

称号及び氏名 博士（理学） 辻本 啓次郎

学位授与の日付 平成 26 年 3 月 31 日

論 文 名 **Development of New Photofunctional Organic Conductors Based on Tetrathiafulvalene Derivatives Substituted by Fluorescent Molecules**  
(蛍光性部位を有するテトラチアフルバレン誘導体を用いた新規光機能性有機伝導体の開発)

論文審査委員 主査 藤原 秀紀  
副査 佐藤 正明  
副査 早川 滋雄  
副査 松坂 裕之

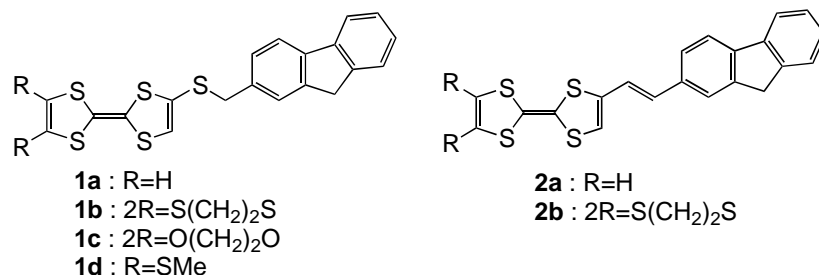
## 論 文 要 旨

テトラチアフルバレン (**TTF**) 誘導体は、その電荷移動錯体において、金属・超伝導性といった良好な電気伝導性を示すことが知られているが、近年、電場・圧力・磁場といった外場に対して伝導性が複雑な応答性を示す外場応答機能性の発現が大きな注目を集めている<sup>1)</sup>。中でも、光機能性を有する分子として、**C<sub>60</sub>** やペリレンジイミドが結合した **TTF** 誘導体が開発され、**TTF** からこれらの部位への光誘起分子内電荷移動が生じる事が報告された<sup>2,3)</sup>が、光機能性部位の構造的高さのために、結晶状態における伝導性の光応答性についての報告はされていない。

そこで本研究では光応答性有機伝導体の開発を目指し、固体状態での光誘起伝導性の発現を目的として、構造的に比較的小さな $\pi$ 共役系を有する3種類の蛍光分子、フルオレン、**BODIPY (4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene)**、遷移金属キノリナート錯体 (**Mq<sub>2</sub>, M = Zn, Ni**) を **TTF** 誘導体に結合させたドナー-アクセプター (**D-A**) 型複合分子の開発を行った。これらの分子では、光照射によって分子内電荷移動状態が形成され、光電変換機能性が発現することや、その光機能性部位の立体的な小ささに由来する **TTF** 部位の良好な積層構造が構築されることにより、結晶状態においても光照射による光伝導性が発現することが期待される。本論文はこれらの新規な **D-A** 型複合分子について、その合成と電気化学的・光学的性質、光電変換機能性、結晶構造、光誘起伝導性などの物性評価について、まとめたものである。

第一章では、緒言として、本研究の背景と目的について記した。

第二章では、各種 **TTF** 誘導体に、チオメチレンスパーサーまたはエチレンスパーサーを介してフルオレン部位を結合させた **TTF-フルオレン** 複合分子 (**1a-d**, **2a-b**) の合成と、その諸性質について検討を行った。また作製した単結晶試料についてX線構造解析により構造を明らかにするとともに、結晶状態における光伝導性について検討を行った。



