

2P035

カテコール部分構造を有するベンゾチエノベンゾチオフェンの合成と物性

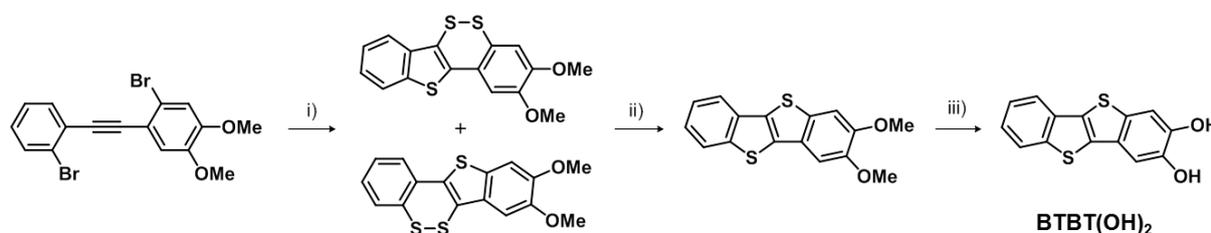
(東大物性研) ○東野 寿樹, 吉田 順哉, 上田 顕, 森 初果

Synthesis, structures, and physical properties of catechol-substructured benzothienobenzothiophene

(ISSP, The University of Tokyo) ○Toshiki Higashino, Junya Yoshida, Akira Ueda, Hatsumi Mori

【序】ベンゾチエノベンゾチオフェン (BTBT) は電気伝導に有利な電子構造と分子配列をもち、置換基の導入により高いキャリア移動度 ($\mu \sim 45 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) や液晶性を示すことから、プリントドエレクトロニクスへ向けた有機半導体材料として期待されている[1]. 一方で、BTBT を電子ドナー材料として用い、無機アニオンと組み合わせた有機伝導体(BTBT)₂PF₆およびその類縁体は、高い室温伝導度 ($\sigma_{\text{rt}} \sim 1500 \text{ S cm}^{-1}$) と金属的挙動を示す[2]. このように BTBT は有機伝導体材料としても大変興味深い反面、ドナー性が弱いことから安定に形成できる伝導体が限られている. そこで、ドナー性の向上と分子間の水素結合形成による構造安定化を狙い、カテコール部位を含有した BTBT 誘導体 (BTBT(OH)₂) を設計した. これにより、BTBT 伝導体における置換基効果による電子構造と分子配列の制御および構造—物性相関の解明について検討するとともに、カテコール部位の水素結合能を活用した純有機単成分伝導体の開発[3]やプロトン—電子協奏現象の開拓[4]を目指す. 本発表では、新規ドナー分子の合成と物性、無機アニオンと組み合わせた電荷移動塩の構造と物性について報告する.

【実験】BTBT 誘導体を経路 1 に従って合成し、電気化学特性を CV 法で評価した. 支持電解質とともに電解酸化することで電荷移動塩を作成した. 解析した結晶構造を用いて、MOPAC の AM1 モデルに基づき遷移積分および強結合近似でバンド構造を計算した. 電気抵抗率の温度依存性は四端子法で測定した.



経路 1. BTBT(OH)₂ の合成. (i) *t*-BuLi, S/THF, (ii) Cu, (iii) BBr₃/CH₂Cl₂.

【結果と考察】合成した BTBT(OH)₂ の CV 測定の結果、一組の準可逆な酸化波が観測され、酸化電位は 0.88 V (vs. SCE) と見積もられた. これにより、HOMO 準位はおよそ -5.32 eV ($E_{\text{HOMO}} = -E_{\text{onset}} - 4.44$) [5] と求まり、無置換 BTBT (-5.65 eV)[2a] と比較してドナー性の向上が確認された.

中性分子の単結晶 X 線構造解析の結果、(BTBT(OH)₂)₂·H₂O の組成で水分子を含み、大きな二面角(124.8°)の θ 構造が確認された (図 1). 一般に、 θ 型配列における二面角の増大は次元性を助長する傾向にあるが[6]、この系においては *p* および *q* 方向の短い S...S 接触 (それぞれ 3.609, 3.582 Å) により二次元相互作用を保っている. また、 θ 型配列から明らかのように、BTBT(OH)₂ は二次元層内で head-to-head で均一に積層している. このような分子配列の制御については、カテコール部位と水分子を介する二次元的な O-H...O 水素結合が大きく寄与していると考えられる.

n-Bu₄N·ClO₄ を支持電解質に用いた電解結晶成長の結果、黒色針状結晶が得られ、単結晶 X 線構造解析から、(BTBT(OH)₂)₂ClO₄ の組成が確認された. カラム内において BTBT(OH)₂ は

