

# イソプロピルピペリジンジチオカルバミン酸を用いた 新規一次元配位高分子の合成とキャリア輸送特性

中橋裕貴<sup>1</sup>・鈴木慎平<sup>1</sup>・太田悠輔<sup>1</sup>・大久保貴志<sup>1,3\*</sup>  
前川雅彦<sup>2</sup>・黒田孝義<sup>1</sup>

## Synthesis and Carrier Transport properties of a New Mixed-valence 1-D Coordination Polymer with an Isopropyl Dithiocarbamate Ligand

*Yuuki NAKAHASHI,<sup>1</sup> Shimpei SUZUKI,<sup>1</sup> Yusuke OTA,<sup>1</sup> Takashi OKUBO,<sup>1,3\*</sup>  
Masahiko MAEKAWA,<sup>2</sup> and Takayoshi KURODA-SOWA<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> *School of Science and Engineering, and <sup>2</sup>Research Institute for  
Science and Technology, Kinki University, 3-4-1 Kowakae,  
Higashi-Osaka-shi, Osaka 577-8502, Japan*

<sup>3</sup> *PRESTO, Japan Science and Technology Agency (JST), 4-1-8  
Honcho Kawaguchi, Saitama, Japan*

*E-mail address: okubo\_t@chem.kindai.ac.jp*

(Received, January 14, 2015)

### Abstract

A novel mixed-valence Cu(I)-Cu(II) coordination polymer having an infinite one-dimensional (1D) structure,  $[\text{Cu}^{\text{I}}_2\text{Cu}^{\text{II}}\text{Br}_2(\text{iPr-pip-dtc})_2]_n$  (**1**) (*iPr-pip-dtc*<sup>-</sup> = 4-isopropylpiperidine dithiocarbamate), has been prepared and structurally characterized *via* X-ray diffraction. Magnetic studies indicate that this complex including copper(II) ions exhibits a weak ferromagnetic interaction ( $\theta = 0.52$  K) between the unpaired electrons of the copper(II) ions through the diamagnetic Cu(I)-Br chains. The carrier transport properties of **1** are investigated using an impedance spectroscopy technique. The impedance spectroscopy reveals that this complex exhibits intriguing semiconducting properties at a small activation energy ( $E_a = 0.278$  eV).

**Keywords:** mixed-valence coordination polymer, dithiocarbamate ligand,  
absorption spectra, magnetic susceptibility, electric conductivity

## 1. 緒言

配位高分子は金属イオンと有機配位子の自己組織化プロセスによって形成するポリマー骨格を有する金属錯体であり、気体分子の吸蔵機能や分子ふるい、あるいは触媒など、その特異なフレームワーク構造を利用したユニークな機能の発現が期待され、近年注目されている材料である<sup>[1]</sup>。また、この特異なポリマー構造と無機・有機複合材料特有の電子状態を生かすことで、新しい電子材料としての応用も期待されているが、実際合成されるほとんどの配位高分子は絶縁体であり、導電性を示す配位高分子に関しては、その報告例はそれほど多くない。

一方、本研究ではこれまで、硫黄原子を含むジチオカルバミン誘導体を架橋有機配位子として用いる事で、一連の配位高分子を系統的に合成し、その誘電性や導電性（キャリア輸送特性）に関して研究を行ってきた。配位高分子の構成ユニットとなっているジチオカルバミン酸銅(II)錯体では、ジチオカルバミン酸配位子のHOMOのエネルギー準位と銅イオンのd軌道が互いに近接しているため、その相互作用が大きく、このため金属錯体の磁気軌道が配位子の硫黄原子にまで広がった特徴的な電子状態を有している。このジチオカルバミン酸銅(II)錯体をハロゲン化銅(I)で架橋し高分子化することで、半導体特性を有する様々な混合原子価配位高分子が生成する<sup>[2]</sup>。ここで、ジチオカルバミン酸銅(II)錯体のHOMOのエネルギー準位とハロゲン化銅(I)のHOMOのエネルギー準位が互いに近接しているために、この系では軌道の重なりによるエネルギーバンドを形成する。このバンドの形成がこの系における導電性発現の要因となっており、現在新しい半導体材料の開発に向けて様々なジチオカルバミン酸誘導体を用いて配位高分子の合成を行い、そのキャリア輸送特性の解明に向けて研究を行っている。以上の研究の結果、これら一連の配位高分子は、有機薄膜太陽電池や有機トランジスタに利用される有機半導体材料に匹敵する高いキャリア移動度を有する事が明らかになっており、このことから新しい電子デ

