

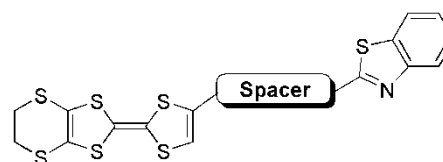
様々な Spacer を有する TTF-ベンゾチアゾール複合分子の開発

(大阪府立大院・理) ○林 定快, 横田 小夜, 大前 利佳, 辻本 啓次郎, 藤原 秀紀

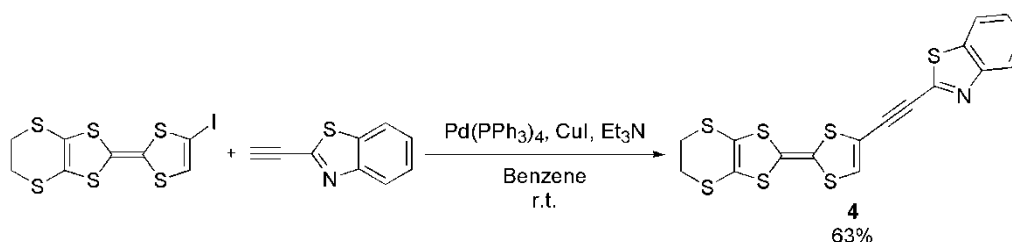
【序】我々は外場応答型分子性導体の開発を目的とし、伝導性と光機性能が融合した新しい機能性物質の開発を目指して、強い蛍光性を有する光応答性部位であるベンゾチアゾール (BTA) をテトラチアフルバレン (TTF) 誘導体に導入した複合分子の開発を行い、その各種機能性などについて検討を行ってきた。この分子では、光励起による TTF と BTA の間の電荷移動に基づく光電変換機能性の発

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、Spacer 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、EDT-TTF に直接 BTA が結合した 1、EDT-TTF と BTA の間にチオメチレンSpacer、エチレンSpacer、エチニルSpacerを導入した 2-4 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 のヨード体とベンゾチアゾールのエチニル体との菌頭カップリング反応により分子 4 が 63% の収率で赤褐色固体として得られた。



- 1 : No Spacer
- 2 : Thiomethylene Spacer
- 3 : Ethylene Spacer
- 4 : Ethynyl Spacer



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 318 nm と 450 nm、2 は 312 nm、3 は 340 nm と 465 nm、4 は 324 nm と 450 nm にそれぞれ吸収極大を示した。3 では 450 nm 付近に TTF 部位から BTA 部位への CT 遷移が見られたが、チオメチレンSpacerを導入した 2 では CT 吸収が消失した。これはチオメチレンSpacer部分で大きなねじれが生じ、TTF と BTA 間の相互作用が小さくなったためである。またエチニルSpacerを有する 4 の CT 吸収は、エチレンSpacerを有する 3 に比べて若干の短波長シフトが観測された。これは MO 計算からもわかるように、4 では 3 に比べて HOMO-LUMO ギャップが大きくなったためだと考えられる。

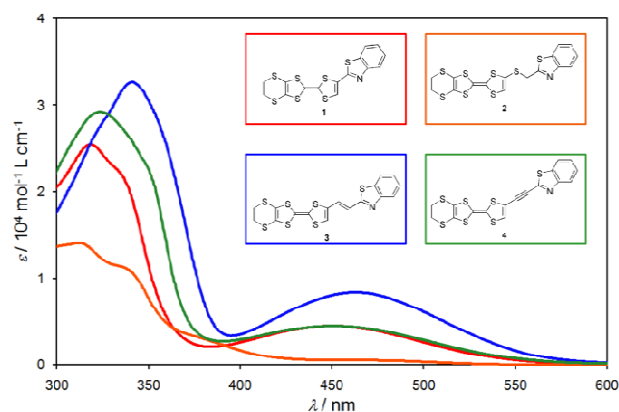


図 1 1-4 の UV-Vis 吸収スペクトル

合成した分子の分子軌道計算を B3LYP / 6-31G** レベルで行った。図 2 に 1-4 の HOMO, LUMO とエネルギー準位を示す。すべての分子において、TTF 由来の HOMO と BTA 由来の LUMO を有している。また、いずれの分子も 2 段階の可逆な酸化還元挙動を示し、その第 1 酸化還元電位の値は 1 : +0.57 V, 2 : +0.53 V, 3 : +0.54 V, 4 : +0.60 V

