

アミノ基を有する BTBT 誘導体を用いた電荷移動錯体の構造と物性

兵庫県大院物質理

○隠岐 亮志, 眞埜 将太郎, 角屋 智史, 久保 和也, 山田 順一

Crystal structures and physical properties of charge-transfer salts based on BTBT derivatives with amino groups

○Ryoji Oki, Shotaro Mano, Tomofumi Kadoya, Kazuya Kubo, Jun-ichi Yamada

Department of Material Science, University of Hyogo, Japan

【 Abstract 】 We accomplished the synthesis of 2,7-diamino[1]benzothieno[3,2-b][1]benzothiophene (DABTBT) and found that it has enough donor ability to form charge-transfer salts. In this paper, we report the structural and physical properties of the ReO_4 and ClO_4 salts of DABTBT. The structures of these salts were found by X-ray analyses to be isostructural with each other, in which the asymmetrical units contain one and a half DABTBT molecules and one anion, and DABTBT molecules form a one-dimensional stack along the crystallographic b-axis. Temperature-dependent resistivity measurements revealed that these salts behave as semiconductors with activation energies ranging from 60 to 70 meV.

【序】 ベンゾチエノベンゾチオフェン (BTBT) 誘導体は優れたトランジスタ材料として知られる一方で[1]、電解酸化により $(\text{BTBT})_2\text{PF}_6$ という高伝導な伝導体を形成する[2]。また、有機熱電材料として高いパワーファクターを示すことも報告された[3]。しかし、これまで BTBT 骨格に基づいた金属的錯体は6例しかない[2-5]。これは、BTBT のドナー性の低さにより錯体形成しづらいことが要因として挙げられる。そのため、本研究では BTBT に電子供与基であるアミノ基を2つ導入した 2,7-Diamino[1]benzothieno[3,2-b][1]benzothiophene(DABTBT, Fig.1)を合成し、ドナー性を向上させた。これにより、複数の錯体形成に成功した。本発表では ReO_4 錯体、 ClO_4 錯体について、X線構造解析、四端子抵抗測定の結果を報告する。

【結果・考察】 CV法により、BTBT、2-amino-BTBT、DABTBT の酸化電位を測定した。BTBT、2-amino-BTBT、DABTBT における第一酸化電位の値はそれぞれ、5.8 eV, 5.1 eV, 4.6 eV であった (Fig.2)。アミノ基を2つ有する DABTBT の第一酸化電位がもっとも浅く、TTF に匹敵する高いドナー性を示唆している。

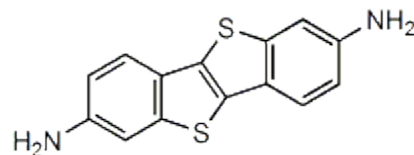


Fig.1. Molecular structure of DABTBT.

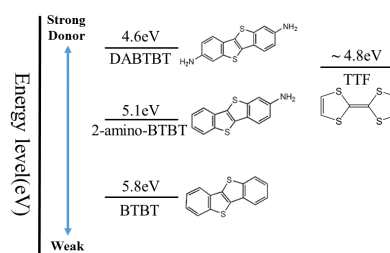


Fig.2. Oxidation potentials of BTBT derivatives and TTF.

ReO₄ 錯体、ClO₄ 錯体の電荷移動錯体は、クロロベンゼンを溶媒として電解法によって作成した。結晶構造と結晶学的データをそれぞれ Fig.3, Table1 に示す。ReO₄ 錯体、

