

4P037

キレート配位子を導入した高安定性  
ナフタレンジイミド含有多孔性分子導体の開発

<sup>1</sup>東北大院理, <sup>2</sup>東北大AIMR, <sup>3</sup>南海大学  
○小山翔平<sup>1</sup>, 井口弘章<sup>2</sup>, 高石慎也<sup>2</sup>, 山下正廣<sup>1,2,3</sup>

**Synthesis of stable porous molecular conductor consisting of  
naphthalenediimide ligand and chelate complex**

○Shohei Koyama<sup>1</sup>, Hiroaki Iguchi<sup>2</sup>, Shinya Takaishi<sup>3</sup>, Masahiro Yamashita<sup>1,2,3</sup>

<sup>1</sup> Graduate School of Science, Tohoku Univ., Japan

<sup>2</sup> Tohoku Univ. AIMR, Japan

<sup>3</sup> Nankai univ., China

**【Abstract】** Molecular conductors tend to make one-dimensional electron system, which has very attractive physical properties derived from their high sensitivity to external fields (e.g. pressure, temperature). However, chemical stimuli such as molecular adsorption have rarely been applied to molecular conductor. In our group, we have headed for development of molecular conductors responsive to chemical stimuli. Specifically, we have applied the methods in Metal–Organic Frameworks (MOFs) to those in molecular conductors. Redox-active molecules are used as both linker of MOFs and one-dimensional column in the MOFs. In this Porous Molecular Conductors (PMCs), the environment around molecular conductor column can be tuned by using the pore, and it is expected to realize the switching of properties and bulk-scale arbitrary doping. In this work, N,N'-bis(4-pyridyl) -naphthalene diimide (Figure.1) and bis(acetylacetonato)cobalt were used as linker and central metal node, respectively (Figure 2). This PMC has higher stability to atmosphere compared with previous PMCs.

**【序】**

分子性導体はその伝導パスが低次元的事から伝導に不安定性が存在する。これによって伝導物性を比較的レドックスなどではない比較的弱い刺激によって劇的に変えることができる非常に興味深い物質群である。当グループでは分子性導体と Metal-Organic frameworks を組み合わせることで、構造中にナノ細孔と分子性導体部位を併せ持つ物質群である Porous Molecular Conductors (PMCs) の合成を行ってきた。この構造では空孔を利用したポストシンセシスにより、分子性導体部位に対してガスや溶媒を作用させることができるため、分子性導体の急激な伝導変化を比較的やわらかい刺激によってスイッチングすることも可能になることが期待される。そのような物性を実現するためには、ポストシンセシス操作に耐えうる高い安定性を持つ PMC の合成が必要とされが、しかしこれまで合成されてきた PMC は結晶溶媒、配位溶媒が抜けることで室温・大気中で質量変化が顕著に見られ、正確な物性を測ることができないことが問題となっていた。そこで本研究では、アセチルアセトナト錯体を構成素

子に用いることで、キレート配位により金属イオンへの溶媒配位を防ぎ、PMCsの安定性の向上を図った。

### 【結果・考察】

ビスアセチルアセトナトコバルト(II)錯体と N,N'-ビス(4-ピリジル)ナフタレンジイミド配位子を液-液拡散させることで図2の構造を有する単結晶を得た。このPMCではビスアセチルアセトナトコバルト(II)錯体のアキシカル位に配位子が配位することで直線状の配位高分子が構築され、それらが 60° づつずれながらナフタレンジイミド部位で積層することで、多孔性と一次元伝導カラムの形成が両立していることが分かる。空孔の大きさは 4 Å 程度であり、簡単な分子であれば吸脱着が可能であると考えられる。熱重量測定や、経時 PXRD 測定から先行研究に比べ非常に良い安定性を示したことが示唆された。

伝導度測定では同様のスタック形式を持つ先行研究で得られた伝導度に比べて非常に低い値となっていた<sup>[1]</sup>。X線回折では積層方向に対して弱い散漫散乱が見られ(図1)、これは何らかの周期構造が予測される。現在周期構造は分子性導体部位そのものに由来するものではなく、構造内に存在する対カチオンに由来するものと考えている。このようにオープンフレームワーク中で周期的構造を示した構造は筆者の知る限りでは、初の報告である。詳しい発現機構や安定性の議論に関しては当日に報告を行う。

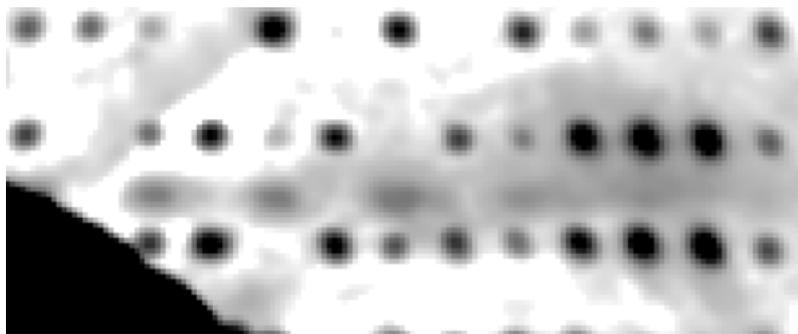


Figure 2. Diffuse scattering observed on XRD

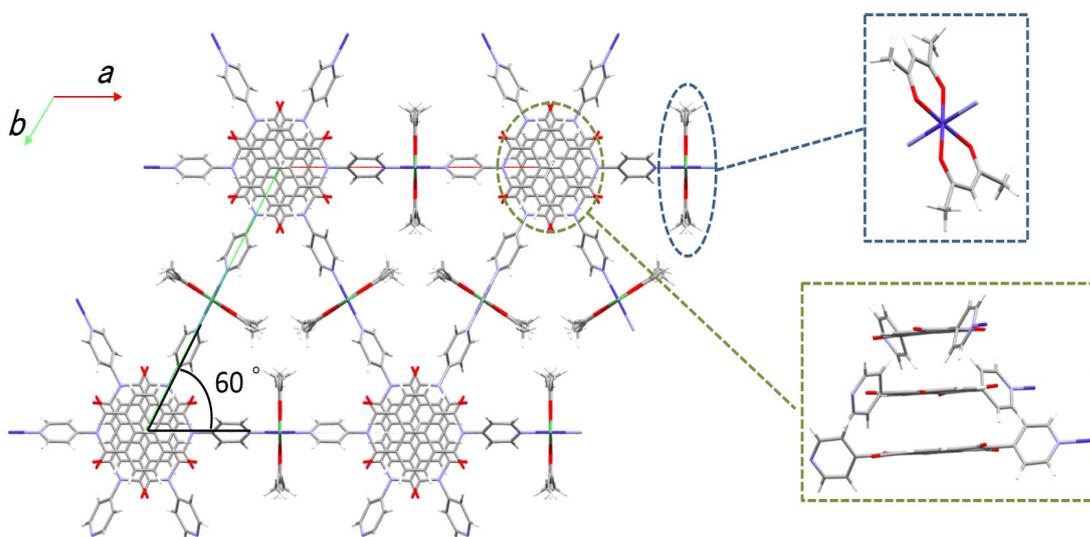


Figure 1 . The structure of porous molecular conductor obtained from this research  
L. Y. Qu., Master thesis, Tohoku Univ., 2016