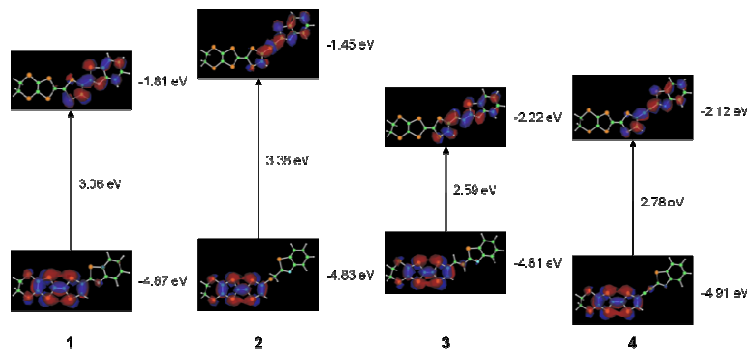


図 2 1-4 の HOMO, LUMO とエネルギー準位

であるが、これらの値は MO 計算から求められた HOMO のエネルギー準位の高低に比較的良く一致している。

1-4 のクロロホルム溶液を ITO ガラス上にスピコートして各分子の薄膜試料を作製した。この薄膜試料の UV-Vis 吸収スペクトル測定と光照射時における電流値の光電気化学的測定を行った。図 3 にバイアス電圧 0 V vs Ag / AgCl の時の 4 の薄膜試料における光電流の波長依存性を示す。図 3 のように光電流値のピークと UV-Vis 吸収スペクトルのピークがほぼ一致していることから、吸収された光エネルギーが電流に変換されていることが明らかになった。したがって、4 が光電変換機能を有していることが分かった。

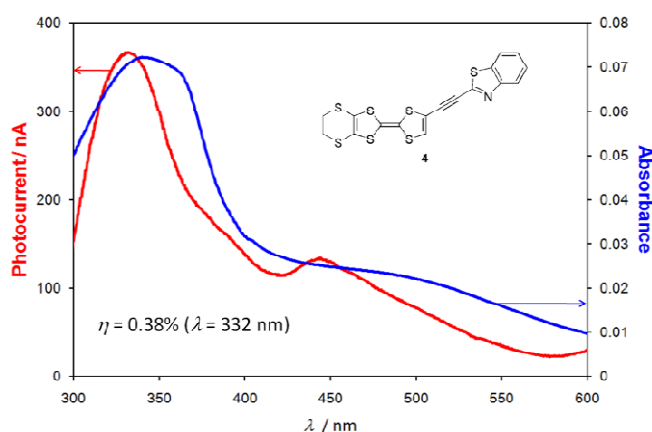


図 3 4 の UV-Vis 吸収スペクトル及び光電流値の波長依存性

また 1-3 の分子においても同様に光電変換機能が観測され、1-4 の分子の中では 3 の光電変換効率が最も高かった。

CH₂Cl₂ / n-hexane からの再結晶により得られた 4 の単結晶の X 線構造解析結果を図 4 に示す。分子 4 は b 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 3.56-4.01 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 4.7×10^{-3} 、BTA 間は 2.3×10^{-4} の値を示し、b 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、b 軸方向には伝導パスが形成されていると考えられる。

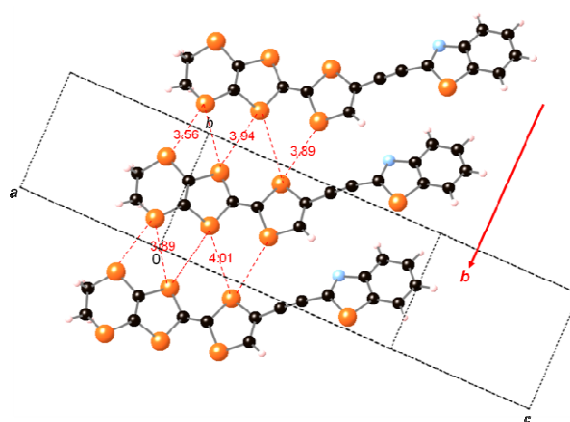


図 4 4 の結晶構造

当日は 4 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。