酸化還元電位測定では、いずれの分子も **TTF** 由来の高いドナー性を有することがわかった。吸収スペクトルからは、エチレンスパーサーを有する分子 (**2a-b**) では **TTF** 部位からフルオレン部位への電荷移動 (CT) 吸収が、**450 nm** 付近に新たに現れる事がわかった。また蛍光測定の結果から、分子 **2a-b** では、フルオレン部位に由来する蛍光が、**TTF** 部位から蛍光部位への分子内電子移動プロセスによって大きく消光される事を見出した。**ITO** 基板の上にスピコートした薄膜試料について、光電気化学的手法により光電流の発生を検討したところ、主にフルオレン部位の紫外光領域における光吸収に対応した光電流の発生が観測された。また、蛍光消光度の大きいエチレンスパーサーを有する分子 **2a** の方が光誘起電荷分離状態を形成する能力が高く、チオメチレンスパーサーを有する分子 **1a** よりも高い光電変換効率を示すことが明らかとなった。**1d** の単結晶構造解析を行ったところ、図 **1a** に示すように結晶中で分子が分離積層型で一次元の均一な伝導パスを構築していることが明らかとなった。そこで、積層方向に対して光電流の測定を行ったところ、図 **1b** に示すように暗電流値に対して **86%** の光電流増加が観測され、光照射によって光電流が誘起されることを明らかにした。また電解法により作製したカチオンラジカル塩である **2b<sub>2</sub>Ag(CN)<sub>2</sub>** では、図 **2a** に示すように **TTF** 部位が強く二量化しながら一次元の伝導パスを構築しており、半導体的伝導挙動を示した ( $\sigma_{rt} = 0.088 \text{ S cm}^{-1}$ )。バンド計算を行ったところ、分子の強い二量化により、伝導バンドが半充填のモット絶縁体状態となっていることが半導体的挙動の起源であることが明らかになった。さらにこの結晶について光電流測定を行ったところ、図 **2b** に示すように中性結晶 **1d** よりもはるかに大きな光電流値が観測された。以上のように、本章では、**TTF-フルオレン** 複合分子において光電変換機能性を見いだすと共に、その中性結晶およびカチオンラジカル塩において光誘起伝導性の発現に成功した。

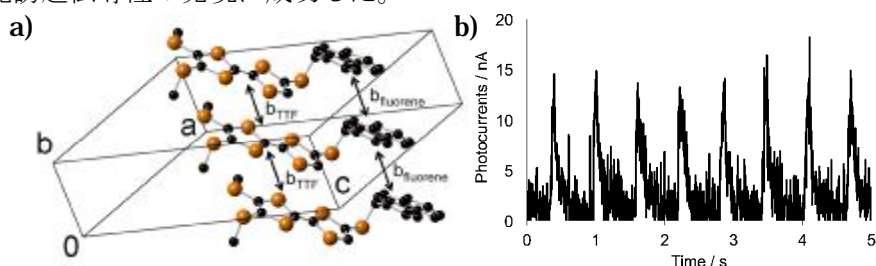


図 1. a) 分子 **1d** の積層構造 (重なり積分値:  $b_{\text{TTF}} = 4.37$ ,  $b_{\text{fluorene}} = 2.90 (\times 10^{-3})$ ), b) 光照射による光電流応答

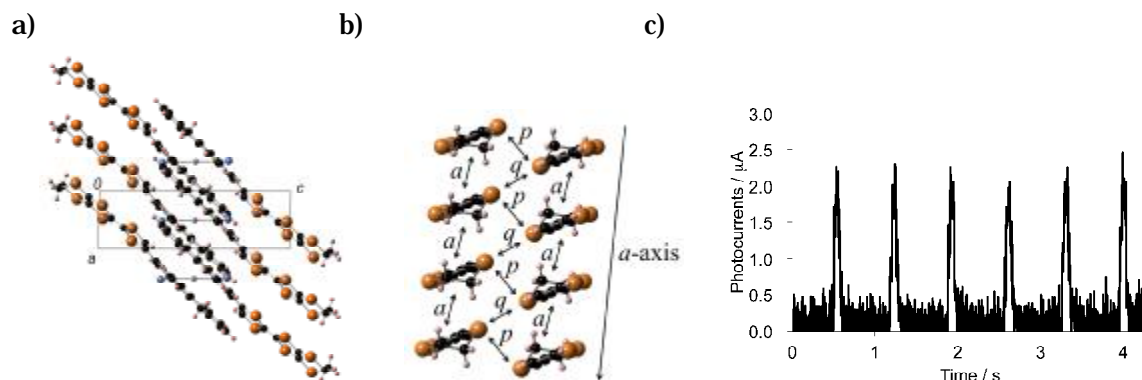
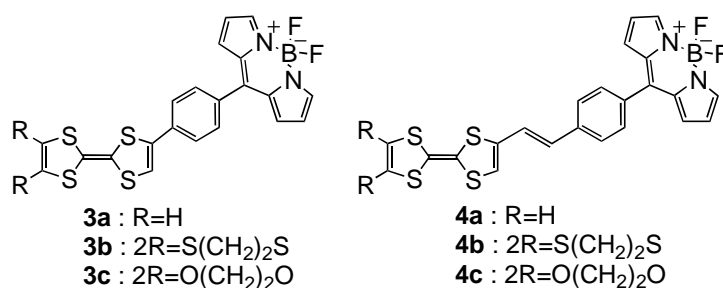