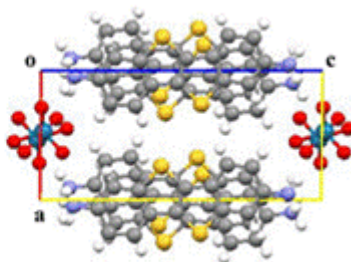
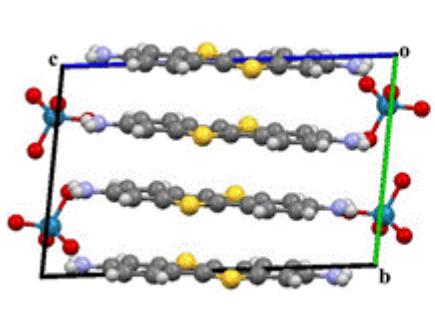
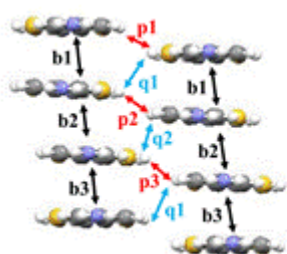


Fig.3. Crystal structures of (DABTBT)₃(ReO₄)₂

Table1. Crystal data

anion	ReO ₄	ClO ₄
Crystal system	triclinic	triclinic
Space group	P-1	P-1
a(Å)	7.3149(18)	7.1956(18)
b(Å)	10.144(2)	10.167(2)
c(Å)	15.172(5)	14.785(4)
α(°)	82.193(13)	81.055(16)
β(°)	88.063(13)	87.132(16)
γ(°)	71.524(11)	71.156(12)
Volume(Å ³)	1057.8(5)	1011.2(5)
Z	2	1
R _i	0.0634	0.1038
R _w	0.1886	0.2731
GoF	1.033	0.960



anion	ReO ₄	ClO ₄	(×10 ⁻³ eV)	ReO ₄	ClO ₄	(×10 ⁻³ eV)
b1	0.43	1.93	p2	0.093	0.114	
b2	-11.77	-11.75	p3	0.093	0.112	
b3	0.43	1.92	q1	-1.50	-1.84	
p1	0.039	0.0715	q2	-4.99	-5.24	

Fig.4. Overlap integrals of ReO₄ and ClO₄ salts.

ClO₄ 錯体どちらも同型構造である。b 軸にスタックしており、ドナー:アニオン比は 3 : 2 であった。また、重なり積分の計算結果は Fig.4 のようになり、部分的に強い二量化を有する。重なり積分から求めたバンド構造からフェルミ面は存在しなかったが、ReO₄ 錯体に関しては HOMO エネルギーレベル近傍にフェルミエネルギーが存在していた (Fig.5a)。ReO₄ 錯体 (単結晶)、ClO₄ 錯体 (ペレット) の 4 端子抵抗測定の結果はどちらも半導体的挙動であった (Fig.5a,b)。これは、バンド計算の結果と一致している。ドナー:アニオン比 3 : 2 であるにも関わらず、半導体的挙動であったことはスタック内の二量化によると考えられる。活性化エネルギーは、ReO₄ 錯体は 62 meV(290K(rt)-150K), 69 meV(150-120K) であり、ClO₄ 錯体は 62 meV(140-170K) であった。

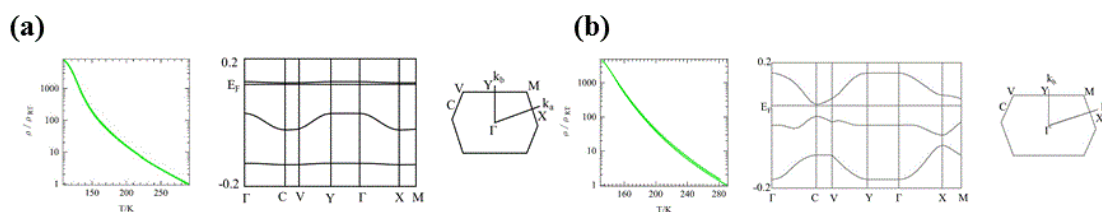


Fig.5. Temperature dependence of the resistivity and band structures for (a) ReO₄ and (b) ClO₄ salts.

【参考文献】

[1]T. Takiyama *et al. J. Am. Chem. Soc.* **128**, 1264(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.* **24**, 3895 (2014). [5]T. Higashino *et al. Chem. Commun.* **53**, 3426(2017).