

## 水素結合型新奇 BTBT 系有機伝導体の合成と物性

(東大物性研) ○東野 寿樹, 上田 顕, 森 初果

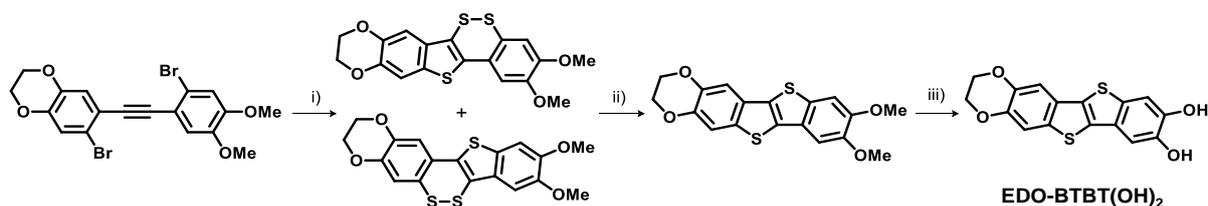
## Synthesis and physical properties of novel hydrogen-bonded-BTBT-based organic conductors

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

【序】ベンゾチエノベンゾチオフェン (BTBT) は高移動度と高安定性を示す優れた p 型半導体材料として注目を集めている [1]. BTBT 誘導体を電子アクセプター材料と組み合わせた電荷移動錯体も半導体として振る舞い, 高移動度かつ大気安定な n 型トランジスタを実現する [2].

一方で, 無機アニオンとの電荷移動塩は金属的挙動を示し, 高い電気伝導度と熱電性能を与える [3]. しかしながら, この塩は一次元不安定性を抱えているため, 低温で不連続な電気抵抗ジャンプを経由して絶縁化してしまう. これを受けて, 以前我々は水素結合能を付与した誘導体 BTBT(OH)<sub>2</sub> を開発し, ドナー-アニオン間の水素結合形成により分子配列を制御した伝導体 β-[BTBT(OH)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub> において, 電子構造の次元性向上に伴う金属相の安定化を達成した (図 1) [4]. BTBT(OH)<sub>2</sub> はカテコール部分構造をもつため, 我々の研究室で開発したカテコール縮合型テトラチアフルバレン (Cat-TTF) 誘導体からなる水素結合型有機伝導体 [5] についての系拡張という側面からも意義深い. 本研究では, BTBT 系伝導体における次元性のさらなる向上を狙い, 空間的自由度が高く, かつ C-H···O 型の水素結合形成が期待されるエチレンジオキシ基を導入した新規誘導体 EDO-BTBT(OH)<sub>2</sub> を開発した. 本発表では, ドナー分子の合成と性質, 無機アニオンと組み合わせた電荷移動塩 δ-[EDO-BTBT(OH)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub> 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. X 線構造解析によって結晶構造を明らかにし, MOPAC の AM1 モデルに基づいて分子間移動積分を求め, 強結合近似によって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. EDO-BTBT(OH)<sub>2</sub> の合成. i) *t*-BuLi, S/THF, ii) Cu, iii) BBr<sub>3</sub>/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

【結果と考察】合成した EDO-BTBT(OH)<sub>2</sub> 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 0.72 V (vs. SCE) と見積もられた. これにより, HOMO 準位はおよそ -5.16 eV ( $E_{\text{HOMO}} = -E_{\text{onset}} - 4.44$ ) [6] と求まり, 無置換 BTBT (-5.65 eV) [3a] や BTBT(OH)<sub>2</sub> (-5.32 eV) [4] と比較してドナー性の向上が確認された. この結果はヒドロキシ基とエチレンジオキシ基の導入効果を反映しており, DFT 計算の結果とも良い一致を示している ( $E_{\text{HOMO}} = -5.58$  eV for BTBT, -5.35 eV for BTBT(OH)<sub>2</sub>, and -5.15 eV for EDO-BTBT(OH)<sub>2</sub>; calculated at the B3LYP/6-31G(d) level).

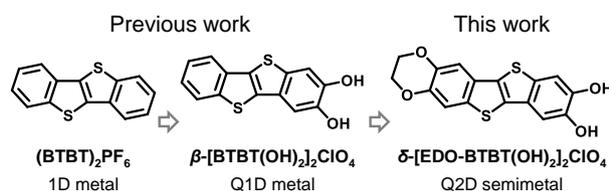


図 1. BTBT 系有機伝導体の開発動向.

