

ナフタレンジイミド型配位子を用いた多孔性分子導体の開発

¹東北大院理, ²東北大AIMR, ³南海大

○井口弘章¹, 瞿李元¹, 宮田百香¹, 上野健太¹, 高石慎也¹, 山下正廣^{1,2,3}

Syntheses of Porous Molecular Conductors by Using Naphthalenediimide-Based Ligands

○Hiroaki Iguchi¹, Liyuan Qu¹, Momoka Miyata¹, Kenta Ueno¹, Shinya Takaishi¹, Masahiro Yamashita^{1,2,3}

¹ Department of Chemistry, Tohoku University, Japan

² Advanced Institute for Materials Research, Tohoku University, Japan

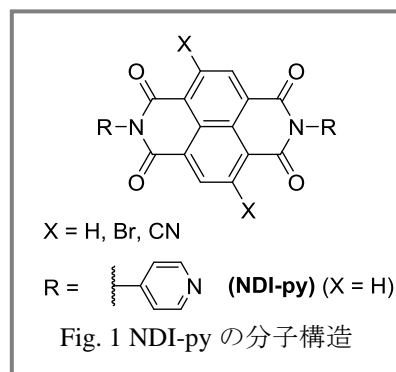
³ School of Materials Science and Engineering, Nankai University, China

【Abstract】 Despite the numerous research of metal-organic frameworks (MOFs), the rational design of electron conductive MOFs has still been missing. We believe that the fusion of these two unique materials should achieve the rational design of electron-conductive MOFs capable of functional switching. Herein, we report the self-assembly of coordination polymers induced by the interaction between π -radicals in naphthalenediimide (NDI) ligands. The products are named porous molecular conductors (PMCs) in this work. Electrochemical reduction of *N,N'*-bis-(4-pyridyl)naphthalenediimide (NDI-py; Fig. 1) with metal salts produced PMCs as the self-assembled linear coordination polymers. These PMCs have three-fold periodicity along π -stack direction. The typical electrical conductivity of PMCs are 10^{-4} to 10^{-2} S cm^{-1} .

【序】 多孔性配位高分子 (MOF または PCP) は、頑強な骨格と分子サイズの細孔を有することから、近年盛んに研究されているが、電子材料への応用が期待される伝導性 MOF¹ の合理的な設計は、未だに困難な課題となっている。一方、低次元電子系由来の多彩な電子物性を有する分子性導体では、光・圧力・熱といった外場による物性制御が数多く試みられてきたが、分子を外場とする物性制御はほとんど知られていない。本研究では、この MOF と分子性導体を融合させることで、それぞれの短所を長所で補い合った新しい物質群「多孔性分子導体 (Porous Molecular Conductor; PMC)」の開発を目的とした。

