

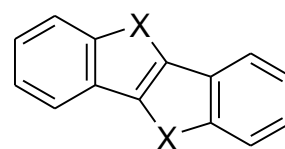
BTBT 誘導体を用いた有機伝導体の構造と物性

(兵庫県大院・物質理) ○眞埜 将太郎, 小山 悠太, 角屋 智史, 山田 順一

Crystal Structures and Physical Properties of the Organic Conductors Based on BTBT Derivatives

(Univ. of Hyogo) ○Shotaro Mano, Yuta Koyama, Tomofumi Kadoya, Jun-ichi Yamada

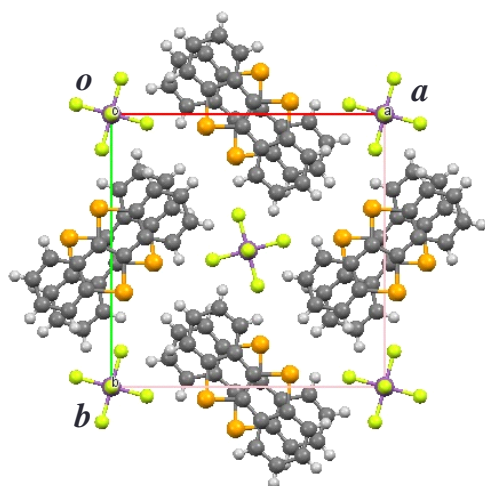
【序】 ベンゾチエノベンゾチオフェン (BTBT) 誘導体(図 1)は優れた有機トランジスタ分子として知られる一方で⁽¹⁾、電解酸化によって(BTBT)₂PF₆という高伝導な伝導体を形成する⁽²⁾。これまでに我々は、(BTBT)₂XF₆ (X = P, As, Sb, Ta)が 1.4 eV の非常に大きな一元的エネルギーバンドを形成し、熱起電力測定により有機熱伝材料としても高いパワーファクターを示すことを報告してきた⁽³⁾。BTBT の硫黄をセレンに置換したベンゾセレノベンゾセレノフェン (BSBS, 図 1) においても (BSBS)₂TaF₆ という金属的伝導体を形成する⁽⁴⁾。今回、我々は TaF₆⁻ と同じ八面体アニオンである、SbF₆⁻、AsF₆⁻を用いた錯体を作成することに成功した。本研究ではアニオンサイズ(TaF₆⁻ > SbF₆⁻ > AsF₆⁻) に由来する物性の変化を評価した。



X:S = BTBT
X:Se = BSBS

図 1. BTBT,BSBS の分子構造

【実験と結果】 Hセルの陽極に BSBS を 10 mg、陰極に支持電解質として(n-Bu₄N)SbF₆を 30 mg 入れて N₂ ガスで置換した。溶媒として蒸留したジクロロメタンを用いて、0 °C 下の暗所で 4 μA の定電流を印加した。4 日で長さ 2.5 mm、幅 0.05 mm 程度の黒色針状結晶を得た。同様に AsF₆ 塩も作成した。単結晶 X 線構造解析の結果、組成比は(BSBS)₂SbF₆、(BSBS)₂AsF₆ であり先行研究の TaF₆ 塩と同型構造である。結晶構造と結晶学データを図 2、図 3 に示す。これら三つの構造を比較すると、アニオンサイズの減少に伴ってユニットセルの体積 *V* も減少している。BSBS 分子は *c* 軸方向にユニフォームスタックを形成し、互いのカラムは風車型に配列している。分子軌道計算の結果、一次元的に開いたフェルミ面が得られた⁽⁵⁾。

図 2. (BSBS)₂XF₆(X=Sb,As)の結晶構造

anion	TaF ₆	SbF ₆	AsF ₆
crystal system	Tetragonal	Tetragonal	Tetragonal
space group	<i>P</i> -42 ₁ <i>c</i>	<i>P</i> -42 ₁ <i>c</i>	<i>P</i> -42 ₁ <i>c</i>
<i>a</i> (Å)	13.8553(3)	13.859(3)	13.717(3)
<i>c</i> (Å)	6.8088(2)	6.8363(17)	6.8288(17)
<i>V</i> (Å ³)	1307.08(4)	1313.0(6)	1284.9(6)
<i>Z</i>	2	2	2
<i>R</i> ₁	0.0384	0.0445	0.0366
<i>R</i> _w	0.1166	0.1223	0.0978

