

ジチオカルバミン酸を配位子とした誘電異常を示す 導電性配位高分子の合成および物性評価

(近畿大理工¹・近畿大理工総研²)○西山智貴¹・畠山稔光¹・前川雅彦²・黒田孝義¹・鈴木晴¹・大久保貴志^{1,2}

Synthesis and Physical Properties of Semiconducting Coordination Polymers showing Dielectric Anomaly with Dithiocarbamate Ligands.

(¹Dept. of Chem. and ²RIST, Kindai Univ.) Tomoki NISHIYAMA¹, Toshimitsu HATAKEYAMA, Masahiko MAEKAWA², Takayoshi KURODA-SOWA¹, Haru SUZUKI¹, Takashi OKUBO^{1,2}

Coordination polymers have featuring characteristic infinite structures constructed by the self-assembly of metal ions and a variety of the organic bridging ligands. We had been synthesized various coordination polymers by reacting mononuclear complexes including dithiocarbamate ligands with copper halides. We had reported semiconducting 2D coordination polymers $[\text{Cu}^{\text{I}}_7\text{Cu}^{\text{II}}\text{Br}_7(\text{Bu-dtc})_2]_n$ (Bu-dtc = dibutyldithiocarbamate; **1**) showing dielectric anomaly caused by the displacement of the disordered tetrahedral Cu(I) ion. Coordination polymer **1** shows the highest electrical conductivity of 2.7×10^{-5} [S/cm] among the semiconducting coordination polymers with dithiocarbamate ligands. We also have synthesized a new semiconducting 2D coordination polymer consists of diethyldithiocarbamate ligand showing the similar dielectric anomaly to coordination polymer **1**.

Keywords : Dielectric Anomaly, Semiconductor, Dithiocarbamate, Coordination polymers,

配位高分子とは、金属イオンとさまざまな有機架橋配位子の自己集積化によって得られる無機有機複合のポリマー材料である。本研究室ではジチオカルバミン酸誘導体を配位子とした単核錯体とハロゲン化銅を反応させることで、種々の配位高分子を合成してきた。その中でも置換基にアルキル鎖であるブチル基を導入した導電性配位高分子 $[\text{Cu}^{\text{I}}_7\text{Cu}^{\text{II}}\text{Br}_7(\text{Bu-dtc})_2]_n$ (**1**) (Fig.1) は興味深い誘電挙動を示すことがわかっている。配位高分子 **1** は $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Bu-dtc})_2$ と CuBr_2 の反応により生成し、 $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Bu-dtc})_2$ と臭化銅(I)のユニットで構成された二次元シート構造を形成している。この配位高分子は単核錯体を取り巻く Cu^{I} が三方両錘構造とテトラヘドラル構造のディスオーダーによって、インピーダンス測定により誘電異常を示し、なおかつ過去に作られた配位高分子中で最も高い電気伝導度 2.7×10^{-5} S/cm を示す。今回、置換基にエチル基を有する $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Et-dtc})_2$ に CuBr_2 を反応させると $[\text{Cu}^{\text{I}}_7\text{Cu}^{\text{II}}\text{Br}_7(\text{Bu-dtc})_2]_n$ (**1**) と同様の誘電異常を示す(Fig. 2)配位高分子 **2** の合成に成功した。当日は配位高分子 **1** 及び **2** の結晶構造ならびに誘電特性について報告する。

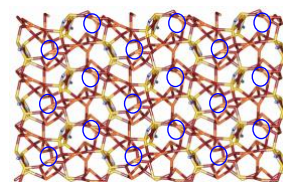


Fig. 1 $[\text{Cu}^{\text{I}}_7\text{Br}_7\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Bu-dtc})_2]_n$

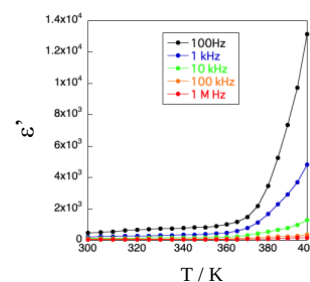


Fig. 2 Permittivity of coordination polymer 2