$n\text{-Bu}_4\text{N}\cdot\text{ClO}_4$  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、 $[\text{EDO-BTBT}(\text{OH})_2]_2\text{ClO}_4$  の組成が確認された。結晶は三斜晶系の空間群  $P-1$  に属している。 $\text{EDO-BTBT}(\text{OH})_2$  二分子と  $\text{ClO}_4$  アニオン一分子が結晶学的に独立で、両者とも一般位置に存在している。したがって、単位格子は  $\text{EDO-BTBT}(\text{OH})_2$  四分子を内包している。ドナー分子のカラム構造において、分子長軸のねじれた head-to-head 積層 (twisted) と分子長軸の揃った head-to-tail 積層 (reversed) によって分子は四量化し、 $\delta$  型配列を構築している (図 2)。このような分子配列の制御については、ドナー分子とアニオン間の水素結合とエチレンジオキシ基の空間的自由度が大きく寄与していると考えられる。すなわち、ヒドロキシ基を介する強力な  $\text{O-H}\cdots\text{O}$  水素結合が head-to-head 積層を促し、エチレンジオキシ基の立体効果によって  $\delta$  型特有のねじれた積層構造が構築され、さらに、カラム間方向の  $\text{O-H}\cdots\text{O}$  水素結合鎖およびエチレンジオキシ基を介する  $\text{C-H}\cdots\text{O}$  水素結合鎖 (図 2b) によって、シート状の伝導層が安定化されている。

四量化によって生じたカラム内の三種類の移動積分 ( $b1\sim3$ ) は、いずれも同等の値を示した。したがって、結晶構造の四量化は電子構造には反映されないと解釈できる。また、カラム間の斜め方向にも有意な相互作用を示し ( $p/b \approx 1/4$ )、先行研究の  $(\text{BTBT})_2\text{PF}_6$  (1/60) [3] および  $\beta\text{-}[\text{BTBT}(\text{OH})_2]_2\text{ClO}_4$  (1/7) [4] と比較して、より二次元性の強い電子構造が確認された。これに基づいて求めたバンド構造は、V 点に電子ポケット、Y 点に正孔ポケットをもつ半金属的な電子構造を示した。電気抵抗率の予備的な測定では、およそ  $1 \text{ S cm}^{-1}$  の室温伝導度と半導体的挙動が観測され、現在再評価を重ねている。以上のように、水素結合能と空間的自由度の付与により、BTBT 塩における新規な分子配列と電子構造を実現した。

【文献】 [1] K. Takimiya *et al.*, *Adv. Mater.* **2011**, 23, 4347. [2] a) J. Tsutsumi *et al.*, *J. Mater. Chem. C* **2015**, 3, 1976; b) T. Higashino *et al.*, *J. Mater. Chem. C* **2016**, 4, 5981. [3] a) T. Kadoya *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, 15, 17818; b) Y. Kiyota *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 3920. [4] a) 東野 他, 第 9 回分子科学討論会, **2015**, 2P035; b) 東野 他, 日本化学会第 96 回春季年会, **2016**, 2E4-47. [5] a) T. Isono *et al.*, *Nat. Commun.* **2013**, 4, 1344; b) A. Ueda *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 12184; c) J. Yoshida *et al.*, *Chem. Commun.* **2014**, 50, 15557. [6] H. Meng *et al.*, *Chem. Mater.* **2003**, 15, 1778.

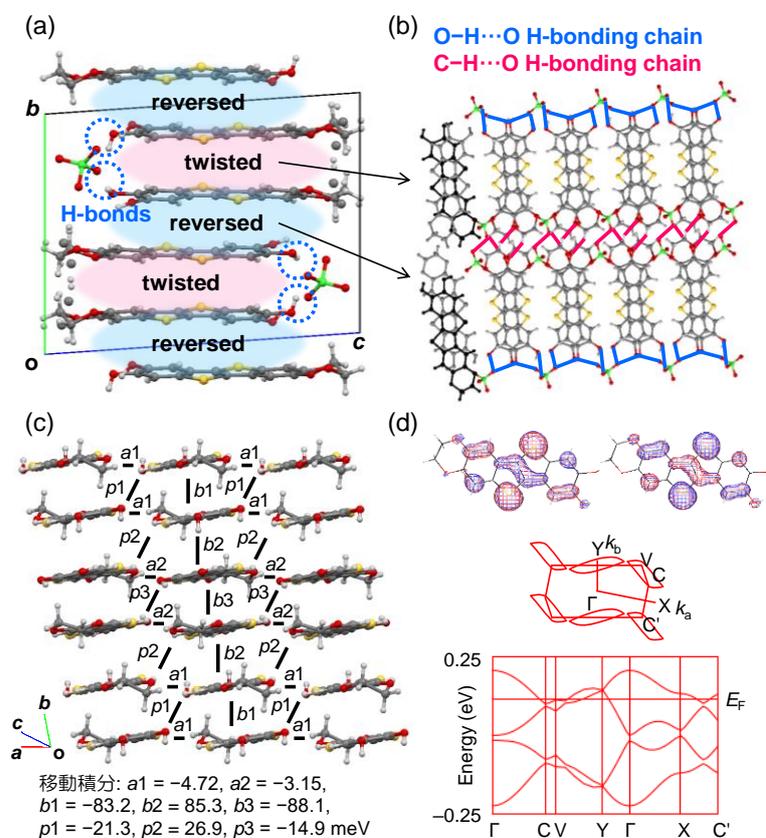


図 2.  $\delta\text{-}[\text{EDO-BTBT}(\text{OH})_2]_2\text{ClO}_4$  の結晶構造. (a)  $a$  軸投影図, (b)  $b$  軸投影図, (c) 分子長軸方向からの投影図と移動積分, (d) 各独立分子の HOMO 分布とバンド構造.