

含硫黄一次元半導体配位高分子の合成および金属イオン種と物性の相関

(関西学院大理¹・阪大院理²) ○小倉 早織¹・中谷 侑華¹・橋本 妃央¹・佐伯 昭紀²・秋吉 亮平¹・田中 大輔¹

Synthesis of Sulfur-Containing One-Dimensional Semiconducting Coordination Polymers and Correlation between Metal Ion Species and Physical Properties (¹*School of Science, Kwansei Gakuin University*, ²*Graduate School of Engineering*) ○Saori Ogura,¹ Yuka Nakatani,¹ Hinaka Hashimoto,¹ Akinori Saeki,² Ryohei Akiyoshi,¹ Daisuke Tanaka¹

Coordination polymers (CPs) are crystalline materials composed of infinite bridges between metal ions and organic ligands. In particular, coordination polymers with sulfur as a coordination element (S-CPs) have attracted much attention because they exhibit semiconductive properties and electrical conductivity. In this study, we synthesized several coordination polymers composed of 4,4'-thiobisbenzenethiol (H_2tbbt), alkylamine ($C_nH_{2n+1}NH_2$, $n = 3, 6$) and metal ions (Co(II), Cd(II) or Zn(II)). Single crystal X-ray diffraction revealed that they are new one-dimensional S-CPs containing metal-sulfur bonds. The metal center has a tetrahedral coordination sphere composed of sulfur of $tbbt$ anion and the nitrogen of amine. Time-resolved microwave conductivity experiments showed that the photoconductivity significantly varied depending on the metal species and the alkyl chain length of the alkyl amine.

Keywords : Coordination Polymer; Semiconductive Property; Cobalt; Cadmium; Alkylamine

配位高分子 (CPs) は、金属イオンと有機配位子の無限架橋から構成される結晶性材料である。特に、硫黄を配位元素とする配位高分子 (S-CPs) は半導体特性や電気伝導性を示すことから注目を集めている¹⁾。そこで本研究では、硫黄系配位子である4,4'-チオビスベンゼンチオール (H_2tbbt) とコバルトまたはカドミウムまたは亜鉛を組み合わせて、アルキルアミンを合成溶媒として S-CPs を合成した。得られた結晶について単結晶 X 線構造解析を行ったところ、金属-硫黄結合を有し、一次元鎖構造を形成する新規 S-CPs であることが明らかとなった。各錯体の金属は $tbbt$ の硫黄とアミンの窒素が配位した 4 配位構造を取っていた。各錯体について TRMC 測定を行ったところ、金属種およびアルキルアミンの炭素鎖の長さによって光伝導性に大きく変化することが明らかになった。発表当日は、金属イオン種およびアルキルアミンの炭素鎖の長さが光伝導性に及ぼす影響について詳細に議論する。

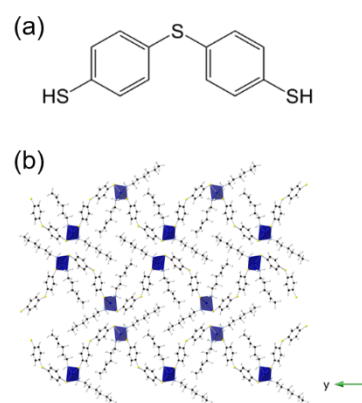


Figure 1. (a) H_2tbbt の化学構造, (b) $[Co(tbbt)(C_6H_{13}NH_2)_2]_n$ の単結晶構造

1) Metal-Organic Frameworks and Coordination Polymers Composed of Sulfur-based Nodes Y. Kamakura, D. Tanaka, *Chem. Lett.* **2021**, 50, 523.