図 3. 各錯体の結晶学データ(TaF₆ 塩は文献(2)のデータ)

4端子測定の結果、平均伝導度は室温において SbF_6 塩では 660 S/cm、 AsF_6 塩では 820 S/cm となった。先行研究の TaF_6 塩は 500 S/cm である。よって、アニオンサイズの減少に伴って僅かな圧力効果が発現し、伝導度が増加する傾向がある。抵抗率の温度依存性を図 4(a)に示す。先行研究の TaF_6 塩は室温以下で金属的挙動を示すが 90 K 付近で大きな抵抗ジャンプを起こし、低温で絶縁化する⁽²⁾。対して SbF_6 塩では 120 K 付近でヒステリシスを伴う小さな抵抗ジャンプを示し、 AsF_6 塩では 60K まで安定な金属となった。 TaF_6 塩と SbF_6 塩において、ApiezonN グリースで結晶をコーティングすると抵抗ジャンプを抑制することができる(図 4(b))。したがって抵抗率の結果から、 TaF_6^- から、 SbF_6^- 、 AsF_6^- へとアニオンサイズが変化することは、ApiezonN グリースと同等の 0.3 kbar 程度の圧力効果に相当すると考えられる。

SbF_6 塩、 AsF_6 塩の静磁化率の温度依存性を図 4(c)に示す。磁化率の大きさは異なるが、低温までならかに上昇して発散するので、基底状態は非磁性絶縁体ではないと考えられる。

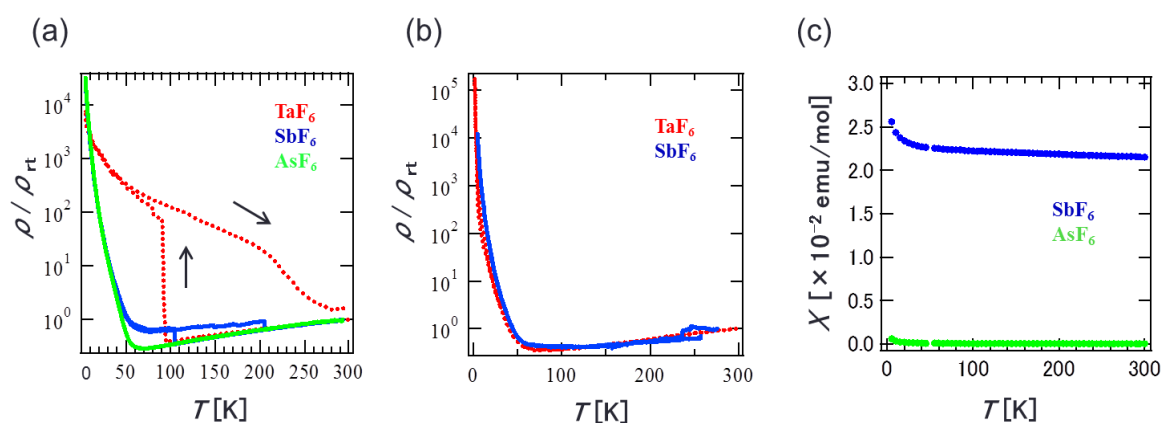


図 4. BSBS 錯体の抵抗率の温度依存性 (a)ApiezonN グリース無し (b)ApiezonN グリース有り (c)BSBS 錯体の静磁化率

2-NH₂-BTBT をドナーとする電荷移動錯体についても、アセトニトリル溶液の拡散法によって TCNQ 錯体と DMDCNQI 錯体が得られた。いずれの錯体も交互積層構造であった。

【文献】(1) T. Takimiya et al. *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 12604 (2006). (2) T. Kadoya et al. *Phys.Chem.Chem.Phys.* **15**, 17818 (2013). (3) Y. Kiyota et al. *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 3920 (2016). (4) T. Higashino et al. *Eur. J. Inorg. Chem.* 3895 (2014). (5) T. Mori et al. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **57**, 627 (1984).