

混合配列エチレンジカルコゲノチオフェン 3 量体電荷移動塩のバンドフィリング変調に基づく高伝導化

(東大物性研) 佐藤駿, ○藤野智子, 小野塚洸太, 出倉駿, 森初果

Highly conducting charge transfer salts of ethylenedicarcogenothiophene trimer with a mixed sequence that induces the band filling modulation (*ISSP, The Univ. of Tokyo*)

Shun Sato, ○Tomoko Fujino, Kota Onozuka, Shun Dekura, Hatsumi Mori

Oligomer-based conductors have rich structure-determining factors that can systematically tune their electronic structures. We recently developed oligomer models of highly conducting polymer, doped poly(ethylenedioxythiophene) (PEDOT), i.e., $n\mathbf{O}$ ($n = 2, 3$)¹⁻³ in radical cation salt forms. Here, we introduced a trimer $\mathbf{OSO}$, in which oxygen atoms of the central unit were substituted with sulfur atoms and formed the charge-transfer salts with variable counter anions $\mathbf{OSO}\cdot\mathbf{X}$ single crystals (Figure 1). Their single-crystal structure analyses consistently identified one-dimensional packing structures where donors are π -dimerized in the columnar structures, like that of $3\mathbf{O}\cdot\text{PF}_6$.² Interestingly, the packing structure of the bromide salt allowed incorporation of excess amounts of the anion, deviating the band filling from the half-filled state and dramatically improving the room-temperature conductivity to several S cm^{-1} .

Keywords : Oligomer; Charge transfer complex; Molecular crystal; Electrical conductivity; Band filling

低分子と高分子の間に位置するオリゴマー型伝導体は、豊富な構造制御因子をもち、構造の設計によって伝導性を自在に制御しうる理想的な材料である。我々は、高伝導性ポリマーの代表例であるドーパ型 PEDOT の基礎構造 ($\mathbf{O}$) を活用した単分子量オリゴマー型伝導体 $n\mathbf{O}$ ($n = 2, 3$) を開発してきた¹⁻³。本研究では、 $3\mathbf{O}$ 塩²の中央ユニット内の酸素原子を硫黄原子に置換した新規 3 量体 $\mathbf{OSO}$ を合成し、これをドナーとした 4 種の電荷移動塩 ($\mathbf{OSO}\cdot\mathbf{A}$, 図 1) を構築した。これらの単結晶は、いずれも $3\mathbf{O}$ 塩と比べて優れた室温伝導度を示し、特にブロミド塩の示す室温伝導度は数 S cm^{-1} と著しく高かった。ブロミド塩では、ドナーに対して余剰なアニオンが単結晶中に取り込まれていることがエネルギー分散型 X 線分光法から示唆され、ドナー自体の構造変化に加えてバンドフィリングの変調効果が室温伝導度の劇的な向上を可能としたものと考えられる。

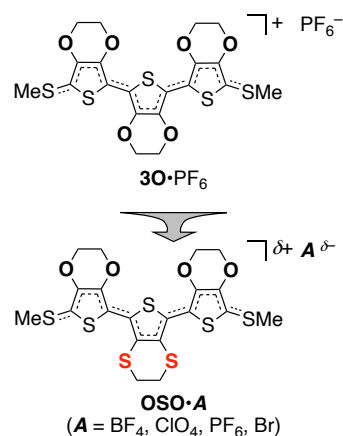


図 1. 新規混合配列型 3 量体の電荷移動塩の構造

1) Kameyama, R.; Fujino, T.*; Dekura, S.; Kawamura, M.; Ozaki, T.; Mori, H.* *Chem. Eur. J.* **2021**, 27, 6696–6700. Front Cover. 2) Kameyama, R.; Fujino, T.*; Dekura, S.; Mori, H.* *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2022**, 24, 9130–9134. 3) Kameyama, R.; Fujino, T.*; Dekura, S.; Imajo, S.; Miyamoto, T.; Okamoto, H.; Mori, H.* *J. Mater. Chem. C*, **2022**, 10, 7543–7551.