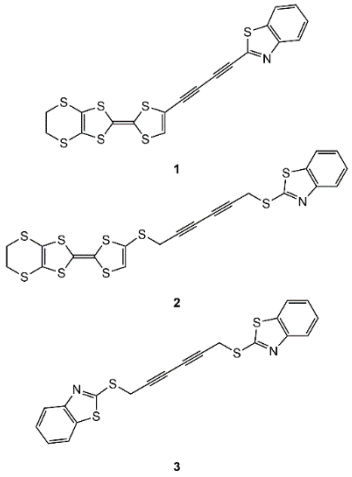
4P049

# ジアセチレンスペーサーを有する TTF-ベンゾチアゾール複合分子およびベンゾチアゾール対称型分子を用いた光機能性物質の開発

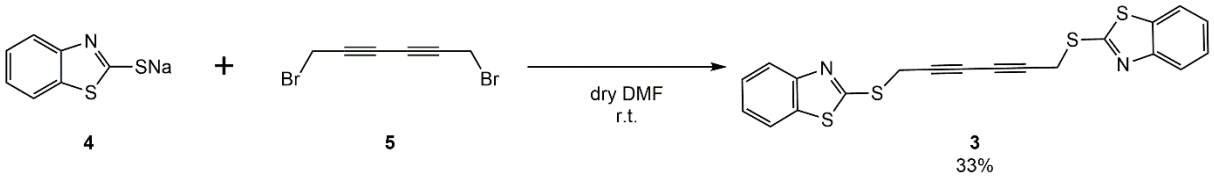
(大阪府立大院・理)　○谷口 翔平, 藤原 秀紀



【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 [1] 。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 [2] 。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 [3] 。そこで TTF-BTA 複合分子および BTA 対称型分子において、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、TTF-BTA 複合分子 **1**-**2** に続き、BTA 対称型分子 **3** について合成とその物性評価を行ったので報告する。

【結果と考察】分子 **3** は Sodium 2-mercaptobenzothiazole (**4**) と 1,6-Dibromo-2,4-hexadiyne (**5**) の反応により収率 33%で得られた。




ジアセチレンの固相重合は、ジアセチレン部位が一直線上に配列し、ジアセチレン部位間の距離が 5Å、配向軸とジアセチレンのなす角が 45° に近い場合に、比較的容易にポリマー骨格を形成することが知られている (図 1) [3] 。以前に合成した分子 **1** の $CH_2Cl_2$ / *n*-hexane からの再結晶により得られた結晶では、ジアセチレン部位が一直線上に配列しておらず、重合に適した積層構造ではなかったため、光照射によるポリマー骨格の形成は生じなかった (図 2) 。

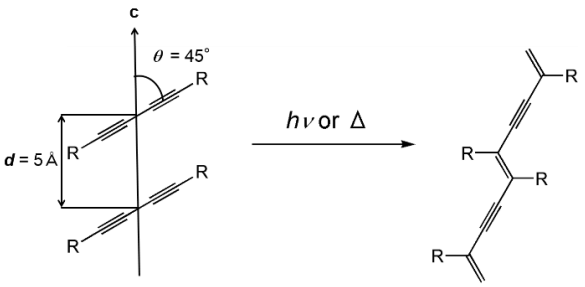



図 1　PDA の形成条件

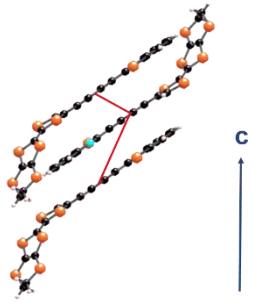



図 2　**1** の結晶構造

今回合成した分子 **3** の単結晶は $CH_2Cl_2$ / *n*-heptane からの再結晶により得られ、結晶系は Triclinic、空間群は P-1 であり、結晶学的に独立な分子 A, B が存在していた。図 3-1, 2 に示すように、独立した分子 A, B それぞれが a 軸に沿って比較的 PDA の形成条件に近い積層構造を構築していた。

