

化学還元法を用いた大気下安定な多孔性分子導体の合成

Preliminary chemical reduction for synthesizing a stable porous molecular conductor

小山翔平¹, 田邊辰平¹, 高石慎也¹, 山下正廣^{1,2}, 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 School of Materials Science and Engineering, Nankai University, Tianjin 300350, China
Shohei Koyama,¹ Tappei Tanabe,¹ Shinya Takaishi,¹ Masahiro Yamashita,^{1,2} 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

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

1 はじめに

多孔質分子性導体 (PMC) は、有機金属錯体 (MOF) と分子性導体の両方の特徴を併せ持つ、新しい導電性材料である。電子伝導性を有する MOF は、そのエレクトロニクスへの応用の可能性から、この 10 年間で盛んに研究されてきたが、一般的には、フレームワークに沿って電子を非局在化させることを目的とした「through-bond approach」を用いて作製される。一方、PMC の設計では、有機配位子間の電荷輸送経路 (例: π スタッキング) を組み込む「through-space approach」を採用している。このアプローチは、使用可能なリガンドの種類が多く、単結晶が入手できるという利点がある。しかし、伝導経路に十分な量の伝導キャリアを持つ MOF はわずかしかない。ここでは、配位子をコバルトセンによって還元してから配位ネットワークを形成するという、PMC の新しい合成法を紹介する。我々の知る限り、同様の方法でラジカル MOF を合成した例は一度しかないが、その導電性については報告されていない。

2 実験

配位子 N,N'-bis(pyridyl)-1,4,5,8-naphthalenediimide (NDI-py) とコバルトセンを加えた Dimethylacetamide (DMA) 溶液と Bis(acetylacetonato)Cobalt(II) 錯体 (Co(acac)₂) を溶かした DMA 溶液をゆっくりと拡散させることで、NDI-py が還元された状態で Co(acac)₂ と配位高分子を形成し、図 1 の構造を合成した。分光測定や電気伝導度測定により配位高分子中の NDI-py の電子状態の解明を行い、さらに分光測定の経時変化を追うことでこの配位高分子の安定性について実験をした。

3 結果および考察

合成された配位高分子は、還元された NDI-py が Co(acac)₂ に配位した一次元配位高分子が NDI-py の部分で積層した構造であることが確かめられた。分光測定からは NDI-py が構造中で部分還元されてい

ることが示唆され、コバルトセンによる化学還元法が有効であることが示された。また、分光スペクトルは大気下においても経時変化せず、酸素による不安定下の影響が少ないことが確かめられた。

電気伝導度は室温において $10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ 程度の半導体挙動を示しており、部分還元された NDI-py 間の電子移動によるものと考えられる。

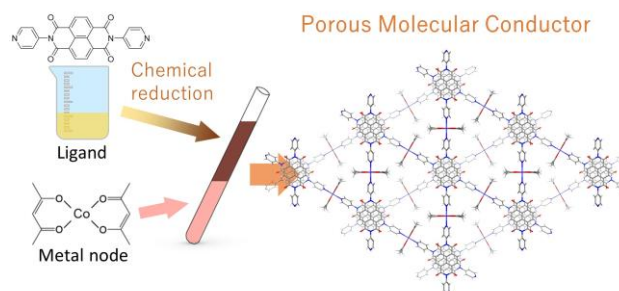


図 1 : 合成した配位高分子の構造

4 まとめ

この方法では、さまざまなカウンターカチオンや金属錯体を用いて PMC を作製できるため、カチオンのサイズや配位子の大きさを変えることで、PMC の電子物性、熱安定性、多孔性を調整することができる。また、中性金属ノードを用いることで、さらなる物理的特性を導入することができ、導電性ソフトクリスタルや機能性フレームワーク材料の研究を進めることができる。このような事前に有機配位子を酸化還元してから骨格を構築する手法は、今後の導電性フレームワーク合成の有力な手法として世界的に広がっていくものと期待される。

参考文献

[1] S. Koyama *et al.*, *Chem. Commun.*, 2020, 56, 13109–13112.

* h-iguchi@tohoku.ac.jp