

アニオン架橋型三次元配位高分子骨格を有する多孔性分子導体の系統的合成と物性評価

(名大院工) ○白木 風渡・薄葉 純一・Jenny Pirillo・Liyuan Qu・日下 心平・土方 優・井口 弘章・松田 亮太郎

Systematic Syntheses and Physical Properties of Porous Molecular Conductors with Anion-Bridged Three-Dimensional Coordination Framework (*Graduate School of Engineering, Nagoya University*) ○Kazato Shiraki, Junichi Usuba, Jenny Pirillo, Liyuan Qu, Shinpei Kusaka, Yuh Hijikata, Hiroaki Iguchi, Ryotaro Matsuda

Porous Molecular Conductors (PMCs), which have the features of Metal-organic frameworks (MOFs) and molecular conductors composed of the stacked array of π -conjugated planar linkers hold promise for applications such as electrode catalysts and gas sensors, owing to their high crystallinity, porosity, and conductivity. In the previous work, we synthesized $[\text{CdCl}(\text{NDI-trz})]\text{Cl}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ from CdCl_2 and a naphthalenediimide (NDI) derivative with triazole groups as coordination sites (NDI-trz). In this study, I synthesized isostructural PMCs with four different metal sources (Zn, Fe, Mn, Cu) in addition to Cd. Measurements of electrical conductivity revealed a wide range of values, from 5.7×10^{-5} to 1.3×10^{-3} S/cm. This variation is thought to arise from differences in π -stacking distances and the charge of the NDI. Single-crystal structural analysis clarified variations in π -stacking distances, and through extensive measurements to determine the charge of NDI, we herein discuss the factors responsible for differences in electrical conductivity.

Keywords : Metal-Organic Frameworks, Molecular conductors, Electrical conductivity

金属イオンと有機配位子の自己集合で形成される MOF と π 共役平面型分子が分子間力で集積した分子性導体の両方の特徴を併せ持つ多孔性分子導体 (PMC)、その高い結晶性と導電性から電極触媒やガスセンサーなどへの応用が期待されている。これまでに我々は、トリアゾイル基を配位部位に有するナフタレンジイミド (NDI) 誘導体 (NDI-trz) と CdCl_2 から $[\text{CdCl}(\text{NDI-trz})]\text{Cl}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ を合成し、 Cd^{2+} イオンと Cl^- イオンからなる鎖状骨格が NDI-trz で架橋された三次元配位高分子骨格を有することを報告した。本研究では、この PMC に注目し、さまざまな金属塩を用いて同型構造を持つ PMC を合成し、その構造や電気伝導率の違いについて検討した。実際に、Cd の他に 4 種類の金属 (Zn, Fe, Mn, Cu) について、同型骨格を有する PMC の合成に成功した。また、電気伝導度を測定したところ、これらの導電率は $5.7 \times 10^{-5} \sim 1.3 \times 10^{-3}$ S/cm の範囲で大きく変化していた。この変化は π 積層距離および NDI 部位の電荷の違いによるものと考えられる。単結晶構造解析により π 積層距離に違いがあることが明らかになった。さらに、各種測定を通じて電荷を推定し、電気伝導率の違いが生じる要因について考察した。