

## ナフタレンジイミド含有配位高分子の合成と 化学還元による伝導性の発現

<sup>1</sup>東北大理, <sup>2</sup>東北大院理, <sup>3</sup>東北大学材料科学高等研究所

○福 健太郎<sup>1</sup>, 宮田 百香<sup>2</sup>, 井口 弘章<sup>2</sup>, 高石 慎也<sup>2</sup>, 山下 正廣<sup>2,3</sup>

### Synthesis of naphthalenediimide-based coordination polymers and manifestation of conductivity by chemical reduction

○Kentaro Fuku<sup>1</sup>, Momoka Miyata<sup>2</sup>, Iguchi Hiroaki<sup>2</sup>, Shinya Takaishi<sup>2</sup>, Masahiro Yamashita<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup> Department of Chemistry, Tohoku University, Japan

<sup>2</sup> Department of Chemistry, Graduate School of Science, Tohoku University, Japan

<sup>3</sup> Advanced Institute for Materials Research, Tohoku University, Japan

#### 【Abstract】

Molecular conductors are one of the fields studied well because of their interesting property. In molecular conductors, structure and electronic state is closely related, so various properties can be appeared by external stimuli. However, the problem is the difficulty of doping to manifest electric conductivity in bulky scale and arbitrary ratio. We tried to solve the problem by introducing  $\pi$ -stacked column in porous coordination polymer (PCP). In this research, we focused on the chemical reduction after the synthesis of PCP. We synthesized the naphthalenediimide(NDI)-based ligand N,N'-bis(2-(pyridine-4-yl)ethyl)-1,4,5,8-naphthalenediimide(NDI-epy, Figure.1), and the PCP [Cu(NDI-epy)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]·2CHCl<sub>3</sub> (**1 Cu**) (Figure.2). (**1 Cu**) is an insulator, but after reduction by hydrazine (**2 Cu**) (Figure.3), it shows semiconducting behavior (Figure.4). According to these results, it is possible to reduce the whole crystal after the synthesis of PCP and the doping by reduction using hydrazine improve electric conductivity.

【序】分子性導体に代表される低次元系物質は、構造と電子状態が密接に関連しており、外場により様々な物性を発現させることができる非常に興味深い物質である。分子性導体では、分子間の電荷移動または少量の不純物による化学ドーピングにより通常絶縁体であるはずの有機物に伝導電子または正孔が導入され、伝導体となる。しかし、元素置換が容易な無機材料とは異なり、バルクの分子性導体に任意の量の化学ドーピングを行うことは極めて困難であった。これを可能にする方法として、分子性導体に細孔を導入し、ドーパントを出し入れする方法が考えられる。これまでに当研究室では、細孔を有し、かつ分子設計が容易な多孔性配位高分子 (PCP) を分子性導体と組み合わせた多孔性分子導体 (PMC) という物質について研究を行ってきた。本研究では、広い  $\pi$  共役系を有する配位子の  $\pi$ -stack カラム構造を導入した中性 PCP を合成し、PCP の合成後に化学還元を行うことで伝導性を発現させることに焦点をあてた。用いる配位子の骨格として、分子修飾が容易でありかつ  $\pi$  共役系が広く酸化還元活性な骨格である naphthalenediimide (NDI, Figure.1) を用いた。

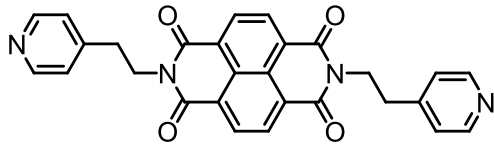


Figure.1 Structural formula of NDI-ency

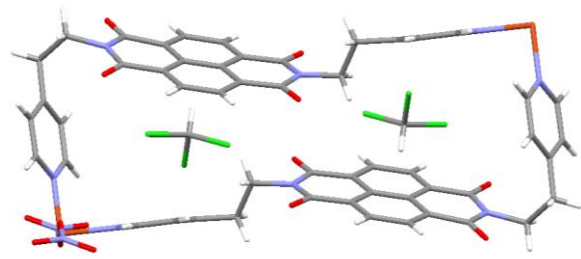


Figure.2 [Cu(NDI-ency)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]·2CHCl<sub>3</sub> (**1 Cu**) dimer unit

【実験・結果】配位子*N,N'*-bis(2-(pyridine-4-yl)ethyl)-1,4,5,8-naphthalenediimide (NDI-ency, 図1) のクロロホルム溶液とCu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>のDMF溶液を直管中で拡散させることにより [Cu(NDI-ency)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]·2CHCl<sub>3</sub> (**(1 Cu)**, Figure.2) の結晶を得た。この結晶はずれた  $\pi$ -stack構造を有する一次元鎖構造を持った新規の配位高分子であり、直方体ユニット内部にクロロホルム分子が取り込まれた空間を有していた。また、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。この結晶はヒドラジンと反応させることで**(2 Cu)** (Figure.3)へと変化し、紫外可視吸光スペクトル及びESRスペクトルから**(2 Cu)**はCuおよびNDI-encyが還元されてラジカルが生成していることが明らかとなった。また、直流電気伝導度測定により**(1 Cu)** が絶縁体であり、**(2 Cu)**が室温で $10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ の半導体であることが明らかとなった(Figure.4)。これらの結果から、ヒドラジンにより結晶全体の還元が可能であること、ヒドラジン還元によるドーピングにより電気伝導度が上昇することが確認できた。

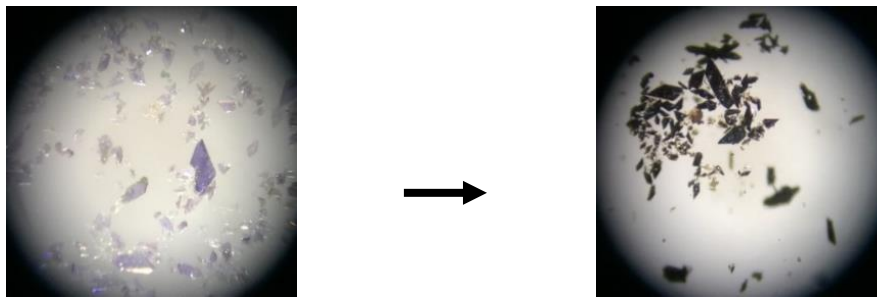


Figure.3 Purple crystal (**1 Cu**) (left) and dark-brown solid (**2 Cu**) (right)

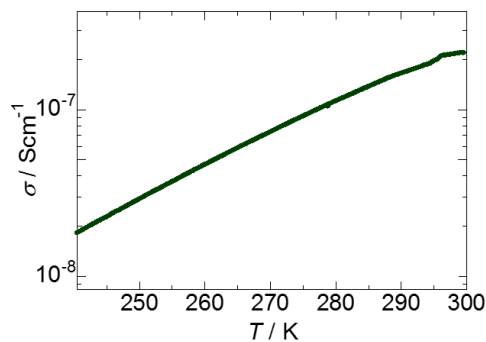


Figure.4 The conductivity of (**2 Cu**)