バイスへの応用も可能であると考えている。以上の背景に基づき、イソプロピルピペリジンジチオカルバミン酸 (*iPr-pip-dtc*) を新たな配位子として用い、この銅(II)錯体と臭化銅(II)  $\text{CuBr}_2$  を反応させることで、今回一次元鎖構造を有する新規配位高分子  $[\text{Cu}^{\text{I}}_2\text{Cu}^{\text{II}}\text{Br}_2(\text{iPr-pip-dtc})_2]_n$  (1)の合成に成功したので、その結晶構造、電子状態、電気伝導性に関して報告する。

## 2. 実験

### 2.1. 試薬

メタノール、アセトン、クロロホルム、ヘキサンはナカライテスク株式会社の一級試薬をそのまま使用した。4-イソプロピルピペリジンは東京化成工業株式会社のものをそのまま使用した。二硫化炭素は和光純薬工業株式会社の特級試薬をそのまま使用した。水酸化カリウム、塩化銅二水和物は和光純薬工業株式会社の特級試薬をそのまま使用した。臭化銅(II)は和光純薬工業株式会社のものをそのまま使用した。

### 2.2. イソプロピルジチオカルバミン酸銅(II)錯体の合成

20 mmol の水酸化カリウムを 50 ml のメタノールに溶かし、この溶液に 20 mmol の 4-イソプロピルピペリジン、20 mmol の二硫化炭素、10 mmol の塩化銅二水和物を順に加え、一時間攪拌した。生成した黒色沈殿をろ過して集め、得られた組成物をクロロホルム/メタノールを用いて再結晶することで、目的の単核銅(II)錯体  $\text{Cu}(\text{iPr-pip-dtc})_2$  を黒色結晶として得た。

### 2.3. 配位高分子 $[\text{Cu}^{\text{I}}_2\text{Cu}^{\text{II}}\text{Br}_2(\text{iPr-pip-dtc})_2]_n$ の合成

0.2 mmol の単核銅(II)錯体  $\text{Cu}(\text{iPr-pip-dtc})_2$  を 20 ml のクロロホルム 20 ml に溶かし調製した溶液と、0.2 mmol の臭化銅(II)を 0.2 ml の蒸留水に溶かし 20 ml のアセトンで希釈し調製した混合溶液を混ぜ合わせた。この溶液に貧溶媒としてのヘキサン 20 ml をゆっくり浮かべ常温で 3 日間静置することにより、黒色板状結晶を得た。

### 2.4. 測定

元素分析はMICRO CORDER JM10 を用いて測定した。UV-Vis-NIR 拡散反

射スペクトル測定は HITACHI/U-4100 形分光光度計を用いて行った。磁化率の温度依存性および、磁場依存性測定は Quantum Design 製 MPMS XL を用いて行い、温度依存による磁化率測定は、直流電流法 (Direct Current : DC) で感度の優れた Reciprocating Sample Option (RSO) により測定を行った。直流電気伝導度測定は、微小電流計として ADCMT/R8340 を用いて行った。交流電気伝導度測定は、LCR メーターとして Wayne Kerr 製の 6440B 型 LCR メーターを用いて行った。直流および交流の温度変化は東陽テクニカ製の 331 型温度コントローラーを用いて行った。

## 2.5. 単結晶 X 構造解析

単結晶 X 線構造解析の格子定数および反射強度の測定は、Rigaku/MSM Mercury CCD で、光源にグラファイモノクロメータで Mo-K $\alpha$  線 ( $\lambda = 0.71069$  Å) を用いて行った。構造解析および精密化に関する計算は、DIRDIF94 および SHELXL-97 を用いて構造解析プログラム teXsan により行った。

**Crystal data of  $[\text{Cu}^{\text{I}}_2\text{Cu}^{\text{II}}\text{Br}_2(i\text{Pr-pip-dtc})_2]_n$ :** Formula  $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{Br}_2\text{Cu}_3\text{N}_2\text{S}_4$ , Formula weight 755.15, Triclinic  $P-1(\#2)$ ,  $a = 7.0189$ ,  $b = 11.148$ ,  $c = 16.732$  Å,  $\alpha = 95.336$ ,  $\beta = 98.262$ ,  $\gamma = 102.123^\circ$ ,  $V = 12573$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $D_{\text{calc}} = 1.996$  g/cm<sup>3</sup>,  $F(000) = 750.00$ ,  $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 60.474$  cm<sup>-1</sup>,  $T = 113.2$  K,  $R = 0.0829$  (all reflections),  $R1 = 0.1075$  ( $I > 2.00\sigma(I)$ ),  $wR2 = 0.3211$ . CCDC 1043678.