図 2. a)  $2b_2Ag(CN)_2$  の積層構造, b) TTF 部位の積層構造 (重なり積分値 :  $a = 5.81$ ,  $p = 19.8$ ,  $q = -6.63$  ( $\times 10^{-3}$ )), c) 光照射による光電流応答

第三章では第二章で得られた TTF-フルオレン複合分子が主に紫外光領域において光電変換機能性を示した結果を踏まえ、可視光領域における光応答性の発現を目指し、500 nm 付近に強い光吸収を有する蛍光分子である BODIPY を、各種 TTF 誘導体に *p*-フェニレンまたは *p*-フェニレンビニレンスパーサーを介して結合させた各種 TTF-BODIPY 複合分子 (3a-c, 4a-c) を合成し、第二章と同様に各種物性について検討を行った。



酸化還元電位測定から、いずれの分子も TTF 由来の高いドナー性を有する事がわかった。吸収スペクトルにおいて、BODIPY 由来の非常に強い吸収極大が 505 nm に観測されたほか、TTF 部位から BODIPY 部位への CT 吸収が 550 nm から 700 nm の広い波長領域に渡って観測された。蛍光測定においては、BODIPY 由来の蛍光が、BODIPY 単体の半分程度まで消光されており、TTF-BODIPY 複合分子においても光誘起電荷分離状態が形成されている事が明らかとなった。しかしながら、その消光の程度は第二章の分子 2a と比べると小さく、*p*-フェニレンスパーサー部位のねじれにより、分子間相互作用が弱まっていることがわかった。薄膜試料を用いた光電流測定では、いずれの試料も可視光領域に強い光電変換機能特性を有する事が明らかとなった。分子 3b, 4a-b の単結晶構造解析を行ったところ、いずれの分子も、図 3a, b に代表されるように積層方向において TTF 部位が強く二量化した積層構造を構築し、また積層方向と垂直な方向にも弱いながらも分子間相互作用を有することが明らかとなった。分子間の重なり積分値計算と光電流値の測定結果から、1) 積層方向に対しての分子の二量化度が小さく、2) 積層方向と垂直な方向にもより強い相互作用を有する結晶ほど、光照射によって生じる電荷キャリアーの局在度が低く、高い光伝導度を示す事を見出した。電解法により作製したカチオンラジカル塩 3a<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> は、図 4a, b に示すように分子積層方向において TTF 部位が強く二量化しながら一次元の伝導パスを構築していた。この塩の伝導度測定を行ったところ、室温での伝導度が  $\sigma_{rt} = 3.0 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 、活性化

エネルギーが **0.18 eV** の半導体的伝導挙動を示した。バンド計算から、分子の強い二量化が半導体的挙動の起源であることが明らかになった。さらに図 **4c** に示すように光照射により、暗電流値に対して **14%** の光電流値増加を示した。以上のように、**TTF-BODIPY** 複合分子では光機能性部位として **BODIPY** 部位を活用することにより、主に可視光領域において光電変換機能性を発現できる事を明らかにした。また、その中性結晶とカチオンラジカル塩においても光伝導性を示す分子性伝導体の作製に成功した。

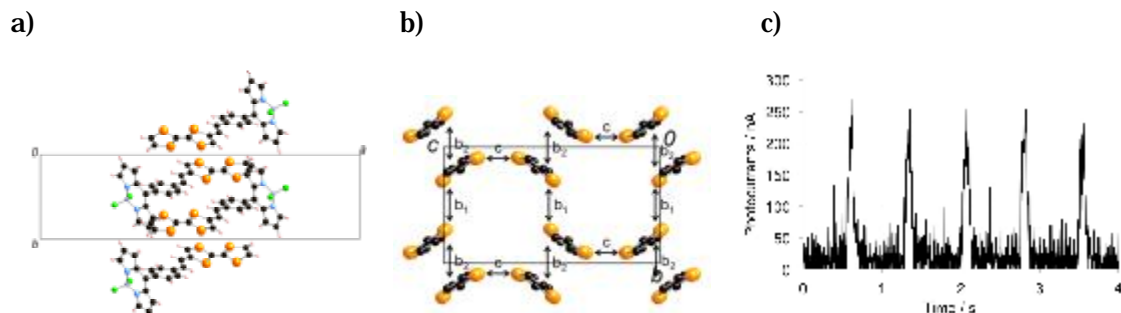


図 3. a) 分子 **4a** の積層構造, b) **TTF** 部位の積層構造 (重なり積分値 :  $b_1 = 11.1$ ,  $b_2 = 4.4$ ,  $c = 7.5$  ( $\times 10^{-3}$ )), c) 光照射による光電流応答

