

堅牢なナノ細孔を利用した有機伝導体の電子状態制御

代表研究者 井口 弘章

名古屋大学 大学院 工学研究科 応用物質化学専攻 准教授

研究要旨

本研究は、① π 共役平面部位を有する多様な有機配位子の開発、② 堅牢な骨格を有する PMC の合成、③ バンドフィリング制御と三つのプロセスに分けて進めた。②、③については現在論文の準備中であるため、本報告では簡潔な記述にとどめた。

①に関しては、PMC に導入可能な π 共役有機配位子として、金属イオン間を架橋可能な配位部位を有するナフタレンジイミド (NDI) 配位子やジヒドロインドロカルバゾール (ICZ) 配位子の合成を試みた。この過程で配位子あるいはその類縁体で見出された新しい機能についても研究を行った。NDI-(OH)₂ に等量の塩基として Bu₄NOH を加えて結晶化させるとモノアニオン体の茶色結晶 (Bu₄N)(HO-NDI-O)·2H₂O が得られた。モノアニオン体のみ単離に成功したのは、本研究が初である。拡散反射スペクトル測定や DFT 計算より、脱プロトン化された酸素原子上に局在した軌道が現れることで、新たな電子遷移が生じ、特異な発色を引き起こすことが明らかとなった。また、ICZ-py の合成に関連して進めていた *N*-メチル化体 (ICZ-Me) と種々の電子アクセプター (TCNQ、TCNE、クロラニル) との反応により、ICZ 系としては初めての交互積層型電荷移動錯体が合成でき、10⁻⁹ S cm⁻¹ オーダーの室温電気伝導率を示した。

② 堅牢な PMC 骨格の構築を目指して、「金属イオン間に柱状配位子を導入する」、「二つの金属イオンを架橋できる π 共役系配位子を導入する」という二つのアプローチにより、複数の三次元骨格を有する PMC を得た。溶媒分子が脱離しても結晶構造は維持されており、堅牢性の大きな向上が確かめられた。

③ バンドフィリング制御のために、堅牢な骨格を有する PMC に対して臭素等の酸化性ガスを反応させたところ、結晶の色が褐色化したものの、反応は非可逆的であり、よりマイルドな酸化剤を用いた化学ドーピング手法の確立が急務である。一方、ナノ細孔中に導入されるアルカリ金属イオンの量は、イオン半径が小さくなるにつれて増大する傾向が示唆された。これは、無機物におけるイオン置換・欠損と同様な合成条件の違いによるバンドフィリング制御を分子性結晶でも実現する道を開くものである。