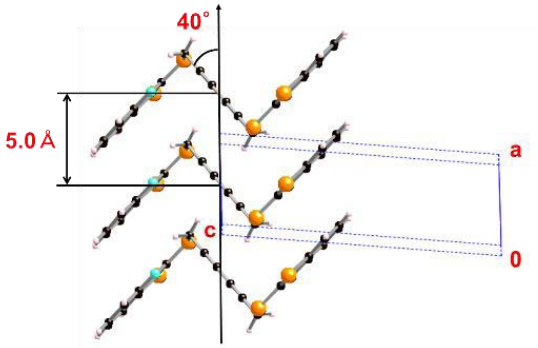



図 3-1　**3** の結晶中の分子 A の配列構造

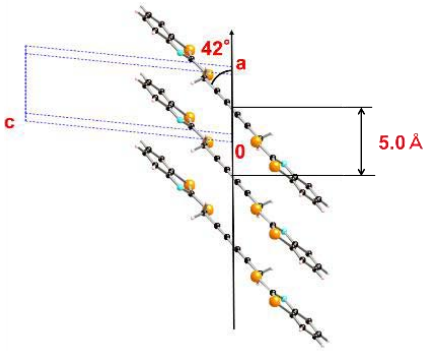



図 3-2　**3** の結晶中の分子 B の配列構造

分子 **3** の単結晶に 300-600 nm の白色光を 1 時間照射すると、結晶の色が薄青色から黒色に変化した (図 4) 。拡散反射スペクトルを測定することにより、光照射前後での光吸収の変化を調べると、300-700 nm の波長域の吸収が大幅に増大しており、分子構造に変化が起きていると考えられた (図 5) 。

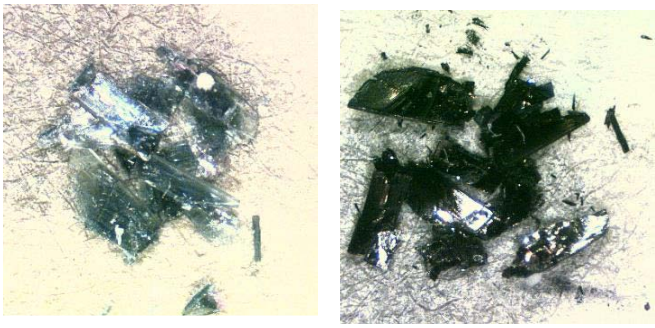


図 4　**3** の光照射前 (左) と後 (右) での色の変化

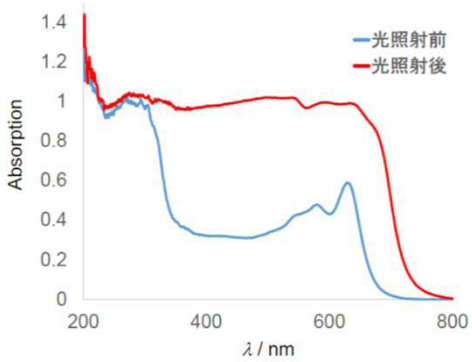



図 5　**3** の光照射前後での拡散反射スペクトル

そこで、光照射後の分子 **3** の単結晶 X 線構造解析を行うと、空間群や格子定数はほとんど変化しなかったが、先ほど図 3 で示した積層構造のうち分子 B の配列構造についてのみ、光を照射し続けることで、徐々にポリマー化が進行し、その Population analysis から、最終的には約 40%の分子 B にポリマー骨格形成が観測された (図 6) 。一方、分子 A の方では全くポリマー化は観測されず、より PDA 形成条件に近い分子 B のみポリマー化する結果が得られた。

当日はこの分子 **3** の光伝導性についても報告する予定である。

図 6　分子 B の光照射によるポリマー化

[引用文献]


[1] S. Yokota *et al*., *Inorg. Chem*., 52, 6543-6550 (2013) .

[2] K. Tsujimoto *et al*., *New J. Chem*., 38, 406-418 (2014) .

[3] V. Enkelmann, “Polydiacetylenes”, *Adv. Polym. Sci*., 63, Springer-Verlag, Berlin (1984)