

BTBT 骨格を配位子に導入した新規ヘテロレプティック銅(I)二核錯体の合成と同定

(兵庫県立大院理¹・甲南大理工²) ○池田 貴志¹・田原 圭志朗¹・角屋 智文²・小澤 芳樹¹・阿部 正明¹

Synthesis and Characterization of Heteroleptic Dinuclear Copper(I) Complexes Containing Benzothienobenzothiophene Moieties (¹*Graduate School of Material Science, University of Hyogo*, ²*Department of Chemistry, Konan University*) ○Takashi Ikeda¹, Keishiro Tahara¹, Tomofumi Kadoya², Yoshiki Ozawa¹, Masaaki Abe¹

We report the synthesis and structures of heteroleptic copper(I) complexes with [1]benzothieno[3,2-b][1]benzothiophene-pyridyl ligands (BTBT-py). Target complexes were obtained by ligand exchange reactions of $[\text{Cu}_2\text{I}_2(3\text{-picoline})_2(\text{triphenylphosphine})_2]$ with BTBT-py. Single-crystals X-ray structure analysis confirmed a dinuclear structure containing a Cu_2I_2 metal-halide core, two BTBT ligands, and two phosphine ligands. In the crystal, chloroform molecules were trapped in one-dimensional channels surrounded by ligand moieties.

Keyword : Benzothienobenzothiophene, Organic semiconductor, Dinuclear Copper(I) Complexes, Heteroleptic Complexes, Crystal structure

分子性有機半導体のベンゾチエノベンゾチオフェン(BTBT)は、高い正孔移動度と大気安定性を有しており、機能性金属錯体の配位子にも導入されている。現在まで、BTBT誘導体を配位子とした配位高分子¹⁾や金属錯体の自己組織化単分子膜²⁾が報告されている。本研究では、高い発光量子収率を示す銅(I)錯体に BTBT 誘導体を配位子として導入することで、発光特性と導電性を両立させた多重機能性錯体を開発することを目的とした。具体的には、トリフェニルホスフィン(tpp)と 2 位にピリジル基を有する BTBT 誘導体 BTBT-py を配位子として持つ新規菱形銅(I)二核錯体 **1**(図 1a)の合成を行った。

前駆体 $[\text{Cu}_2\text{I}_2(3\text{-picoline})_2(\text{tpp})_2]$ と BTBT-py の配位子交換反応により、目的のヘテロレプティック錯体 **1** を得た。ペレットの導電性は、 $7.6 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ であり、BTBT-3py と同じオーダーであった。単結晶 X 線構造解析で、 $\text{Cu} \cdots \text{Cu}$ 間距離は 2.690 Å であり(図 1b)、分子間での tpp と BTBT 部位のパッキングにより、類似の骨格構造を有する銅錯体の $\text{Cu} \cdots \text{Cu}$ 間距離 (2.871~3.292 Å)³⁾よりも短くなっていた。また *a* 軸方向に一次元チャンネルが見られ、錯体 1 分子に対しクロホルム 1 分子を包摂していた(図 1c)。今後、チャンネル内への溶媒の吸脱着に応答した電気伝導性の改変が期待できる。

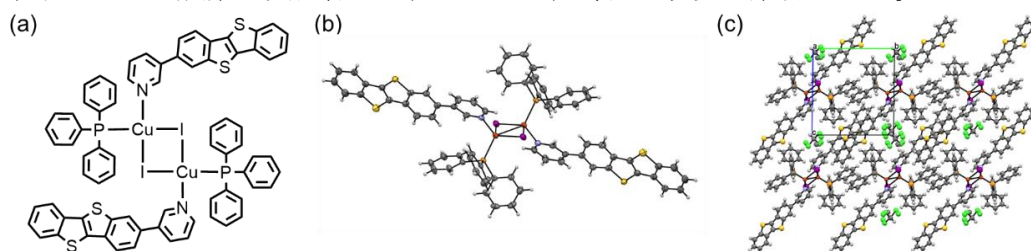


図 1. (a) 錯体 **1** の化学構造. (b) 錯体 **1** の結晶構造と (c) パッキング図.

1) S. Koyama, H. Iguchi *et al.*, *Chem. Lett.*, 2019, **48**, 756–759. 2) K. Tahara, Y. Ashihara, T. Ikeda, T. Kadoya, M. Abe *et al.*, *Inorg. Chem.*, 2020, **59**, 17945–17957. 3) K. Tsuge, Y. Chishina, H. Hashiguchi, Y. Sasaki, M. Kato, S. Ishizaka and N. Kitamura, *Coord. Chem. Rev.*, 2016, **306**, 636–651.