

長鎖アルキル基を導入した含硫黄二次元鉛半導体配位高分子の合成と相転移挙動の評価

(関西学院大理¹・阪大院工²) ○高村 駿也¹・秋吉 亮平¹・佐伯 昭紀²・田中 大輔¹
 Synthesis and Phase Transition of Two-Dimensional Lead(II) Coordination Polymers with Long Alkyl Chain (¹Kwansei Gakuin University, ²Osaka University) ○Shunya Takamura,¹ Ryohei Akiyoshi,¹ Saeki Akiknori,² Daisuke Tanaka²

Semiconductive materials based on pure inorganic materials are well known to exhibit highly charge mobility. However, typical inorganic materials featured rigid and brittle structures, thus restricting application range and process. In this study, we aimed to fabricate semiconductive materials with both high charge mobility and flexible structure by synthesizing sulfur-coordinated coordination polymers (S-CPs) with inorganic $(-M-S-)_n$ structures and long alkyl chain substituents. Specifically, we synthesized two-dimensional lead(II) S-CPs with a formula of $[Pb(SPhOC_n)_2]$ ($HSPHOC_n$ = alkoxybenzenethiol), and evaluated their semiconductive properties and phase transition behavior.

Keywords : Coordination Polymer; Lead; Semiconductive Property ; Phase Transition

無機半導体は優れたキャリア移動特性を示す反面、硬くて脆い構造のため応用範囲が制約されている。一方、当研究室では、含硫黄配位子を用いて金属-硫黄無機構造を構築することで、無機半導体のようにバンド伝導を示す半導体配位高分子の合成に成功している。本研究では、長鎖アルキル基を導入した含硫黄配位子を用いて、金属-硫黄無機構造を組み上げることで、バンド伝導に基づく高いキャリア移動特性と長鎖アルキル基に由来する構造柔軟性の両方を兼ね備えた半導体配位高分子の合成を目指した。具体的には、鉛二価イオンと修飾性に優れるベンゼンチオール誘導体から成る半導体配位高分子を合成し、半導体特性ならびに相転移挙動を評価した。

硝酸鉛および *p*-ブトキシベンゼンチオール (*p*-HSPHOC₄H₉) を水/DMF 混合溶媒中で 80℃、48 時間加熱することで、 $[Pb(p-SPhOC_4H_9)_2]$ の組成を有する二次元配位高分子 **KGF-34(C4)** を合成した。単結晶 X 線回折測定の結果、**KGF-34(C4)** は $[PbS_6]$ の六配位八面体型構造を取っており、それらが陵共有により連結されることで二次元レイヤー構造を形成していた (図 1)。更に、示差走査熱量測定および偏光顕微鏡観察により、**KGF-34(C4)** は 114℃ で結晶-結晶相転移を示すことがわかった。また、時間分解マイクロ波伝導測定の結果、**KGF-34(C4)** は $\phi\Sigma\mu_{\max} = 2.4 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (ϕ : 電荷キャリアの生成量子収率, $\Sigma\mu_{\max}$: 正孔と電子の移動度の和) を示し、優れた光伝導特性を有することがわかった。発表当日は、異なる鎖長を有する化合物についても発表する。

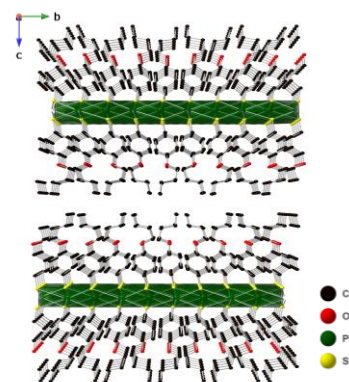


図 1. **KGF-34(C4)** の結晶構造