

Structural analysis of 2,7-diphenyl[1]benzothieno[3,2-*b*][1]benzothiophene宮崎栄吾¹, 品村祥司¹, 尾坂格¹, 中尾朗子², 山岸正和³, 竹谷純³, 瀧宮和男^{1*}¹ 広島大学大学院工学研究院、〒739-8527 東広島市鏡山 1-4-1² 放射光科学研究施設、〒305-0801 つくば市大穂 1-1³ 大阪大学産業科学研究所、〒567-0047 茨木市美穂ヶ丘 8-1

1 はじめに

ヘテロアレン化合物は有機半導体として近年活発に研究されており、有機電界効果トランジスタ (OFET) 等の有機薄膜デバイスの活性層として注目されている。我々は新規ヘテロアレン化合物として 2,7-diphenyl[1]benzothieno[3,2-*b*][1]benzothiophene (DPh-BTBT) および 2,7-diphenylnaphtho[2,3-*b*:6,7-*b'*]dithiophene (DPh-NDT) を開発し、これら二種の化合物が OFET において $1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 以上の高移動度を示す材料であることを明らかにした (図 1) [1,2]。

DPh-BTBT, DPh-NDT の基本骨格である BTBT および NDT は、ベンゼン環とチオフェン環の縮合様式の異なる構造異性体の関係にあり、構造と半導体特性の相関関係に興味を持たれる。DPh-NDT はヘリングボーン様式の結晶構造を取ることを明らかにしたが、DPh-BTBT は微結晶しか得られず結晶構造は未解明であった。今回放射光を利用することにより DPh-BTBT の単結晶構造解析に成功した。

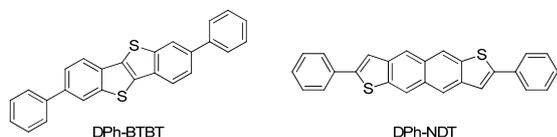


図 1: DPh-BTBT および DPh-NDT の化学構造

2 実験

試料の調製

DPh-BTBT は我々が報告している方法に従って合成した[1]。DPh-BTBT の単結晶は窒素雰囲気下、温度勾配昇華結晶化法により作製し、単結晶 X 線構造解析に用いた。

単結晶 X 線構造解析

測定にはリガク社製 DSC イメージングプレートシステムを用い、シリコンで単色化した放射光 ($\lambda = 1.000 \text{ \AA}$) を使用した。測定は 200 K で行った。初期構造は SHELXL-97 を用いた直接法により解析した[3]。水素原子を除く全ての原子に異方性温度因子を適用し、Texsan を用いて構造精密化を行った[4]。また、水素原子は計算により理想的な位置に配置した。

DPh-BTBT の結晶学的データ: $\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{S}_2$ (392.53), colorless plate, $0.10 \times 0.10 \times 0.01 \text{ mm}^3$, monoclinic, space group, $P2_1/c$ (#14), $a = 6.334(2)$, $b = 7.462(5)$, $c = 19.516(2) \text{ \AA}$, $\beta = 93.06(3)^\circ$, $V = 921.1(7) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $R = 0.0843$ for 1284 observed reflections ($I > 2\sigma(I)$) and 152 variable parameters, $wR_2 = 0.2377$ for all data.

3 結果および考察

単結晶 X 線構造解析により得られた DPh-BTBT の分子構造を図 2 に示す。フェニル基と BTBT 骨格との 2 面角は約 26° であり DPh-NDT における 2 面角 ($\sim 0^\circ$) より大きくなっていった。これは DPh-BTBT では縮環ベンゼンにフェニル基が結合しているため、*o* 位の水素原子との立体反発が生じたためと考えられる。DPh-BTBT の結晶構造は、DPh-NDT と同様のヘリングボーン様式であった (図 2)。

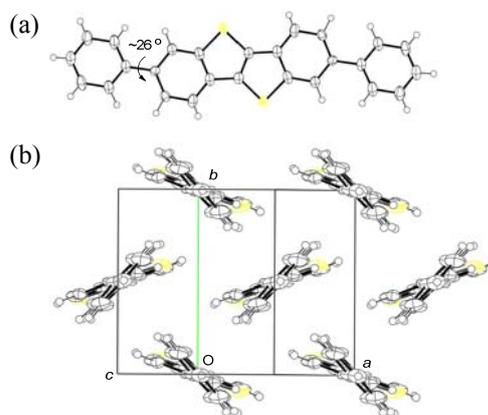


図 2: DPh-BTBT の分子構造 (a) ならびに結晶構造 (b)

OFET における高移動度と結晶構造の相関を明らかにするために、得られた結晶構造を基にして分子間の移動積分を計算した [2]。その結果、DPh-BTBT では DPh-NDT と同様に二次元性の強い分子間移動積分となっていることが分かった。本成果は、高性能 OFET 材料にはヘリングボーン様式の構造を持つだけでなく、高次のキャリア移動が可能な分子配向を取る事が重要である事を示唆する結果である。

参考文献

- [1] K. Takimiya, et al, J. Am. Chem. Soc. **128**, 12604 (2006).
- [2] S. Shinamura, et al, J. Am. Chem. Soc. **133**, 5035 (2011).
- [3] Sheldrick, G. M. SHELXL (SHELX97). Programs for the refinement of crystal structures. University of Goettingen: Germany, 1997.
- [4] teXsan: Single Crystal Structure Analysis Software, Version 1.19; Molecular Structure Corporation and Rigaku Corporation: 2000.

* ktakimi@hiroshima-u.ac.jp