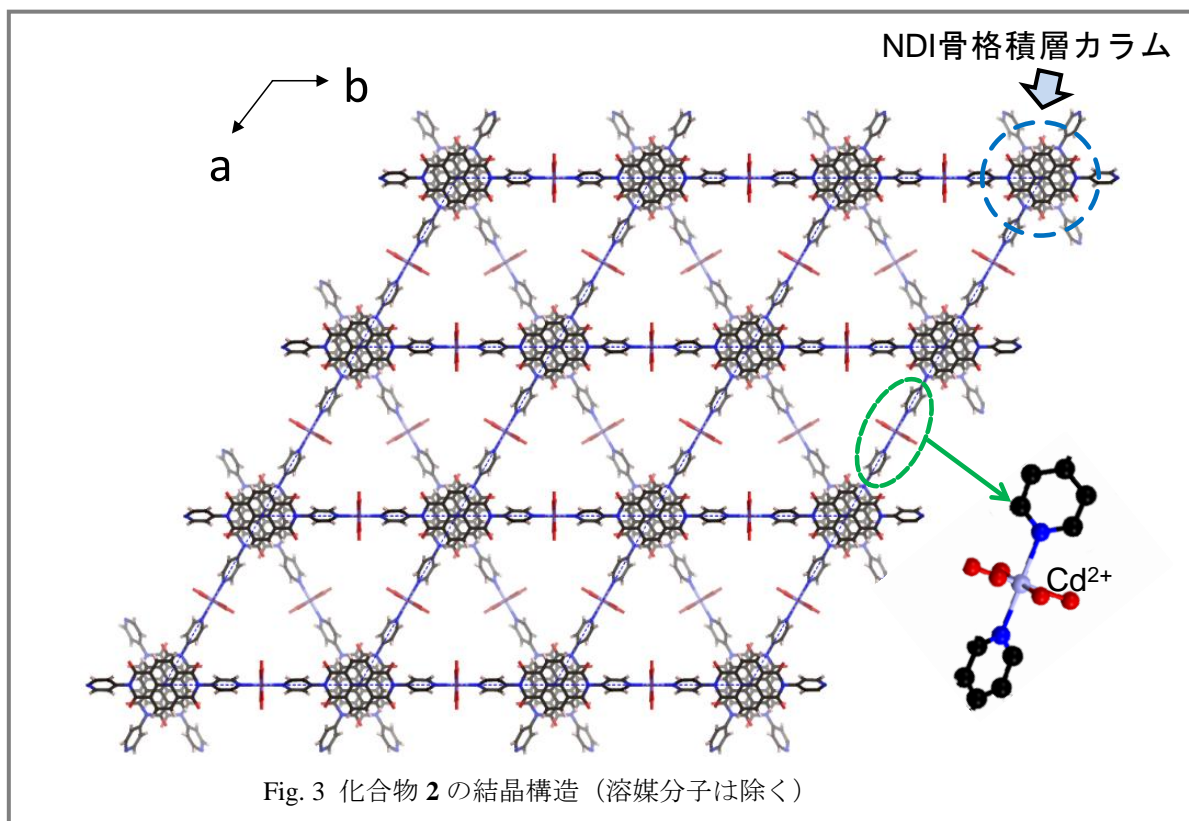
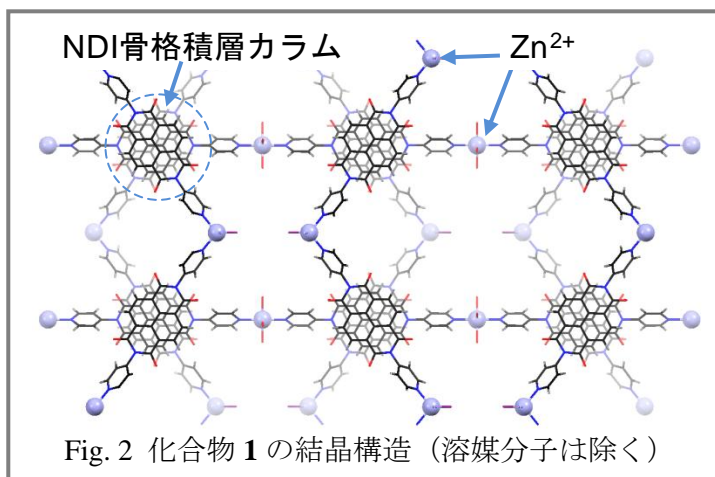
【方法 (実験・理論)】

PMC の合成では、 π 共役平面を有する配位子と金属イオンとの反応による MOF 形成と同時に、配位子同士の π - π スタッキングによる一次元カラム構造を構築させる必要がある。このような条件に適した配位子として、広い π 共役平面と高い電子受容能を有するナフタレンジイミド (NDI) 誘導体 (Fig. 1) を利用した。金属イオンとして、比較的柔軟な配位構造を有し、結晶化が容易と考えられる Zn^{2+} 、 Cd^{2+} を選び、この配位子と金属イオンの混合溶液を電解還元することで、電極状に直接 PMC 結晶を析出させた。



【結果・考察】

まずピリジル基を導入した NDI 系配位子 (NDI-py) と ZnI_2 または $Cd(NO_3)_2$ を極性溶媒中で混合し、電解還元を行うことで、 $\{[ZnI_2(NDI-py)]_2[Zn(OH_2)_4(NDI-py)] \cdot solvent\}$ (**1**) と $[Cd(NDI-py)(OH_2)_4](NO_3)_x \cdot solvent$ (**2**) という 2 種類の単結晶を得ることができた。それぞれの結晶構造を Fig. 2 及び Fig. 3 に示した。**1** は、2 種類のジグザグ型一次元配位高分子(四面体型 $[ZnI_2(NDI-py)]$ を含む) と 1 種類の直線型一次元配位高分子 (八面体型 $[Zn(OH_2)_4(NDI-py)]$ を含む) が自己組織化してできており、分子式から NDI 骨格の平均電荷は -0.67 と非整数であり、高い電気伝導性が期待された。**2** は、**1** とは異なり、 $[Cd(NDI-py)(OH_2)_4]$ を含む 1 種類の直線型一次元配位高分子が 3 通りの方向に配列して自己組織化してできており、六方晶系の高い対称性を有していた。PMC の室温電気伝導率は空気酸化や溶媒脱離による劣化の影響で $10^{-4} \sim 10^{-2} S cm^{-1}$ 程度にとどまっているが、今後の分子構造の最適化によりより安定な結晶を得ることで、さらなる高伝導化が期待される。いずれの結晶構造でも、NDI 骨格部位が約 60° 回転しながら積層した一次元カラム構造と、溶媒が含まれるナノ細孔を有していることから、目的の PMC が合成できたといえる。



【参考文献】

- [1] M. Dincă et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **55**, 3566 (2016).