

アルキレンジカルコゲノチオフェン4量体をドナーとした 高伝導性電荷移動塩単結晶：配列精密設計と合成、物性

(東大物性研) 小野塚 洸太・藤野 智子・亀山 亮平・出倉 駿・吉見 一慶・森 初果
Highly conducting charge transfer salt single crystal of alkylenedichalcogenothiophene tetramer: precise sequence designing, synthesis and physical property (*The Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo*) ○Kota Onozuka, Tomoko Fujino, Ryohei Kameyama, Shun Dekura, Kazuyoshi Yoshimi, Hatsumi Mori

Oligomer-based conductors have "sequences" as a unique structure-determining factor. We recently developed ethylenedioxythiophene oligomers in radical cation salts ($n\mathbf{O}^+\cdot\mathbf{X}$, $n = 2-3$, $\mathbf{X} = \text{BF}_4, \text{ClO}_4, \text{PF}_6$) with room temperature resistivity ρ_{rt} ($2.8 \times 10^2 - 4.3 \times 10^4 \Omega \text{ cm}$). Herein, we constructed a single-crystalline tetramer **4PS** with newly introduced monomer units (**S** and **P**). The single-crystal structure analysis showed a highly dimensional packing form where donors were π -stacked in a head-to-head manner. The ρ_{rt} ($0.028 \Omega \text{ cm}$) was much less than those of $n\mathbf{O}^+\cdot\mathbf{X}$, mainly due to the extended conjugation length and the high dimensionality.

Keywords : Charge-transfer salts; Oligothiophene; Molecular crystal; Electrical conductivity; Radical cation

有機電子デバイスの発展に伴い、その主要材料である有機伝導体の伝導性制御への要求が高まっている。現在汎用されている導電性高分子においては、合成時に生じる分子量分布のため、単結晶の作製が困難であり、固体中における詳細な構造情報を得ることが困難である。そのため、伝導性機構の解明、伝導性制御のための設計指針の確立が困難である。我々は最近、導電性高分子ドーパ型 PEDOT の単分子量オリゴマーモデル $n\mathbf{O}^+\cdot\mathbf{X}$ ($n = 2-3$, $\mathbf{X} : \text{BF}_4, \text{ClO}_4, \text{PF}_6$) (図 1a)¹を開発している。オリゴマー型伝導体は、単結晶構造解析を通じた詳細な構造情報を入手できるうえ、鎖長や配列などの豊富な構造制御因子によって電子状態の調節を可能とすることから伝導性制御に最適な材料といえる。これまでに、2量体から3量体への鎖長伸長（共役長拡張）効果として分子内クーロン反発の低減に起因すると考えられる伝導性の向上（**3O**・ PF_6 室温抵抗率： $1.0 \times 10^3 \Omega \text{ cm}$ ，**2O**・ PF_6 室温抵抗率： $4.3 \times 10^4 \Omega \text{ cm}$ ）が確認されている。本研究では、オリゴマー型材料の伝導性への配列による効果を明らかにすることを目的とし、単位構造と **S** および **P** (図 1b) を新規に導入した **4PS** (**P-S-S-P**, 図 1a) を設計・合成した。**4PS** の電解酸化によって得られた単結晶 **4PS**・ PF_6 ・acetone は、ドナー同士が head-to-head 型に π 積層したカラム構造をとり、カラム内に加えてカラム間での分子間軌道相互作用が確認された。室温での電気抵抗率は $0.028 \Omega \text{ cm}$ とこれまでのオリゴマー型伝導体と比べて大幅に低く(6桁)、室温以上では金属的挙動も確認された。配列設計によって、共役長拡張による U の軽減と次元性の獲得の両者を実現し、高伝導性を実現できたものと考えられる。

[1] R. Kameyama, T. Fujino, S. Dekura, M. Kawamura, T. Ozaki, H. Mori, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 6696.

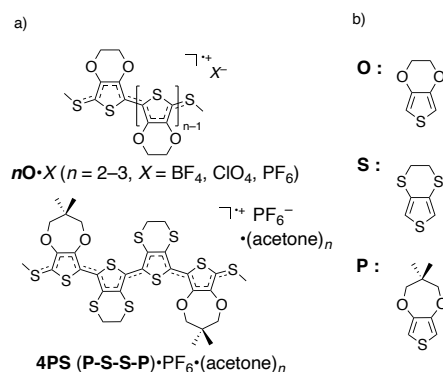


図 1. オリゴマーの配列構造 (a) とその基礎単位構造 (b)。