

エチレンジカルコゲノチオフェン2量体をドナーとした 高伝導性交互積層型電荷移動錯体単結晶：合成と物性

(東大物性研¹・東大新領域²) ○藤野智子¹, 亀山亮平¹, 小野塚洸太¹, 松尾一輝¹, 出倉駿¹, 宮本辰也², 郭紫荊², 岡本博², 森初果¹

Highly conducting single crystals of mixed stack charge-transfer complexes based on ethylenedicarcogenothiophene dimers: synthesis and physical property (¹*ISSP, The Univ. of Tokyo*, ²*Dep. of Advanced Materials Science, The Univ. of Tokyo*) ○Tomoko Fujino,¹ Ryohei Kameyama,¹ Kota Onozuka,¹ Kazuki Matsuo,¹ Shun Dekura,¹ Tatsuya Miyamoto,² Guo Zijing,² Hiroshi Okamoto,² Hatsumi Mori¹

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 in radical cation salt forms. Here, we introduced the oxygen/sulfur atom-substituted analogs, $n\mathbf{S}$, and developed the charge-transfer complexes between the dimers ($2\mathbf{O}$ or $2\mathbf{S}$) and fluorinated tetracyanoquinodimethanes ($F_m\text{TCNQ}$) ($m = 2, 4$). Their single-crystal structure analyses revealed their donor-acceptor alternately stacked one-dimensional (1D) columnar structures, respectively. The close donor's HOMO and acceptor's LUMO and their orbital symmetry allowed highly donor-acceptor-hybridized frontier crystal orbitals in the mixed stacks. These mixed stacks exhibited high room temperature electrical conductivity (10^{-3} – 0.1 S cm^{-1}) compared to the previously reported single crystals of simply 1D-mixed-stacked analogs.

Keywords : Oligomer; Charge transfer complex; Molecular crystal; Electrical conductivity; Phase transition

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す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 の基礎構造を模倣し、エチレンジカルコゲノチオフェンを基礎単位とした単分子量オリゴマー型伝導体を開発してきた¹。本研究では、その2量体とテトラシアノキノジメタン類との電荷移動錯体(図1)を新規開発し、これらのドナーとアクセプターとの混成軌道に基づいた高伝導性(室温電気伝導度: 10^{-3} – 0.1 S cm^{-1})を見出した。

1) Kameyama, R.; Fujino, T.; Dekura, S.; Kawamura, M.; Ozaki, T.; Mori, H. *Chem. Eur. J.* **2021**, 27, 6696; Kameyama, R.; Fujino, T.; Dekura, S.; Mori, H. under review.

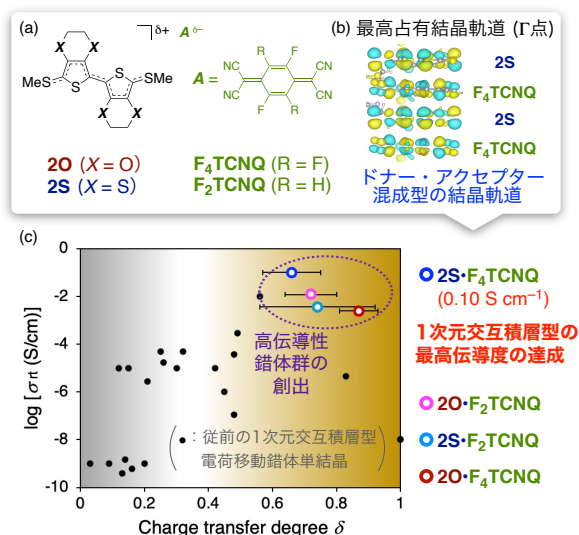


図1. 電荷移動錯体の構造と室温電気伝導度