

4P050

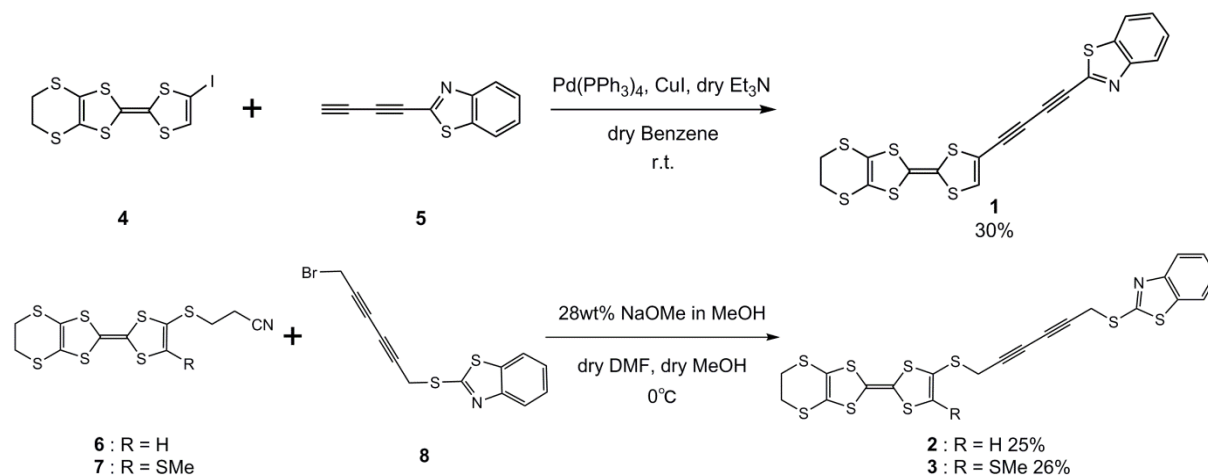
アルキンスペーサーを有する TTF-ベンゾチアゾール複合分子を用いた新しい機能性物質の開発

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

【序】我々は外場応答型分子性伝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、高い電子供与性を有するテトラチアフルバレン (TTF) 誘導体に、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してきた。このような複合分子では、光照射により、BTA 部位の電子が励起され、TTF 部位から BTA 部位への分子内電子移動が起こる。その結果、電荷分離状態が形成され、キャリアが発生することで光誘起伝導性の発現が期待できる。一方、ジアセチレン化合物は古くから、固相重合に用いられており、 γ 線などの照射により、ポリジアセチレン (PDA) 骨格の形成が可能となる。そこで TTF-BTA 複合分子において、このような固相重合によるポリマー鎖の形成が実現できれば、従来のファンデルワールス力による TTF の積層構造を通じたキャリア移動だけでなく、ポリマー鎖の共役系を通じたキャリア移動も可能となり、高い伝導性や光応答性の発現が期待される。

今回、EDT-TTF と BTA の間にジアセチレンスペーサーを挿入した各種複合分子 1-3 の合成とそれらの物性評価を行ったので報告する。

【結果と考察】両部位を直接ブタジインに結合させた分子 1 はモノヨード置換 EDT-TTF とブタジイニル BTA の菌頭カップリング反応により収率 30%で得られた。また、チオメチレン部位を挿入した分子 2、3 はシアノエチルチオ基を有する EDT-TTF 誘導体とブタジインが挿入された BTA のブロモチル体の反応によりそれぞれ収率 25%、26%で得られた。



分子 1-3 の 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 343 nm と 473 nm、2 は 276 nm と 301 nm、3 は 274 nm と 302 nm にそれぞれ吸収極大を示した。1 では 473 nm に比較的大きな CT 遷移が見られ、また 343 nm に高い吸光度が観測されたのに対し、2、3 では CT 遷移の消失と 350 nm 付近におけるなだらかな吸収帯が観測された。これは 1 では分子全体に π 共役系が拡張されているために、

