

# 1P044

## TTF-BODIPY 複合分子を用いた外場応答型有機伝導体の開発

(大阪府立大院・理) ○辻本啓次郎・小笠原礼子・藤原秀紀

我々はこれまで TTF 誘導体に対して、光応答性部位として様々な蛍光分子を結合させた複合分子の開発を行ってきた<sup>[1]</sup>。これまでに可視領域に強い吸収極大を示す BODIPY (4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene) を有する TTF 誘導体 (**1-2**) や、比較的小さな  $\pi$  電子系を有するフルオレンを結合させた TTF 誘導体 **3** を合成しており、これらの薄膜試料や結晶試料において光電変換機能性や光誘起伝導性が発現することを既に報告してきた。今回はこれらの分子のカチオンラジカル塩が得られたので、それらの結晶構造と伝導性について報告する。

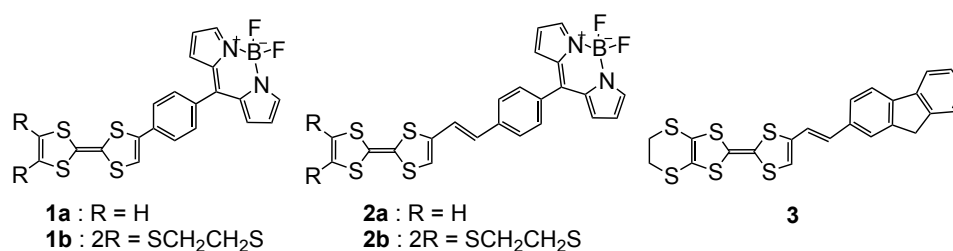


図 1. 分子 **1a**, **1b**, **2a**, **2b**, **3** の構造

### [**3**<sub>2</sub>·Au(CN)<sub>2</sub>]

ドナー分子 **3** について、支持電解質に *n*-Bu<sub>4</sub>N·Au(CN)<sub>2</sub> を用い、クロロベンゼン / エタノール混合溶媒中で電解酸化を行ったところ、紫色板状結晶が得られた。この結晶について構造解析を行ったところ、図 2 に示すように分子 **3** と Au(CN)<sub>2</sub><sup>-</sup> の組成が 2 : 1 であり、ドナー分子が +0.5 の部分酸化状態を有するカチオンラジカル塩であることが明らかとなった。この結晶中では **a** 軸方向に沿って分子 **3** が head-to-head 様式で一次元の積層構造を形成しており、図 3 に示した TTF 部位の重なり積分値の計算結果からは **a** 軸方向に沿って一次元の均一な伝導パスが存在していることが分かった。

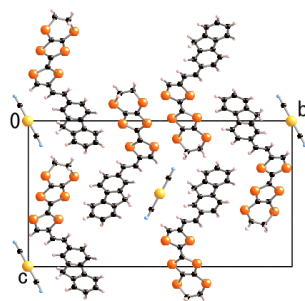


図 2. **a** 軸方向からの投影図

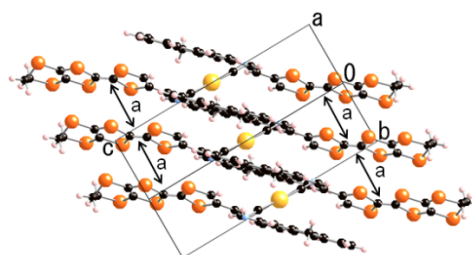


図 3. TTF 部位の重なり積分値 ( $\times 10^{-3}$ ) **a** : 5.75

そこでこの単結晶について 4 端子法を用いて比抵抗の温度依存性の測定を行った。結果を図 4 に示す。室温 (289 K) での電気伝導度は約  $0.07 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  であり、室温より温度を下げると半導体的 ( $E_a = 0.073 \text{ eV}$ ) に比抵抗が上昇する挙動が見られ、200 K 付近において、その傾きに変化が見られた。すなわちこの結晶は、200 K 付近で半導体-半導体転移を示した。続いてこの測定で

