

2023 年度年次報告書

物質探索空間の拡大による未来材料の創製

2022 年度採択研究代表者

藤野 智子

東京大学 物性研究所

助教

異種混合配列オリゴマーによる超高伝導性材料の創製

研究成果の概要

本研究では、低分子と高分子の間に位置するオリゴマー型の、良導性・塗布型の有機伝導体材料の実現を目標とする。これまで、オリゴマー型伝導体材料の構成単位として、現在最も汎用されている伝導性高分子であるドーブ型ポリエチレンジオキシチオフェンの基礎骨格であるエチレンジオキシチオフェン(EDOT)を用いてオリゴマー化を進めてきた。しかし検討を進めるなかで、拡張共役系オリゴマーは中性状態で溶解性と空気中での安定性が低く、四量体以上の長鎖の合成が困難であることが判明した。そこで今年度は、溶解性と安定性を確保するため、溶解性補助などの機能性単位構造を部分的に導入した異種混合配列を採用した。

具体的には、エチレンジチオチオフェン(S)とプロピレンジオキシチオフェン(P)を組み合わせた混合配列 **P-S-S-P** を設計した。この配列は中央に連続した **S** ユニットを持ち、共役系が分断されるため、高い溶解性と大気中での安定性を示した。この振れは酸化されると解消され、ハの字型に π 積層した擬一次元的な単結晶が得られた。驚いたことに、単結晶中にはドナー1分子に対して-1価のアニオンが1.2分子存在し、ドナーの価数が+1.2である、すなわちバンドフィリングがこれまでに類縁体で見られた半充填状態から逸脱していることが分かった。

π 共役系の拡張、電子構造の高次元化、およびフィリング変調の複合効果により、短鎖の100万倍の室温伝導度を示し、室温以上でEDOT系オリゴマーとして初めて金属的性質を実現した(業績1、JACS、プレスリリース)。領域研究者との議論により、拡張共役系オリゴマーは従来の低分子材料とは異なる個性として、無機材料に通ずる電子の非局在状態への潜在性(業績2)や、無機材料にはない分子内での電子密度グラデーションをもつことが示唆された。構造解析や光学特性評価など領域研究者との密接な共同研究を推進している。

【代表的な原著論文情報】

- 1) "Metallic State of a Mixed-sequence Oligomer Salt that Models Doped PEDOT Family," Onozuka, K.; **Fujino, T.***, Kameyama, R.; Dekura, S.; Yoshimi, K.; Nakamura, T.; Miyamoto, T.; Yamakawa, T.; Okamoto, H.; Sato, H.; Ozaki, T.; Mori, H.* *J. Am. Chem. Soc.*, **145**, 15152–15161 (2023).
- 2) "Single-crystalline oligomer-based conductors modeling the doped poly(3,4-ethylenedioxythiophene) family," **Fujino, T.***, Kameyama, R.; Onozuka, K.; Matsuo, K.; Dekura, S.; Yoshimi, K.; Mori, H.* *Faraday Discuss.*, **250**, 348–360 (2024).