DMBI誘導体の電荷移動錯体の構造と伝導性

Structure and Conducting Properties of the Charge Transfer Complexes of DMBI Derivatives

東工大・物質理工学院

O鈴木 叶瑛, Yoo, Dongho, 清田 泰裕, 植草 友輝, 川本 正, 森 健彦
Tokyo Institute of Technology.

^oKanae Suzuki, Dongho Yoo, Yasuhiro Kiyota, Tadashi Kawamoto, and Takehiko Mori

【序】近年、1,3-ジメチル-2-フェニル-2,3-ジヒドロ-1H-ベンゾイミダゾール(DMBI)誘導体が、フラーレン、ナフタレンジイミドやポリマーへのnドーパントとして注目を集めている[1]。しかしながら結晶構造まで分かっている DMBI の電荷移動錯体の報告例は非常に少なく[2]、特にフェニル置換されたものに関してはほとんど研究されていない。本研究では DMBI 誘導体と 7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン(TCNQ)などとの電荷移動錯体を作製し、その結晶構造と伝導性について調べた。

【実験】以下の3種のDMBI誘導体(Fig.1)を合成し[3]、TCNQ、 F_2 TCNQ、 F_4 TCNQとの電荷移動錯体を作製した。アセトニトリル、クロロベンゼン、クロロホルムにドナー分子とアクセプター分子をそれぞれ溶解した後混合し、数日間室温で静置して溶媒を蒸発させることによって単結晶を得た。結晶はX線構造解析で結晶構造を明らかにした。さらに電気抵抗率の温度依存性を約200Kまで測定した。

Fig. 1 Molecular Structures of P-DMBI, N-DMBI and O-DMBI

【結果と考察】得られた結晶(P-DMBI) $_2$ (F $_2$ TCNQ) $_3$ 、(P-DMBI)(TCNQ)、(O-DMBI)(TCNQ) $_2$ は黒色 針状ないしは板状で 0.1~0.5 mm 程度の長さであった。室温での抵抗率はそれぞれ 135、6.3x10 6 、208 Ω cm であり、前 2 者 300 K~200 K の範囲での温度依存性のアレニウスプロットから求めた活性化エネルギーは 110、290 meV であった(Fig. 2(a))。(P-DMBI) $_2$ (F $_2$ TCNQ) $_3$ は 3 つめごとの TCNQ が直交するような変則的な分離積層型カラム構造をもち(Fig. 2(b))、(P-DMBI)(TCNQ)は DDAA 型交互積層型カラム構造(Fig. 2(c))、(O-DMBI)(TCNQ) $_2$ は 4 量化した分離積層型カラム構造をもっている。このように DMBI 錯体は組成、構造とも非常に多様性に富んでおり、結果的に伝導性にも大きな多様性が存在することが明らかとなった。

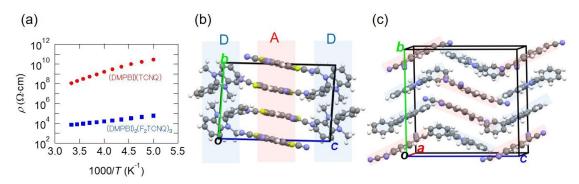


Fig. 2 (a)Resistivity of the DMBI complexes. (b) Crystal structures of (P-DMBI)₂(F₂TCNQ)₃, and (c) (P-DMBI)(TCNQ).

【参考文献】

- [1] (a) P. Wei et al. J. Am. Chem. Soc., 132, 8852 (2010); (b) J. Liu et al. Adv. Mater., 30, 1804290 (2018).
- [2] D. Chasseau et al. C. R. Acad. Sc. Paris, Sér. C., 274, 1434 (1972); 275, 1491 (1972); 276, 661 (1973); 276, 751 (1973).
- [3] X. Zhu et al. J. Am. Chem. Soc., 130, 2501 (2008).