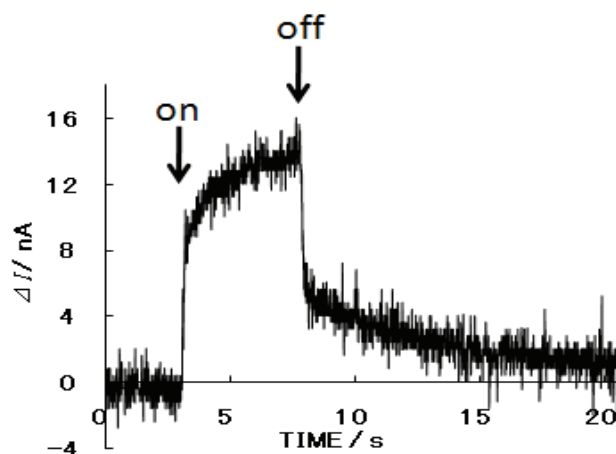
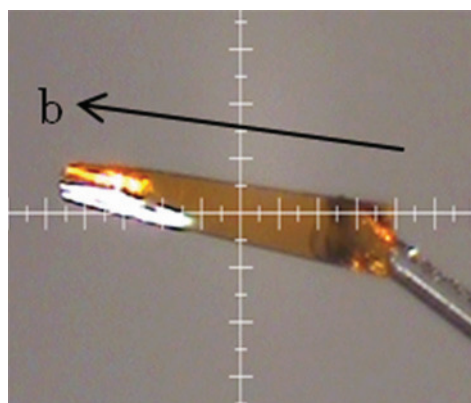


図 3. (左) 1a の単結晶, (右) 1a の結晶試料での光電流値

文献

1) H. Fujiwara et al., *Tetrahedron Letters*, **2008**, 49, 7200

H. Fujiwara et al., *Journal of Physics : Conference Series*, **2008**, 132