

## ジカチオンジラジカル状態で鎖状に会合するオリゴチオフェンの合成と機能開拓

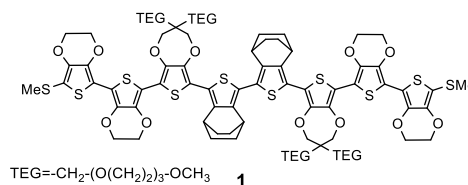
(都立大院理<sup>1)</sup> ○上妻 春草ロベルト<sup>1</sup>・杉浦 健一<sup>1</sup>・西長 亨<sup>1</sup>

Synthesis and Development of Oligothiophenes Showing Chain-like Association in Dication Diradical States (<sup>1</sup>*Graduate School of Science, Tokyo Metropolitan University*) ○Shunso Robert Kozuma,<sup>1</sup> Kenichi Sugiura,<sup>1</sup> Tohru Nishinaga<sup>1</sup>

Model studies of a representative conductive polymer of p-doped polythiophene have revealed the existence of  $\pi$ -dimers, in which radical cation species interact with each other in a face-to-face manner. So far, there have been few reports on the electrical conductivity of cationic oligothiophenes with controlled molecular orientation based on the  $\pi$ -dimer formation. In this study, we focused on this point and designed and synthesized oligothiophene **1**, in which the dicationic species bear diradical character by incorporating better electron-donating groups of EDOT and its analog ProDOT. The oligomer in the dication diradical state  $\mathbf{1}^{2(++)}$  is presumed to form conductive chain-like structure due to a slipped  $\pi$ -stacking. The synthesis of **1** was carried out through stepwise cross couplings of ProDOT with bicyclo[2.2.2]octenothiophene dimer, followed by the reaction with EDOT dimer. In the CV measurements, the formation of supramolecular polymer of  $\mathbf{1}^{2(++)}$  was observed in AN. XRD of drop-cast film of  $\mathbf{1}^{2(++)}$  revealed the presence of an ordered structure, and conductivity measurements of a thin film with a thickness of 100 nm showed a value of  $12 \text{ S cm}^{-1}$ .

**Keywords:** Oligothiophen; diradical;  $\pi$ -dimer; conductivity

代表的な導電性高分子であるポリチオフェンのドーブ状態のモデル研究から、ラジカルカチオン種が向かい合って相互作用した $\pi$ ダイマーの存在が明らかになっている<sup>1)</sup>。これまでのところ、 $\pi$ ダイマー形成により分子配向を制御したカチオン性オリゴチオフェンの導電性についての報告例は少ない。本研究ではこの点に着目し、より高い電子供与性を示す EDOT とその類縁体である ProDOT から成る混合オリゴマーを組み込み、ジカチオン種がジラジカル性を有し、鎖状に $\pi$ スタックして導電性を有すると推察されるオリゴチオフェン **1** の設計・合成を行った。



**1** の合成は、ビスクロ[2.2.2]オクテノチオフェンのダイマーに ProDOT および EDOT のダイマーを順次クロスカップリングさせて行った。アセトニトリル中の CV 測定の結果、ジカチオンジラジカルが相互作用した超分子ポリマーの形成が観測された。別途合成した  $\mathbf{1}^{2(++)}$  のキャスト膜の XRD から秩序構造の存在が示され、100 nm の膜厚をもつ薄膜の導電率を測ると、 $12 \text{ S cm}^{-1}$  の値を示した。

1) L. L. Miller *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5895.