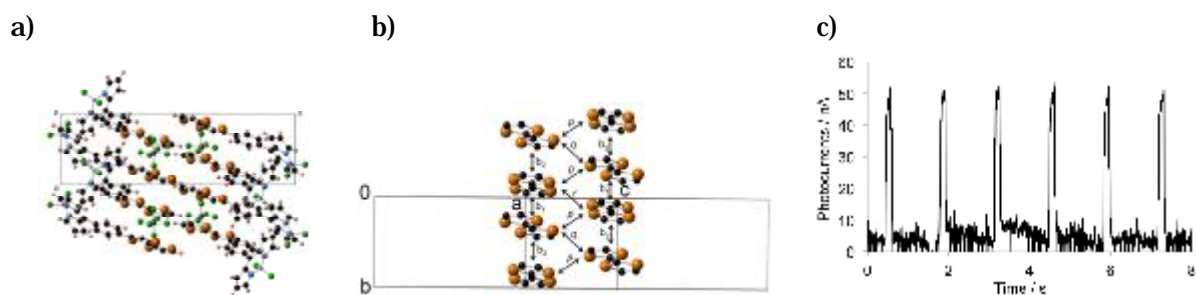
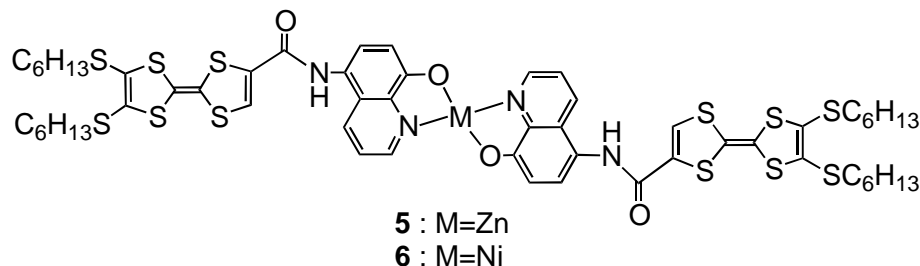


図 4. a)  $3a_2PF_6$  の積層構造, b) **TTF** 部位の積層構造 (重なり積分値 :  $b_1 = -23.9$ ,  $b_2 = -13.0$ ,  $p = 2.63$ ,  $q = 2.63$ ,  $r = 0.824$  ( $\times 10^{-3}$ )), c) 光照射による光電流応答

第四章では、第二章および第三章で明らかにした **TTF-蛍光分子複合体** が有する光電変換機能性を活用し、色素増感太陽電池への応用を視野にいれ、遷移金属キノリナート錯体 (**Mq<sub>2</sub>: M=Zn or Ni**) に対し、アミド Spacer を介してビス (ヘキシルチオ) **TTF** を結合させた錯体 **5, 6** を合成し、その諸性質の評価、および色素増感太陽電池の作製と性能評価を行った。



錯体 **5, 6** は、**TTF** 部位由来の高いドナー性を示し、**TTF** 部位および **Mq<sub>2</sub>** 部位の光吸収に加えて、長波長領域 (**700 nm** 付近) まで **TTF** 部位から **Mq<sub>2</sub>** 部位への **CT** 吸収を示した。また、薄膜試料では、紫外光から可視光領域に渡る広い範囲において光電流の発生が観測されたことから、錯体 **5, 6** において光照射により電荷移動状態が形成され、広範囲にわたる光吸収に対応した光電変換

