

窒素および硫黄を含むヘテロ環が縮合した *p*-ベンゾキノン誘導体の
合成、結晶構造および酸化還元特性

(東北大院・工¹、東北大・多元物質科学研究所²)

○佐藤匡裕¹、武田貴志^{1,2}、星野哲久^{1,2}、芥川智行^{1,2}

Preparations, Crystal Structures, and Redox Properties of
Nitrogen- and Sulfur-Containing Hetero Ring Fused *p*-Benzoquinone Derivatives

(¹Graduate School of Engineering and ²IMRAM, Tohoku University)

○Masahiro Sato¹, Takashi Takeda^{1,2}, Norihisa Hoshino^{1,2}, Tomoyuki Akutagawa^{1,2}

【序】有機半導体デバイスは、大面積化、軽量化、低コスト化、フレキシブル化などの利点から注目され、活発な研究が行われている。デバイス活性層である有機半導体の物質開発に関しては、ジナフトチエノチオフェン誘導体に代表される *p* 型有機半導体材料において、高い輸

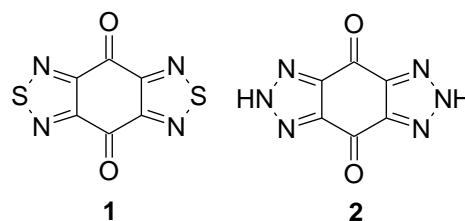
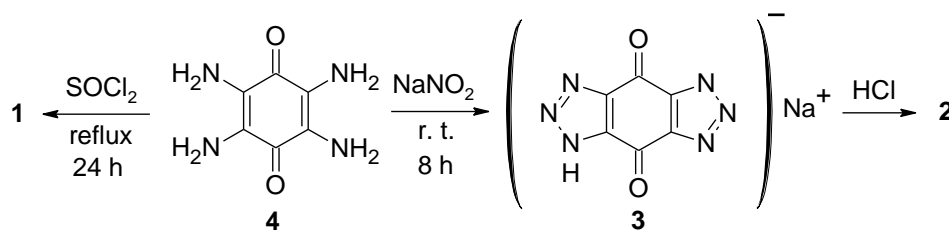


Fig. 1. 本研究で着目した分子。

送特性と安定性を有する化合物が開発されている。^[1] 一方、*n* 型有機半導体材料に関しては、ナフタレンジイミド骨格などが古くから知られているが、優れた輸送特性を有する化合物の分子設計に関する報告例は少ない。^[2] 本研究では、代表的な電子アクセプターである *p*-ベンゾキノン (BQ) 骨格に電子吸引性のチアジアゾールやトリアゾールを導入した化合物 **1** および **2** に着目し、その分子間配列様式に関する検討を行った (Fig. 1)。これらの化合物では、結晶中における π - π 相互作用やヘテロ原子間相互作用および水素結合相互作用などにより、多次元的な分子間相互作用の形成が期待できる。両化合物の合成、サイクリックボルタンメトリ (CV) 法による還元電位の決定、単結晶 X 線結晶構造解析による分子配列様式の検討に関する報告を行う。

【実験】化合物 **1** は、既報に従って合成した。^[3] 化合物 **2** は、ヘキサアミノベンゼンを出発原料とした合成が報告されているが、^[4] 化合物 **4** に NaNO_2 を作用させることでアニオン **3** を発生させ、塩酸でプロトン化する手法で合成した (Scheme)。



Scheme 化合物 **1** および **2** の合成。

【結果・考察】黄色単結晶 **1** は昇華法により成長させ、単結晶 X 線結晶構造解析により分子配列様式を決定した (Fig. 2)。化合物 **1** は、結晶中において *b* 軸方向に π 積層構造をとり、さらに *a* 軸方向への S~N 接触することで *ab* 平面内にヘリングボーン状にパッキングしていた。また、拡張ヒュッケル法を用いた重なり積分の導出から、化合物 **1** では分子間に三次元的なフロンティア軌道の重なりが存在し、三次元的な伝導パスの形成が確認された。

黄色結晶 **2** · 2H₂O は、メタノール-水からの再結晶により単結晶を得ることができた (Fig. 3)。化合物 **2** は、*a* 軸方向に π 積層構造をとり、*bc* 面内で一次元的な N-H~O= 水素結合ネットワークを形成していた。また、水素結合距離 2.888~3.064 Å で水分子を介した三次元的な水素結合ネットワークが確認された。

Fig. 4 は、化合物 **1**~**3** の CV 測定の結果を示す。化合物 **1** では、-0.3 V および -1.1 V 付近に可逆的な還元波が観察された。一方、化合物 **2** においても、-0.3 V 付近に可逆的な還元波が観察されたが、-1.0 V 付近の還元波は不可逆的であった。両者を比較すると、同程度の電子受容性が確認されたが、チアジアゾール骨格を有する **1** の方が、アニオンラジカルを安定化させるのに有効である事が示唆される。また、アニオン **3** は、-0.7 V 付近に不可逆な還元波を出現させ、比較的電子受容性の高いアニオンであると言える。当日は、結晶構造と電子状態の詳細に関する報告を行う。

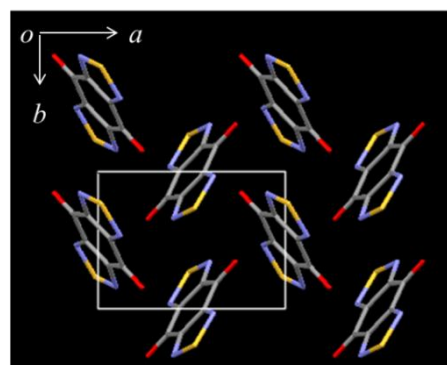


Fig. 2. 化合物 **1** の結晶構造。

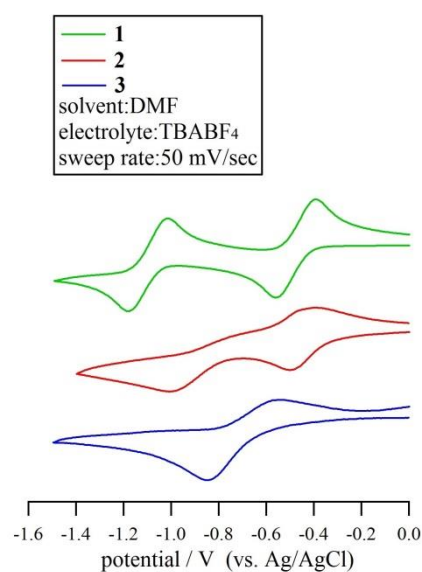
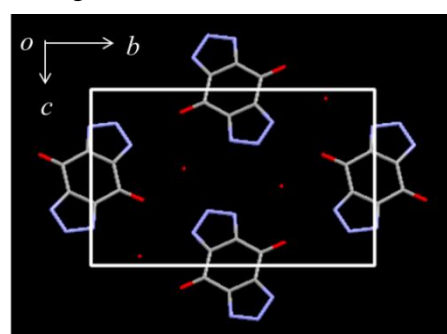


Fig. 4. 化合物 **1**~**3** の CV 測定結果

【参考文献】

- [1] T. Yamamoto, K. Takimiya., *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 2224
- [2] X. Gao, D. Zhu, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 3697
- [3] R. Neidlein, W. Ruppel, *et al.*, *Chem. Ber.*, **1982**, *115*, 2898
- [4] G. Maier, K. Rademacher, *et al.* *Chem. Eur. J.*, **1998**, *4*, 1957