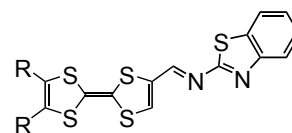


イミンスペーサーを有する TTF-ベンゾチアゾール複合機能性分子の開発

(大阪府立大院理) ○山本真也、藤本千晶、林定快、辻本啓次郎、藤原秀紀

【序】ドナー分子であるテトラチアフルバレン (TTF) と、蛍光性を有するベンゾチアゾール (BTA) を組み合わせた複合分子では、光励起時に TTF から BTA 部位への分子内電子移動により電荷分離状態が形成され、光誘起伝導性や光電変換機能性の発現が期待される。また、



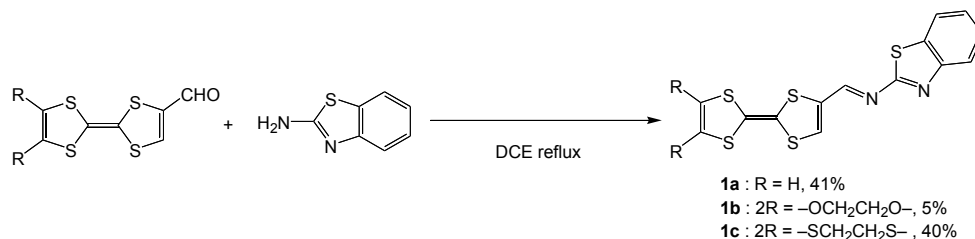
1a: R = H
 1b: 2R = -OCH₂CH₂O-
 1c: 2R = -SCH₂CH₂S-

図1 1a-c の分子構造

じた強い磁氣的相互作用を有する磁性伝導体の開発も期待できる。当研究室では、これまでエチレンなど様々なスペーサーを導入した TTF 複合分子について報告を行ってきた。今回、新たなスペーサーとして磁性遷移金属への配位可能な窒素原子を有するイミンスペーサーを導入した複合分子 (1a-c) の合成を行い、それらの結晶構造や各種物性について発表する。

【結果と考察】

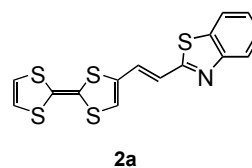
分子 1a-c の合成は次のスキームに従って行った。ホルミル基を有する各種 TTF 誘導体と 2-アミノベンゾチアゾールとを DCE 還流下、脱水縮合させることにより 1a-c をそれぞれ 42%、5%、40%の収率で得た。



サイクリックボルタンメトリー(CV)法により、合成した分子 1a-c の電気化学的性質を測定した。表 1 には 1a、エチレンスペーサーを導入した 2a、および TTF の測定結果をまとめて示す。イミンスペーサーを導入した 1a とエチレンスペーサーを導入した分子 2a を比較したところ、1a の電子供与性が若干低下していることがわかった。

表 1 酸化還元電位

	E_1 / V	E_2 / V	$E_2 - E_1 / V$
1a	+0.52	+0.91	0.38
2a	+0.48	+0.85	0.37
TTF	+0.41	+0.80	0.39



V vs. Ag / AgCl, 25 °C, benzonitrile, 0.1 M TBA · ClO₄, Scan rate 50 mV / s

1a-c の 10^{-5} M DMSO 溶液の UV-Vis 吸収スペクトルを測定した。図 2 には **1a** とエチレンスペーサーを導入した **2a** の測定結果を示す。図に示すように、イミンスペーサーを用いた **1a** の方が **2a** よりも電荷移動吸収帯が 60 nm 程度長波長化していることがわかった。これは **1a** の方が HOMO と LUMO のエネルギーギャップが小さくなったためであると考えられる。また、ベンゾチアゾール由来の 330 nm 付近の吸収帯の強度は **1a** の方が小さいことがわかった。