機能性が実現されている事が明らかとなった。この錯体 **5, 6** を増感色素として用いた色素増感太陽電池 (DSSC) を作製し、その太陽電池特性を評価したところ、図 5 に示すように共にその変換効率が低いながらも、太陽電池特性を示した事から、分子内に導入したアミド基が  $\text{TiO}_2$  微粒子へのアンカー基として機能していることが示唆された。 $J-V$  特性の結果より、短絡電流密度  $J_{sc}$  は Ni 錯体 **6** が Zn 錯体 **5** よりもかなり高く [ $J_{sc}$ :  $1.33 \text{ mA cm}^{-2}$  (**6**),  $0.28 \text{ mA cm}^{-2}$  (**5**)], 開放電圧  $V_{oc}$  は **5** が **6** よりも高くなる [ $V_{oc}$ :  $0.41 \text{ V}$  (**5**),  $0.29 \text{ V}$  (**6**)] という結果が得られた。分子構造を DFT 計算により評価したところ、**5** では Zn 原子周りがねじれた四面体構造であり、錯体全体が大きくねじれた構造を有しているのに対し、**6** では Ni 原子周りが平面四配位構造で、錯体全体的に高い平面性を有することが示唆された。そのため、1) 平面構造の Ni 錯体 **6** では 2 つのアミド基による  $\text{TiO}_2$  への強い定着力により色素から  $\text{TiO}_2$  への電子注入効率が高く、ねじれ構造を有する Zn 錯体 **5** よりも高い  $J_{sc}$  を示すこと、および、2) Ni 錯体 **6** は平面性が高いため、 $\text{TiO}_2$  から色素への逆電子移動も生じやすくなり、開放電圧  $V_{oc}$  の低下を生じた、と結論づけられた。以上のように、本章では新規に合成した TTF-遷移金属キノリナート錯体 (**5, 6**) において、広い範囲の照射光に対し光電変換機能性を有すること、更にはそのアミド基を DSSC における  $\text{TiO}_2$  へのアンカー基としての活用することによって、太陽電池特性を示すことを明らかにした。

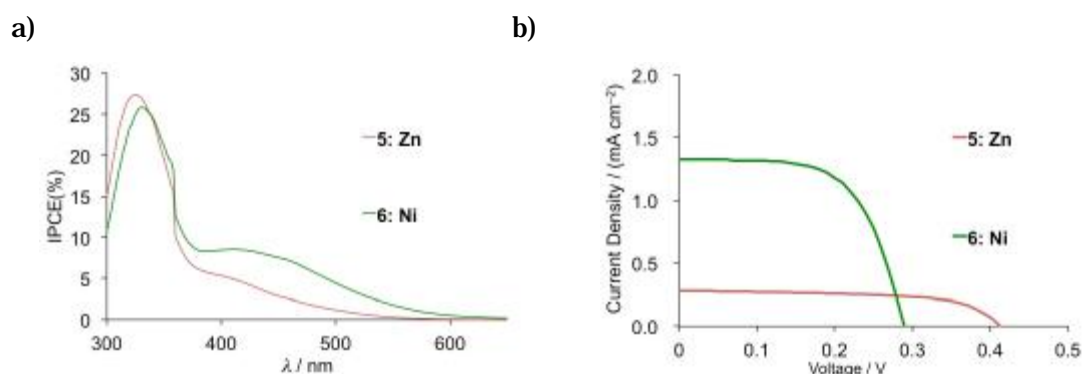


図 5. a) IPCE スペクトル b) 電流( $J$ )-電圧( $V$ )曲線

第 5 章では、本論文で得られた結果の総括を行った。

#### 引用文献

- 1) M. Chollet, L. Guerin, N. Uchida, S. Fukaya, H. Shimoda, T. Ishikawa, K. Matsuda, T. Hasegawa, A. Ota, H. Yamochi, G. Saito, R. Tazaki, S. Adachi and S. Koshihara, *Science*, 2005, 307, 86-89.
- 2) H. Nishikawa, S. Kojima, T. Kodama, I. Ikemoto, S. Suzuki, K. Kikuchi, M. Fujitsuka, H. X. Luo, Y. Araki and O. Ito, *J. Phys. Chem. A*, 2004, 108, 1881-1890.
- 3) Stéphanie Leroy-Lhez phanie, Jérôme Baffreau, Lara Perrin, Eric Levillain, Magali Allain, Maria-Jesus Blesa, Piétrick Hudhomm, *J. Org. Chem.*, 2005, 70, 6313-6320.

