

2024 年度
創発的研究支援事業 年次報告書【公開版】

研究担当者	井口 弘章
研究機関名	名古屋大学
所属部署名	大学院工学研究科 応用物質化学専攻
役職名	准教授
研究課題名	分子積層骨格を柱とした革新的導電性ナノ多孔体の科学
研究実施期間	2024 年 10 月 1 日～2025 年 3 月 31 日

研究成果の概要

本研究では、分子中の π 共役コア同士の積層相互作用を利用して多孔性骨格を構築し、積層部位を導電パス (Through-space conduction pathway) とした導電性ナノ多孔体の開発を目指している。今年度は主として、この π 積層骨格に部分的に導電キャリアがドーブされた「分子性導体」を、配位高分子骨格中に導入することで、柱状の π 積層カラム間にナノ細孔を導入した多孔性分子導体 (PMC) の開発に取り組んできた。既報の PMC は配位高分子骨格が一次元であり、骨格の堅牢性の向上が課題であったため、二次元配位高分子骨格を有する PMC の合成と構造解析、伝導特性評価を行った。具体的には、ビスピリジルナフタレンジイミドをコバルトセンで還元した溶液と臭化カドミウム溶液を液相拡散することで、二次元ハニカム状骨格を有する初めての PMC (PMC-20) を合成した。PMC-20 は NDI コアの平均電荷が大きく、既存の NDI を含む分子性結晶の中で最も高い室温電気伝導率を示した。また、PMC-20 はハニカムシート骨格 4 層が 3 層分の積層距離で集積化したユニークな構造を形成しており、この ABCD スタッキングとも呼べる全く新しい積層様式は、真にフラットなハニカム骨格では実現不可能なトポロジーであった。詳細な構造解析から、PMC の柔軟な骨格が波打つようなシート形状を可能とし、新奇な積層様式を実現できたものと考えられる。

一方、上記とは全く異なるアプローチとして、十字型分子であるルテニウム二核錯体の集積化により、 π 積層構造からなる導電パスと多孔性を共存させる手法にも取り組んだ。ナノ細孔の設計性にまだ難点があるものの、軸配位子の種類が異なる 3 種類の新規結晶において、分子間相互作用が一次元から二次元へと増大すること、および微量の π ラジカル不純物が存在することによって電気伝導性が増大することを見出した。