

一次元銅一価半導体配位高分子の合成とガラス特性

(¹関西学院大・²阪大院工) ○北野 奏葉¹・秋吉 亮平¹・佐伯 昭紀²・吉川 浩史¹・田中 大輔¹

Synthesis and Glassy Properties of One-Dimensional Copper(I) Semiconductive Coordination Polymers (Kwansei Gakuin University, Osaka University) ○ Kanaha Kitano,¹ Ryohei Akiyoshi,¹ Akinori Saeiki,² Hirofumi Yoshikawa,¹ Daisuke Tanaka¹

Recently, coordination polymer glasses with amorphous structures have attracted much attention. However, most of them have been studied mainly for their proton conductivity, luminescence, and adsorption properties, and the coordination polymer glasses that exhibit semiconductive and conductive properties are extremely limited. In this study, we aimed to fabricate glassy materials based on sulfur-coordinated coordination polymers which are expected to exhibit excellent semiconductive properties.

Keywords : Glass; Coordination Polymer; Semiconductive Property; Copper

近年、非晶質な構造を有する配位高分子ガラスが、成形加工性の向上やドーブによる機能調整などの利点から注目を集めている。しかし、その多くはプロトン伝導性や発光特性、吸着特性を中心に研究が行われており、半導体特性や電気伝導性を示す配位高分子ガラスは極めて限定的である。本研究では、硫黄を配位元素とする含硫黄配位高分子(S-CPs)¹⁾に着目し、半導体特性を示す配位高分子ガラスの合成を目指した。特に、銅一価イオンと 1-メチルイミダゾール-2-チオール (mimt) から成る一次元配位高分子を合成し、ガラス特性および半導体特性の評価を行った。

ヨウ化銅および mimt のアセトニトリル溶液を混合し、濃縮することで[CuI(mimt)]の組成を有する一次元配位高分子 (KGF-28')を合成した。単結晶 X 線回折測定の結果、KGF-28'は $(-\text{Cu}-\text{S}-\text{Cu}-\text{I}-)_n$ 鎖を有する一次元構造を形成していることが分かった(図 1a)。続いて、示差走査熱量測定および温度可変粉末 X 線回折測定、偏光顕微鏡観察を用いてガラス特性を評価した。その結果、KGF-28'は昇温するに従って 180°Cで融解し、その後冷却すると 50°Cでガラス転移を示した。再び加熱すると 115°Cで結晶化することが明らかになった(図 1b)。また、時間分解マイクロ波伝導測定から、KGF-28'ガラスは光伝導性を示し、半導体特性を有する配位高分子ガラスの合成に成功した。

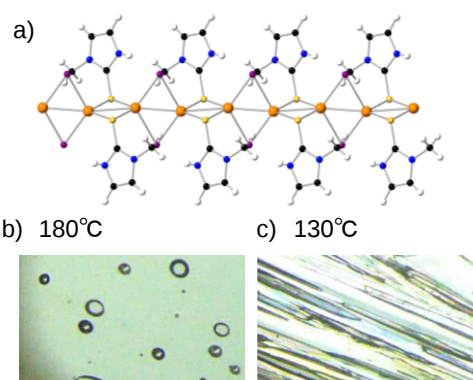


図 1. (a) KGF-28'の単結晶構造、(b) 180°C (融解後)、(c) 130°C (結晶化後)の顕微鏡画像

1) Y. Kamakura, D. Tanaka, *Chem. Lett.* **2021**, 50, 523.