#### 論文リスト

1. "New fluorene-substituted TTF derivatives as photofunctional materials", H. Fujiwara, K. Tsujimoto, Y. Sugishima, S. Takemoto, H. Matsuzaka, *Physica B*, 2010, 405, S12-S14.
2. "Photocurrent generation based on new tetrathiafulvalene-BODIPY dyads", K. Tsujimoto, R. Ogasawara, H. Fujiwara, *Tetrahedron Lett.*, 2013, 54, 1251-1255.
3. "TTF-fluorene dyads and their  $M(CN)_2^-$  ( $M = Ag, Au$ ) salts designed for photoresponsive conducting materials", K. Tsujimoto, R. Ogasawara, Y. Kishi, H. Fujiwara, *New J. Chem.*, 2014, 38, 406-418.
4. "Photofunctional conductors based on TTF-BODIPY dyads bearing *p*-phenylene and *p*-phenylene vinylene spacers", K. Tsujimoto, R. Ogasawara, T. Nakagawa, H. Fujiwara, *Eur. J. Inorg. Chem.*, in press (DOI: 10.1002/ejic.201400103).
5. "Photoelectric conversion functionality of new TTF-8-quinolinato transition metal complexes ( $M = Zn, Ni$ ) and their application to dye-sensitized solar cells", K. Tsujimoto, S. Yamamoto, R. Ogasawara, K. Mizuno, T. Maeda, H. Nakazumi, H. Fujiwara, in preparation.

#### 参考論文リスト

1. " $Cu^{II}$  and  $Cu^I$  Coordination Complexes Involving Two Tetrathiafulvalene-1,3-benzothiazole Hybrid Ligands and their Radical Cation Salts", S. Yokota, K. Tsujimoto, S. Hayashi, F. Pointillart, L. Ouahab, H. Fujiwara, *Inorg. Chem.*, 2013, 52, 6543-6550.
2. "Synthesis, structure and photoelectrochemical properties of new tetrathiafulvalene-diphenyl-1,3,4-oxadiazole dyads", H. Fujiwara, Y. Sugishima, K. Tsujimoto, *Tetrahedron Lett.*, 2008, 49, 7200-7203.
3. "Synthesis, structure and physical properties of a new TTF derivative containing a PPD part", H. Fujiwara, Y. Sugishima, K. Tsujimoto, *J. Phys.: Conf. Ser.*, 2008, 132, 012025.

## 審査結果要旨

テトラチアフルバレン (**TTF**) 誘導体を用いた分子性伝導体では、近年、電場・圧力・磁場等の様々な外場に応答する伝導性の実現が、分子性材料開発へ向けた重要な研究課題となっている。辻本啓次郎氏は本研究において構造的にコンパクトな三種類の蛍光分子（フルオレン、**BODIPY**、金属キノリナート錯体）に注目し、各種スペーサーを挟んで **TTF** 誘導体に結合させた **TTF**-蛍光分子複合体の合成を行い、光誘起電荷移動によって生じるキャリアーを利用した光応答性伝導体や光電変換材料の開発について検討している。本研究の主な内容は以下の通りである。

(i) 合成した各種 **TTF**-蛍光分子複合体は、その薄膜試料において光電変換機能性を示している。その変換特性は用いた蛍光分子の光吸収波長領域と、スペーサーを通じた分子内相互作用の強さに依存し、蛍光分子とスペーサーの選択により、光電変換機能性の発現波長領域を調節可能であることを明らかにしている。

(ii) 構造的にコンパクトな蛍光分子を利用する事で、**TTF** 部位同士の積層による伝導性カラムを有する単結晶を作製することに成功している。さらに、これらの単結晶試料では光照射に応答して光電流を発生可能であることを明らかにし、その光電流の大きさが伝導性カラム内の相互作用の強さや分子の二量化度に大きく依存することを見出している。

(iii) **TTF**-蛍光分子複合体のカチオンラジカル塩を作製し、その構造と物性を検討したところ、**TTF** 部位の強い二量化によりモット絶縁体的バンド構造が構築され半導体的伝導挙動を示すこと、および、中性結晶の場合よりも光照射による光電流の発生量が大きく増大することを明らかにしている。

(iv) アミドスペーサーを有する **TTF**-金属キノリナート錯体を用いた色素増感太陽電池では、太陽電池特性を示すことを見出し、その分子構造と電池特性の関連性を明らかにしている。また、アミド基が **TiO<sub>2</sub>** への新規なアンカー基として有用であるという、今後の色素分子開発において重要な知見を見出している。

以上のように、本研究は **TTF**-蛍光分子複合体において、光応答性伝導体や光電変換材料の開発に成功するとともに、各種物性と分子・結晶構造との関連性において重要な知見を与えている。よって学位論文審査委員会は本論文が学位論文として十分な内容を有しているものと判断し、博士（理学）の学位を授与することを適当と認める。