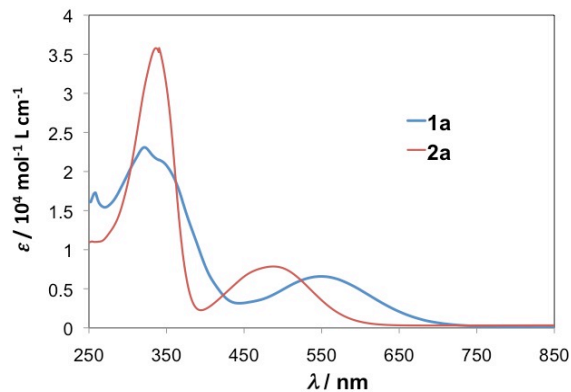


図 2 **1a**、**2a** の UV-Vis 吸収スペクトル

次に、 CH_2Cl_2 / Hexane からの再結晶により得られた **1a** の単結晶 X 線構造解析結果を図 3 に示す。結晶中において 2 分子 A、B が結晶学的に独立して存在し、その 2 分子が b 軸方向で二量化している。一方、c 軸方向ではその 2 分子が A-B-A-B と分子横方向に Head-to-head 型に一次的に配列している。c 軸方向の硫黄間距離は最も短いもので 3.46 Å であり、TTF 部位間の重なり積分を計算したところ、 $c_1 : 8.2 \times 10^{-3}$ と $c_2 : 0.3 \times 10^{-3}$ という値が得られ、この方向において強く二量化した伝導パスが存在すると考えられる。

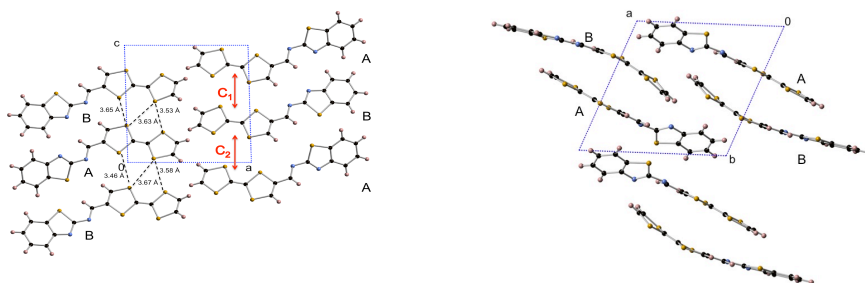


図 3 **1a** の結晶構造

CS_2 / Heptane からの再結晶により得られた **1b** の単結晶 X 線構造解析結果を図 4 に示す。分子 **1b** は c 軸方向に対し、Head-to-tail 型に重なりあっているため、有効な伝導パスは存在しないが、b 軸方向では TTF 部位と BTA 部位が分子横方向に分離積層している。この b 軸方向の硫黄間距離は最も短いもので 3.60 Å であり、EDO-TTF 部位間の重なり積分を計算したところ、 $b : 6.3 \times 10^{-3}$ という値が得られ、この方向において一次元の均一な伝導パスが形成されていると考えられる。

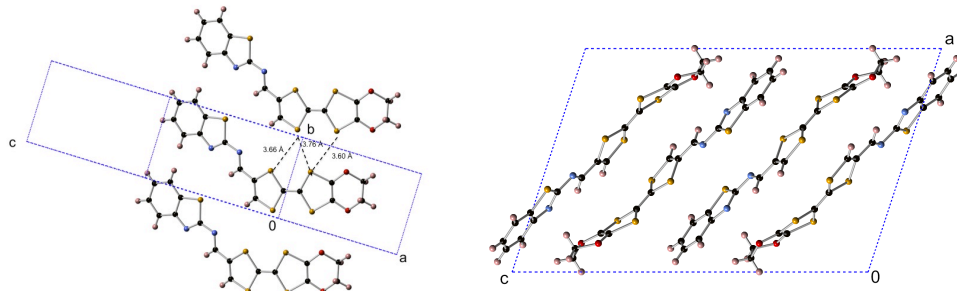


図 4 **1b** の結晶構造

当日は **1a-b** の結晶状態における光電流の測定結果などについても詳しく述べる予定である。