用いたものとは別の結晶試料を用いて、5.0 V の電圧印加のもとで 2 端子法（端子間距離: 133  $\mu\text{m}$ ）により白色光を照射した際の光電流値の測定を行った。結果を図 5 に示す。白色光の on-off に応じて光電流の発生が観測され、伝導度は照射前の  $8.13 \times 10^{-2} [\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}]$  から照射後の  $8.29 \times 10^{-2} [\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}]$  へと増加しており、その変化量は  $1.6 \times 10^{-4} [\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}]$  であった。これらの結果から、この  $3_2 \cdot \text{Au}(\text{CN})_2$  塩は光を照射していない基底状態でも比較的良好な伝導性を有しており、さらに光照射下では光電流の発生によってさらに伝導性が向上する塩であることがわかった。

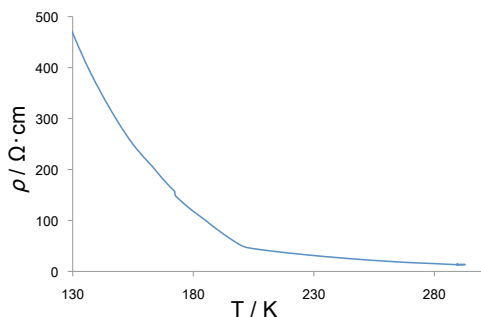


図 4.  $3_2 \cdot \text{Au}(\text{CN})_2$  塩の比抵抗の温度依存性

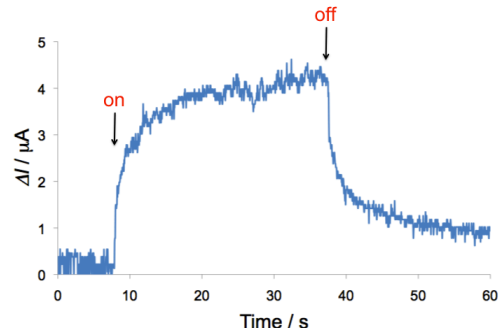


図 5. 光電流値測定 (印加電圧 : 5.0 V)

#### [ $1a_2 \cdot \text{PF}_6$ ]

一方、分子 **1a** について支持電解質に  $n\text{-Bu}_4\text{N} \cdot \text{PF}_6$  を用い、クロロベンゼン / エタノール混合溶媒中で電解酸化を行ったところ、分子 **1a** と  $\text{PF}_6^-$  の組成が 2:1 である紫色板状結晶が得られた。結晶構造より  $1a_2 \cdot \text{PF}_6$  では **b** 軸方向に沿って **1a** が head-to-head 様式で一次元の積層構造を形成していることがわかった。そして重なり積分値の計算結果より、**b** 軸方向には TTF 部位同士の重なりによる一次元の強い伝導パスが形成されているが、TTF 部位間は強く二量化していることがわかった。

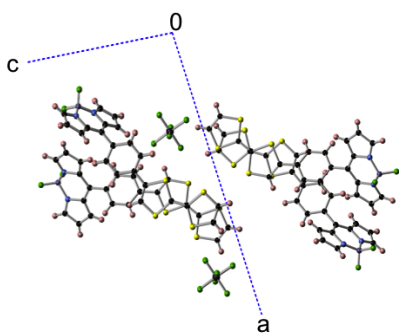


図 6. **b** 軸方向からの投影図

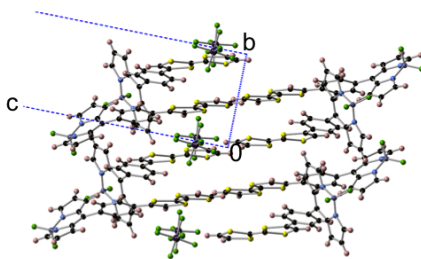


図 7. **a** 軸方向からの投影図

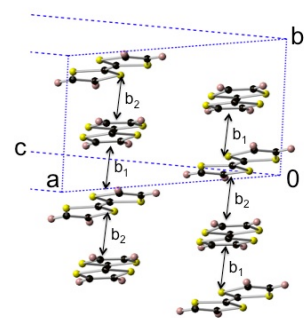


図 8. TTF 部位の重なり積分  
( $\times 10^{-3}$ )  $b_1 : 23.9$ ,  $b_2 : 13.0$

この結晶についても 4 端子法を用いた比抵抗の温度依存性の測定、及び 2 端子法を用いた光電流値の測定を行ったので、当日にあわせて発表する予定である。