

新規な TTF-ベンゾチアゾール複合分子の開発

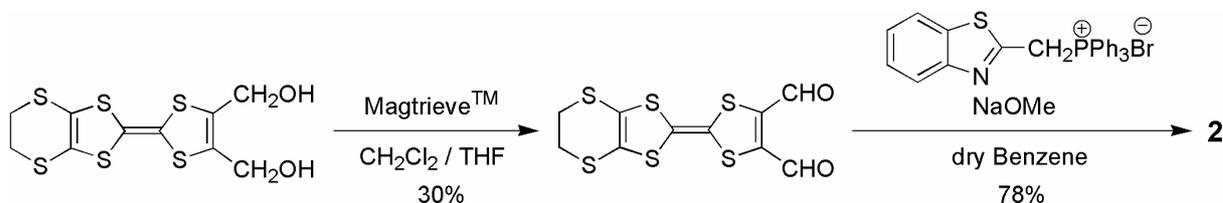
(阪府大院・理) ○林定快・横田小夜・上園梨加・藤原秀紀

【序】

我々は外場応答型分子性導体の開発を目的とし、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て、強い蛍光性を有する光応答性部位であるベンゾチアゾール (BTA) をテトラチアフルバレン (TTF) 誘導体に導入した複合分子の開発を行い、その各種機能性などについて検討を行ってきた。この分子では、光励起による TTF と BTA の間の電荷移動に基づく光電変換機能性の発現が期待でき、カルコゲン原子の置換や、 π 電子系の拡張における分子間相互作用の強化による伝導性の向上、スペーサー部位の調整による分子内相互作用の制御、4 級アンモニウム塩への変換による最大吸収波長の長波長化なども可能である。今回、1 つ、あるいは 2 つの BTA 部位をエチレンスペーサーで EDT-TTF に付加させた複合分子 **1,2** の構造と伝導性などの各種物性について検討したので報告する。

【結果と考察】

EDT-TTF のジアルコール体を Magtrieve™ で酸化することによりジアルデヒド体を得た。このジアルデヒド体とベンゾチアゾールのホスホニウム塩との Wittig 反応により分子 **2** を合成した。



DMSO 溶液中での UV-Vis 吸収スペクトルの測定を行った。結果を図 1 に示す。**1** は 340 nm と 465 nm に、**2** は 357 nm、412 nm と 542 nm に吸収極大を示した。また **1** と **2** を比較すると、**2** の吸収波長が長波長化している。これは分子の π 共役系が拡張することにより、**1** の LUMO (-2.21 eV) に比べて **2** の LUMO (-2.72 eV) のエネルギーが低下し、HOMO-LUMO のエネルギー差が **2** (2.20 eV) のほうが **1** (2.59 eV) より小さくなったためと考えられる。

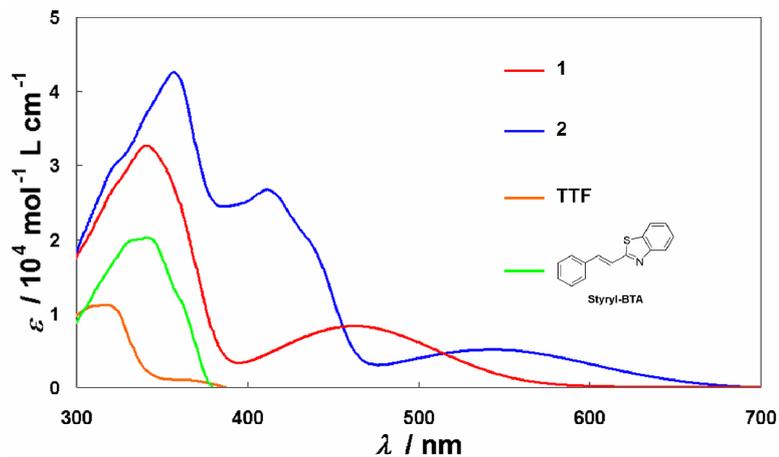


図 1 **1,2** 及び TTF, Styryl-BTA の UV-Vis 吸収スペクトル

CH₂Cl₂ / *n*-hexane からの再結晶により得られた **1** の単結晶の X 線構造解析結果を図 2 に示す。分子 **1** は a 軸方向に沿って分子横方向に Head-to-head 型の配列を形成し、TTF の硫黄原子間には 3.57-3.75 Å の短い接触が見られた。重なり積分を計算すると TTF 間は 7.4×10^{-3} 、BTA 間は 0.2×10^{-3} の値を示し、a 軸方向に沿って比較的良好な分子間相互作用が存在していることが明らかになった。したがって、a 軸方向には伝導パスが形成されていると考えられる。

