弾性変形を示す含硫黄一次元半導体配位高分子の開発

(関西学院大学理工 [1]・関西学院大学理 [2]・阪大院工 [3]) ○野島 芹菜 [1]・秋吉 亮平 [2]・佐伯 昭紀 [3]・田中大輔 [2]

Synthesis of Sulfur-Coordinated Semiconductive 1D Coordination Polymers Exhibiting Elasticity

([1]*School of Science and Engineering, Kwansei Gakuin University,* [2]*School of Science, Kwansei Gakuin University,* [2]*Graduate School of Engineering, Osaka University*) ○Serina Nojima,[1] Ryohei Akiyoshi,[2] Akinori Saeki,[3] Daisuke Tanaka[2]

Flexible crystal exhibiting elastic deformation induced by external mechanical stimuli have attracted much attention due to their potential applications in actuators, artificial muscles, and sensors. To date, investigations concerned with elastic crystals have been mainly conducted on luminescent organic molecules. In this study, we report the synthesis of semiconductive 1D coordination polymers [Cd(SPhX)$_2$] (HSPh = benzenethiol, X = F, Cl, Br, I) exhibiting elasticity.

Keywords : Cadmium; Coordination Polymer; Semiconductive Nature; Elasticity

近年、機械的応力によりマクロな結晶形状が変化する柔軟性結晶が注目を集めている [1)]。しかし、これらの研究は単純な骨格を有する有機分子を中心に展開されており、物性に関しては発光特性に主眼が置かれていた [2)]。本研究では、カドミウム二価イオンとベンゼンチオール誘導体配位子から成る一次元半導体配位高分子を合成し、種々のハロゲンを置換基として導入することで、一次元鎖構造の集積制御に基づいた弾性特性の創出および半導体特性の制御を目指した。

硝酸カドミウム四水和物および *p*-クロロベンゼンチオールを水/DMF 混合溶媒中に溶解させ、オートクレーブ中で加熱することで無色針状結晶を得た。単結晶 X 線回折測定の結果、Cd–S 鎖を有する一次元配位高分子[Cd(*p*-HSPhCl)$_2$] (**KGF-40**)であることが明らかになった。(Figure 1a, b)。更に、 **KGF-40** は機械的応力を印加すると変形し、応力を取り除くと元の形状へと戻る弾性特性を示した (Figure 1c)。また、時間分解マイクロ波伝導測定の結果、**KGF-40** は光伝導性を示し、第一原理計算の結果から構造中の Cd–S 構造が伝導パスとなっていることが示唆された。発表当日は、ハロゲンの種類が異なる一次元鎖配位高分子の構造および半導体特性についても詳細に議論する。

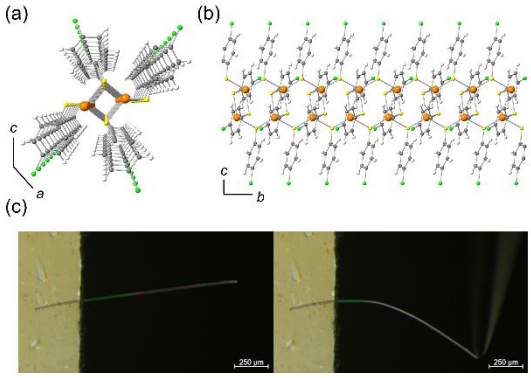

Figure 1. (a)(b) **KGF-40** の単結晶構造 (c) **KGF-40** における弾性変形

1) S. Takamizawa, Y. Miyamoto, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 6970.
2) S. Hayashi *et al., Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 16195.

© The Chemical Society of Japan