

多孔性分子導体：電気化学的手法による直鎖配位高分子間の導電パス形成 Porous Molecular Conductor: Electrochemical Fabrication of Through-Space Conduction Pathways among Linear Coordination Polymers

Liyuan QU¹, 井口弘章^{1,*}, 高石慎也¹, 吉田健文¹, 山下正廣^{1,2}

¹ 東北大学大学院理学研究科化学専攻

〒980-8578 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 6-3

³School of Materials Science and Engineering, Nankai University, Tianjin 300350, China
Liyuan QU¹, Hiroaki IGUCHI^{1,*}, Shinya TAKAISHI¹, Takefumi YOSHIDA and Masahiro
YAMASHITA^{1,2}

¹ Department of Chemistry, Graduate School of Science, Tohoku University, 6-3 Aramaki Aza-Aoba,
Aoba-ku, Sendai 980-8578, Japan

³School of Materials Science and Engineering, Nankai University, Tianjin 300350, China

1 はじめに

多孔性配位高分子 (MOF/PCP) は、分子サイズの規則的なナノ細孔を有する新しい多孔性物質として、近年盛んに研究が行われている。MOF は一般に絶縁体であるが、伝導性を付与することができれば、機能性電極等への展開も可能となる。ほとんどの伝導性 MOF は、金属イオンと配位子間の共有結合性を高めた through-bond 伝導が起こるが、結晶性が低く、分子設計に限界があった。

そこで我々は、多様な電子状態を持つ分子性導体の概念を MOF と融合させ、MOF 骨格中の配位子の π 平面が積層して分子性導体部位となることで伝導性を発現させることを着想した。このような両者の長を有する新しい物質群を多孔性分子導体 (PMC) と名付け、その合成を試みた。

2 実験

N,N'-bis-(4-pyridyl)naphthalenediimide (NDI-py) を配位子として Cd^{2+} イオン存在下で電解還元することで、黒色針状結晶 $[\text{Cd}(\text{NDI-py})(\text{OH}_2)_4](\text{NO}_3)_{1.3\pm 0.1} \cdot n\text{DMA}$ (PMC-1) を得ることに成功した。この単結晶 X 線構造解析を行い、種々の測定を行った。

3 結果および考察

PMC-1 は Cd^{2+} イオン間を NDI-py が架橋してできた直線型配位高分子 (Fig. 1a) が基本骨格となっており、 60° ずつ配向の異なる三つの配位高分子がそれぞれ NDI 骨格部位で積層することで多孔性骨格を形成していた (Fig. 1b,c,d)。吸収スペクトル及び ESR スペクトルから NDI ラジカルの存在が明らかとなり、元素分析等から PMC-1 の NDI 骨格部位の形式電荷は -0.7 ± 0.1 と見積もられた。単結晶の電気伝導率は半導体的挙動を示し、300 K で $(1.0-3.3) \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 程度であった。PMC-1 を不活性雰囲気下で 210°C に加熱した PMC-1h、及びクロロホルム溶媒

中に浸漬させた PMC-1s では、ナノ細孔中の結晶溶媒の脱離が起こり、粉末 X 線回折測定からこの 2 つが等構造であることが明らかとなった。ペレットでの溶媒脱離前後の電気伝導率を比較すると、PMC-1 が $(1.5-7.6) \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ であるのに対し、PMC-1h では $(1.2-3.7) \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ へとおよそ 10000 倍も増大した。

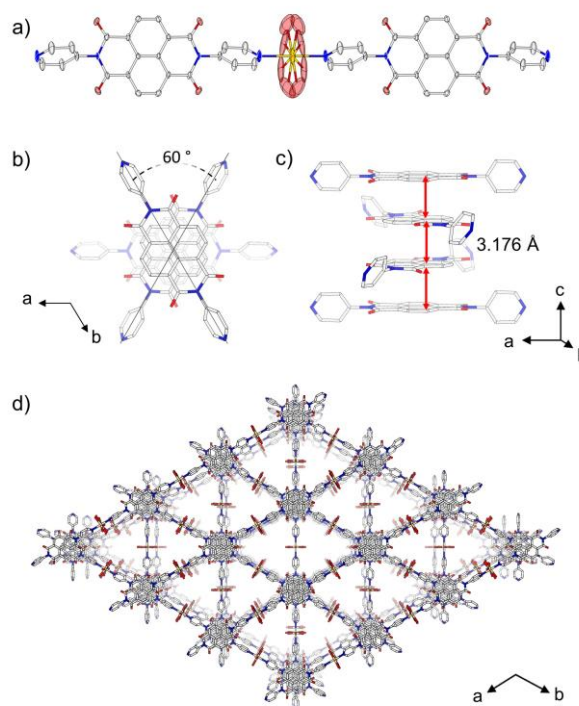


Fig.1: PMC-1 の結晶構造
(a) 一次元配位高分子、(b,c) 配位子の積層様式、
(d) 全体の結晶構造とナノ細孔

この脱離反応は多結晶化を伴うため、正確な構造解析は困難であったが、EXAFS測定によって、脱離前後で Cd^{2+} イオン周りの配位環境は変化していないことが明らかとなった (Fig. 2)。この結果と粉末 X 線回折測定から、脱溶媒によって **PMC-1** の構造が、一次元的な積層構造から二次元的な積層様式へと大きく変化したことが示唆された。

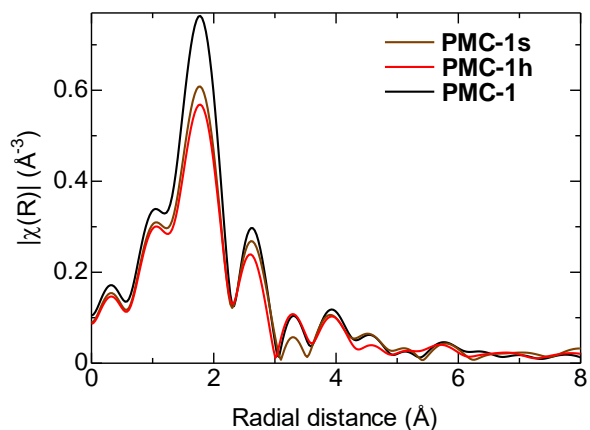


Fig.2: **PMC-1** の溶媒脱離前後における EXAFS スペクトル

参考文献

- [1] L. Qu, H. Iguchi, S. Takaishi, F. Habib, C. F. Leong, D. M. D'Alessandro, T. Yoshida, H. Abe, E. Nishibori, M. Yamashita, *J. Am. Chem. Soc.* **141**, 6802 (2019).

* h-iguchi@tohoku.ac.jp