吸収帯の長波長化と高吸光度化が観測されたが、2、3 ではチオメチレン部位で π 共役系が途切れ、かつ大きなねじれが生じるために、TTF 部位と BTA 部位の相互作用が弱くなり、EDT-TTF とブタジンを有する BTA 8 の吸収の足し合わせとして、吸収スペクトルが観測されたと考えられる。

次に分子 1-3 のベンゾニトリル中での Cyclic Voltammetry の測定を行った。支持電解質として TBA \cdot ClO₄、作用電極と対電極には白金電極、参照電極には銀塩化銀電極をそれぞれ用いた。

結果を表 1 に示す。1 の第一酸化還元電位は 2 と比較して高電位側にシフトし、ドナー性が低下している。これはアルキンが 2 つ共役していることによる電子吸引効果が、チオメチレン基の効果を上回るためだと考えられる。また 3 は 2 と比較して SMe 基を有しているために、高電位側にシフトし、ドナー性が低下したと考えられる。

CH₂Cl₂ / *n*-hexane からの再結晶により得られた分子 1 の単結晶の X 線構造解析結果を図 2 に示す。1 は a 軸方向に沿って、分子横方向に head-to-head 型で分離積層構造を構築していることがわかった。また重なり積分を計算すると、TTF 間に 0.74×10^{-3} 、BTA 間に 0.12×10^{-3} の値を示し、弱いながらも分子間相互作用が存在していることが明らかになった。よって a 軸方向に沿って、伝導パスが形成されていると考えられる。

当日は 1 の単結晶での光誘起伝導性などについても報告する予定である。

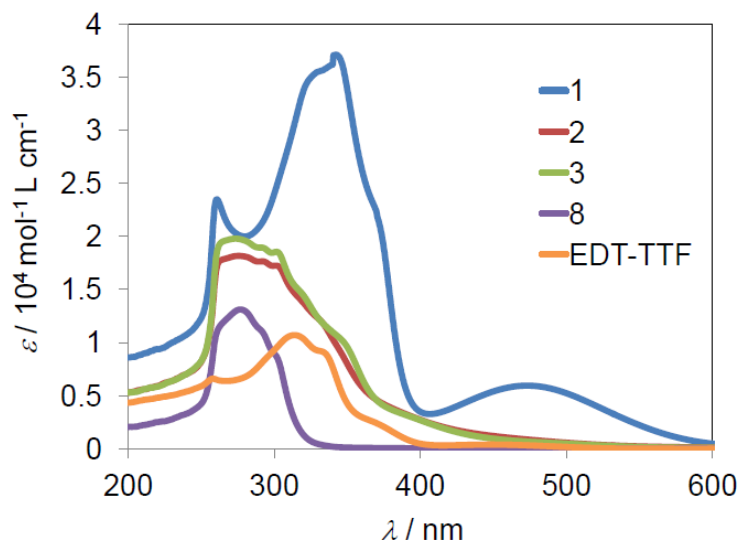


図 1 1-3 の UV-Vis 吸収スペクトル

表 1 1-3 の酸化還元電位

Compound	E_1 / V	E_2 / V	$\Delta E / V$
1	+0.61	+0.92	0.31
2	+0.53	+0.85	0.32
3	+0.58	+0.88	0.30

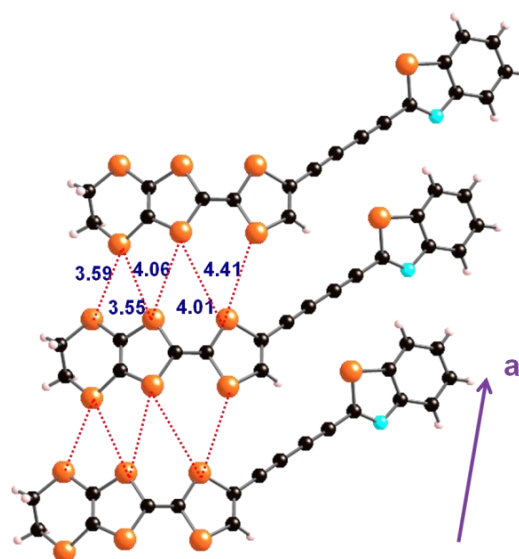


図 2 1 の結晶構造