そこで、この単結晶に室温でバイアス電圧 50 V を印加しながら、赤外線をカットした白色光 (9.1 mW/cm^2) を照射した際の a 軸方向に流れる電流値を測定した。図 3 に光照射をスイッチとした電流値の時間変化を示す。光のオン・オフに対応して電流値が急激に増減していることから、光照射による電流スイッチング挙動が観測された。

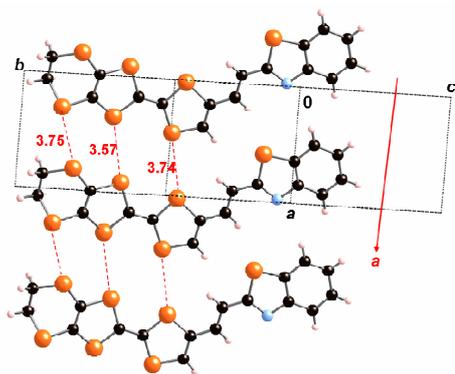


図 2 **1** の結晶構造

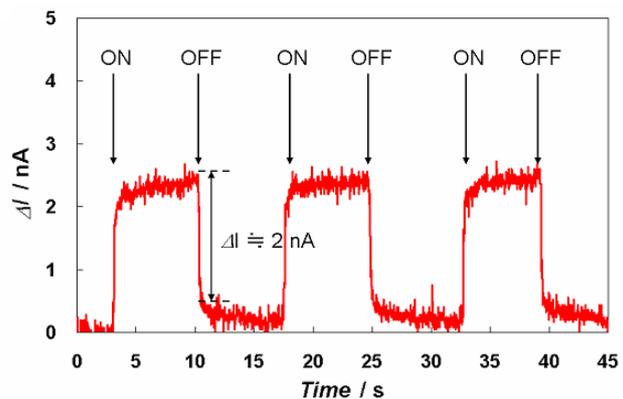


図 3 **1** の単結晶に光を照射した際の電流値の時間変化

一方、CS₂ / *n*-hexane 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 4 に示す。この結晶は a 軸方向に Head-to-head 型で TTF 部分と BTA 部分がそれぞれ分離積層構造を構築し、スタック内で TTF の硫黄原子同士が 4.01-4.13 Å で接触している。重なり積分を計算すると TTF 間は 8.2×10^{-3} 、BTA 間は 0.8×10^{-3} の値を示し、分子 **2** の TTF 部位間に良好な分子間相互作用が存在していた。さらに b 軸方向にも TTF の硫黄原子同士が 3.63-3.69 Å で接触しながら配列しており、その重なり積分を計算すると TTF 間は 1.1×10^{-3} 、 0.5×10^{-3} 、BTA 間は 0.1×10^{-3} の値を示したため、b 軸方向にも TTF 間の相互作用が存在していると考えられる。

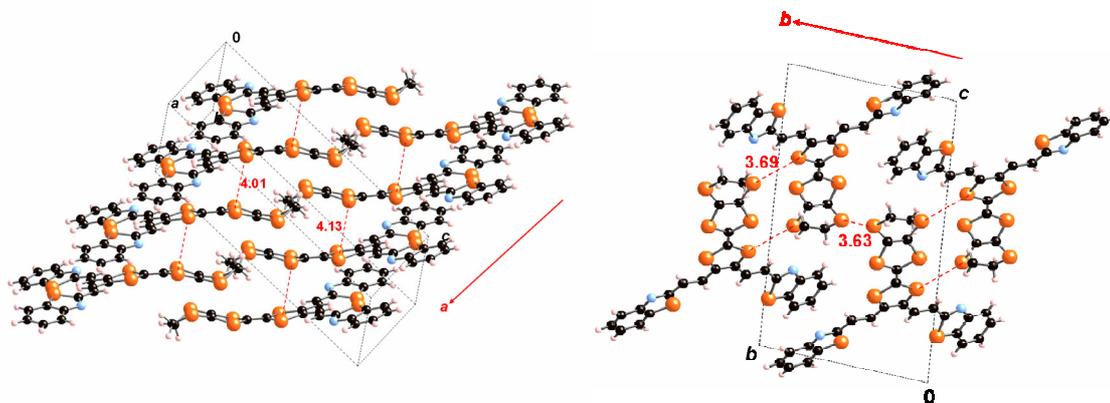


図 4 **2** の結晶構造

当日は **2** の単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。