

柔軟性配位高分子の化学還元による伝導性の発現 Emergence of electrical conductivity in a flexible coordination polymer by using chemical reduction

福健太郎,¹ 宮田百香,¹ 高石慎也,¹ 吉田健文,^{1,2} 山下正廣,^{1,2,3} 大津博義,⁴ 河野正規,⁴ 井口弘章^{1*}

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

² 東北大学材料科学高等研究所, 〒980-8577 宮城県仙台市青葉区片平 2-1-1

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

⁴ 東京工業大学大学院理学院化学系, 〒152-8550 東京都目黒区大岡山 2-12-1

Kentaro Fuku,¹ Momoka Miyata,¹ Shinya Takaishi,¹ Takefumi Yoshida,^{1,2} Masahiro Yamashita^{1,2,3}
Hiroyoshi Ohtsu,⁴ Masaki Kawano,⁴ and Hiroaki Iguchi^{1*}

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

² Advanced Institute for Materials Research, Tohoku University, 2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai 980-8577, Japan 1-1 Oho, Tsukuba, 305-0801, Japan

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

⁴ Department of Chemistry, School of Science, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1 Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8550, Japan

1 はじめに

伝導性配位高分子は、その構造や物性、応用可能性といった観点から、固体化学において非常に注目されている物質群である。これまでの伝導性配位高分子の研究は、キャパシタや電極、センサーなどへの応用のため多孔性を有する配位高分子について広く行われており、そのほとんどが結合を通じた伝導パスを有するもの(through-bond type)だった。これに対し、結合を介さない伝導パスを有する伝導性配位高分子(through-space type)は、伝導パスとなる π -stack構造が配位構造と競合してしまうためにほとんど報告されていなかった。本研究では、柔軟性を有する配位子を用いることでこの競合を回避し、結晶中に π -stack構造を構築した。さらに、合成した結晶の化学還元を行い、キャリアをドーピングすることで伝導性を発現させることを目指した。

2 実験

配位子 *N,N*-bis(2-(pyridine-4-yl)ethyl)-1,4,5,8-naphthalenediimide (NDI-enpy, 図 1) のクロロホルム溶液と $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ の DMF 溶液を直管中で拡散させることにより $[\text{Cu}(\text{NDI-enpy})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 2\text{CHCl}_3$ (**1**) を合成し、結晶構造解析を行った。また、ヒドラジンを用いて還元的ドーピングを行うことで $[\text{Cu}(\text{NDI-enpy})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**2**) を合成し、価数の決定や電気伝導度測定を行った。

3 結果および考察

1 はずれた π -stack 構造を有する一次元鎖構造の配位高分子であり、孤立した空孔にクロロホルム分子

を有していた(図 1a)。この結晶は高い熱安定性とクロロホルム分子の可逆な吸脱着特性を示した。

XANES 測定により、**1** では+2 価であった Cu が、還元後の **2** では+1 価へと変化していることが明らかとなった(図 1b)。組成式との比較及び紫外可視吸収スペクトルにより、NDI-enpy が還元され、その平均価数は-0.5 であることが明らかとなった。さらに、直流電気伝導度測定の結果、**1** は絶縁体であったが、化学還元によりキャリアがドーピングされた **2** は室温で $10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ 程度の伝導性を有する半導体であることが明らかとなった。

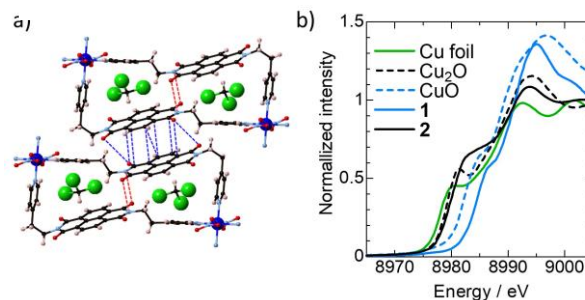


図 1 : (a) **1** の結晶構造、(b) **1** および **2** の XANES スペクトルと Cu(0), Cu(I), Cu(II) 物質との比較

参考文献

[1] K. Fuku *et al.*, *Chem. Commun.*, in press.
DOI: 10.1039/d0cc03062g

* h-iguchi@tohoku.ac.jp