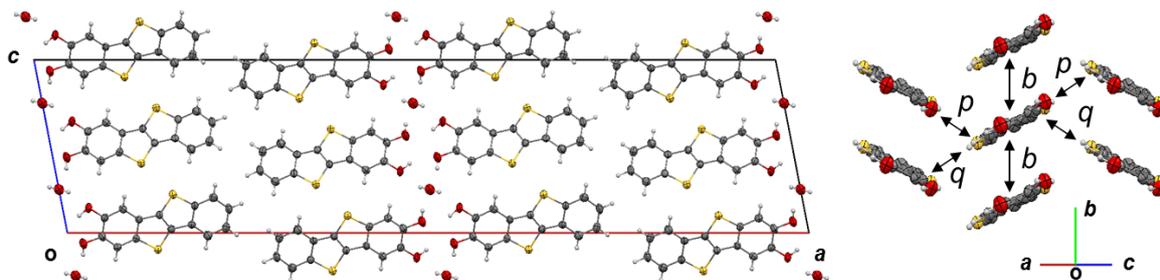


図 1. $(\text{BTBT}(\text{OH})_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の結晶構造 (左) と分子配列 (右).

遷移積分: $b = 21.2$, $p = -21.8$, $q = -23.5$ meV.

head-to-tail に積層しており (図 2), $b/2$ に相当する 3.326 \AA の面間距離で均一に積層している. カラム間の短い S...S 接触が存在しない一方で, カテコール部位と ClO_4 アニオン間には O-H...O 水素結合が形成され, 分子配列の安定化に寄与している.

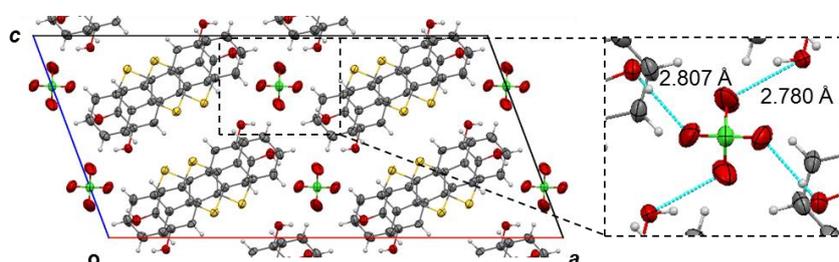


図 2. $\beta\text{-}(\text{BTBT}(\text{OH})_2)_2 \text{ClO}_4$ の結晶構造と水素結合.

$\text{BTBT}(\text{OH})_2$ は ring-over-bond 型の積層様式をとり, 分子長軸方向から投影すると, 分子配列は β 型であることが確認された (図 3). また, 中性の $\text{BTBT}(\text{OH})_2$ は平面であるのに対し, $+0.5$ 価になることでわずかに湾曲している. カラム内の一種類の遷移積分に加え, カラム間方向にもわずかな相互作用があり, バンド幅 0.4 eV 程度の擬一次元バンドを形成している (図 3). 室温伝導度は 100 S cm^{-1} を超え, 室温以下では金属的に振る舞い, 60 K 以下では数 meV の活性化エネルギーで絶縁化する. 以上のように, 水素結合能の付与により, BTBT 塩における新規な分子配列を実現し, $\text{BTBT}(\text{OH})_2$ が金属的な有機伝導体の構築に有用であることを示した.

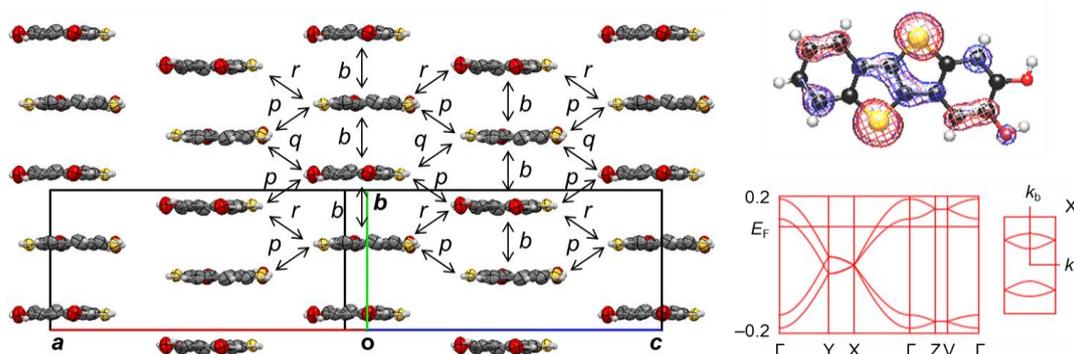


図 3. $\beta\text{-}(\text{BTBT}(\text{OH})_2)_2 \text{ClO}_4$ の分子配列 (左) と HOMO のバンド構造 (右).

遷移積分: $b = 91.0$, $p = -2.77$, $q = -13.6$, $r = -13.1$ meV.

【文献】 [1] a) Y. Yuan *et al.*, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 3005; b) H. Iino *et al.*, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 6828. [2] a) T. Kadoya *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 17818; b) T. Higashino *et al.*, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 3985. [3] T. Isono *et al.*, *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 1344. [4] A. Ueda *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 12184. [5] H. Meng *et al.*, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 1778. [6] H. Kojima *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2011**, *84*, 1049.