

A2-07

ニッケル錯体塩によるアンバイポーラー型電荷輸送性薄膜の開発と水圏活用による展開

藤野智子（東大物性研）

d/π共役系分子は、中心金属と配位子との組み合わせによる多彩な電子構造を示す。こうした電子構造は、高秩序な配向状態における分子間相互作用や、水などの溶媒との水素結合形成に基づいて大幅に変化し¹⁾、電気伝導性、光学特性、磁性などの多彩な電子機能性を誘起する。d/π共役系分子のなかでも、化学的に安定で、安価な原料から合成できるニッケル錯体は、平面型構造に基づいた高度に広がった分子軌道をもち、小さな HOMO-LUMO ギャップや比較的高い LUMO 準位などの特異な電子構造を示す。さらにその平面型構造は有効な分子間相互作用を獲得しやすい密接なπ積層を可能とする。本研究では、アルコキシ基をもつ新規の平面型ニッケル錯体 **Ni(4OR)** (R = Me, Et, ⁿPr, 図 1) を開発し、その積層様式に基づいた多彩な電子機能性を見出した²⁾。

Ni(4OR)は、正孔と電子の双方を伝導するアンバイポーラー材料としての優れた電荷輸送性を示した。単結晶中での積層様式は、錯体の置換基上の炭素数のわずかな違いによって劇的な変化を見せた。**Ni(4OMe)**は1次元積層様式を示したのに対し、**Ni(4OEt)**と**Ni(4OPr)**はヘリングボーン様積層様式を示し、安定的な電荷輸送に有利な2次元電子構造を形成した。この電子構造に基づき、**Ni(4OEt)**と**Ni(4OPr)**の結晶性薄膜は、有機電界効果トランジスタデバイス内の半導体層として優れた電荷輸送性を発現し、従前の大気駆動型の単成分アンバイポーラー材料のなかで最高の移動度を示した。単成分アンバイポーラー材料は、次世代の有機エレクトロニクスデバイスの要の素材として高い注目を

集めながらも、移動度の乏しさがその発展の制約となっていたが、本材料はこうした制約を打破するための新素材・分子設計として期待できる。こうした電子特性の発現は、ニッケル錯体自体の示す特異な電子構造が、積層中での分子間相互作用に基づいて変化することで誘起されたことを第一原理計算により特定した。さらに、これらの錯体の合成前駆体である錯体アニオン塩の対アニオンを親水性構造に変換したところ、水圏において特異な薄膜構造や会合体が形成され、その光・伝導特性における顕著な変化が観測されている。なお本研究は、森初果教授・伊藤雅聡氏・張磊氏・尾崎泰助教授・河村光晶助教・原田慈久教授*・木内久雄助教・倉橋直也博士（東大）、東野寿樹博士（産総研）、横森創助教（立教大）、牧浦理恵准教授*・武野カノクワン博士（大阪市立大）、菱田真史助教*（筑波大）、原野幸治主幹研究員*（NIMS）らとの共同研究である（*本新学術領域内研究者）。

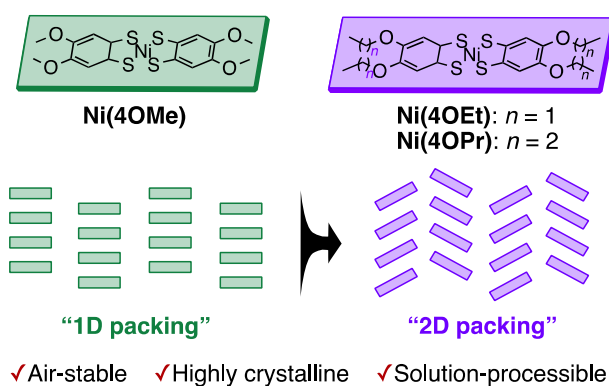


Figure 1. Structures and packing forms of **Ni(4OR)**

- 1) S. Yokomori, S. Dekura, T. Fujino, M. Kawamura, T. Ozaki, H. Mori, *J. Mat. Chem. C*, **2020**, 8, 14939.
- 2) 伊藤雅聡, 藤野智子, 横森 創, 張磊, 東野 寿樹, 牧浦 理恵, 武野カノクワン, 森初果, 日本化学会第 102 春季年会 (2022).

PROFILE

藤野智子（東京大学物性研究所 助教）

2007 年東京大学大学院 理学系研究科 化学専攻修士課程修了, 同専攻博士課程を中途退学し, 2007 年より東北大学 理学研究科 助教, 2016 年より東京大学 理学系研究科 化学専攻の助教を経て, 2019 年より現職. 高度に拡張した共役系分子に着目し, d/π共役系分子やπ共役系オリゴマー分子による新しい有機伝導体材料を開発している. 受賞歴は日本核化学会 第 1 回大塚賞, 資生堂第 9 回サイエンスグラント受賞など. 研究・健康・家族・育児のちょうどよいバランスを日々模索中.