## 3. 結果および考察

### 3.1. $[\text{Cu}^{\text{I}}_2\text{Cu}^{\text{II}}\text{Br}_2(i\text{Pr-pip-dtc})_2]_n$ の結晶構造

Fig. 1 は単結晶 X 線構造解析より明らかにした銅錯体の非対称単位である。この錯体は 1 つの単核ユニット  $\text{Cu}(i\text{Pr-pip-dtc})_2$  と 2 つの  $\text{Cu}(\text{I})$  イオン、2 つの  $\text{Br}$  イオンが 2 つからなる一次元鎖構造を有する配位高分子である。単核ユニット内の  $\text{Cu-S}$  結合距離は、それぞれ  $\text{Cu}(1)\text{-S}(1) = 2.330(4)$  Å、 $\text{Cu}(1)\text{-S}(2) = 2.302(4)$  Å、 $\text{Cu}(1)\text{-S}(3) = 2.316(4)$  Å、 $\text{Cu}(1)\text{-S}(4) = 2.333(5)$  Å である。一般にジチオカルバミン酸銅錯体における  $\text{Cu-S}$  結合距離は銅イオンの酸化数に大きく依存する。例え

ば銅二価イオンを含む単核錯体  $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Et}_2\text{dtc})_2$ 、 $\text{Cu}^{\text{II}}(i\text{-Pr}_2\text{dtc})_2$ 、 $\text{Cu}^{\text{II}}(n\text{-Bu}_2\text{dtc})_2$  における  $\text{Cu-S}$  結合距離はそれぞれ  $2.312(1)$  Å、 $2.2884(7)$  Å、 $2.308(1)$  Å である<sup>[3]</sup>。それに対して、銅三価イオンを含む単核錯体  $[\text{Cu}(\text{Me}_2\text{dtc})_2](\text{ClO}_4)$ 、 $[\text{Cu}(\text{Et}_2\text{dtc})_2](\text{FeCl}_4)$ <sup>[4]</sup> における  $\text{Cu-S}$  結合距離はそれぞれ  $2.234(\text{av.})$  Å、 $2.208(\text{av.})$  Å であり、銅三価錯体の方が  $\text{Cu-S}$  結合距離が約  $0.1$  Å 程度小さいことがわかる。従って、今回の配位高分子の単核ユニットにおける銅イオンの酸化数は二価であることが推察できる。一方、臭素イオンと結合している銅イオン  $\text{Cu}(2)$  と  $\text{Cu}(3)$  はテトラヘドラル構造を有しており何れも銅一価であると考えられる。このときこの配位高分子の電荷は全体で中性となり、このことからこの一次元配位高分子は  $[\text{Cu}^{\text{I}}_2\text{Cu}^{\text{II}}\text{Br}_2(i\text{Pr-pip-dtc})_2]_n$  の組成で表される混合原子価状態を有していると結論づけられる。

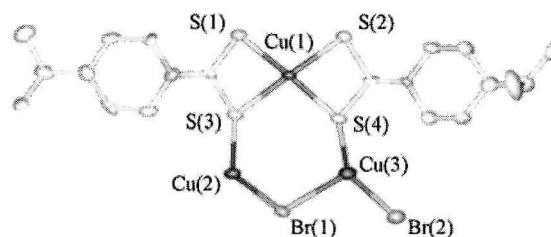


Fig. 1. Asymmetric unit of mononuclear Cu(I)-Cu(II) Coordination polymer 1: Cu, red-brown; Br, orange; S, yellow; C, white; and N, blue. Hydrogen atoms are omitted for clarity.

Fig. 2 はこの配位高分子の一次元構造である。単核ユニット内の 4 つの硫黄原子のうち 2 つ ( $\text{S}(3)$  と  $\text{S}(4)$ ) が銅一価イオンに配位している。そのうちの一つの銅イオン  $\text{Cu}(3)$  は 2 つの単核イオンを架橋することで 4 核クラスターユニット  $\text{Cu}^{\text{I}}_2\text{Cu}^{\text{II}}\text{Br}_2(i\text{Pr-pip-dtc})_2$  を形成している。また、もう一つの銅イオン  $\text{Cu}(2)$  は臭素架橋二核ユニット  $\text{Cu}^{\text{I}}_2\text{Br}_2$  を形成し、上記の 4 核ユニットを架橋することで  $a$  軸に沿って一次元鎖構造を形成している。すなわち、この配位高分子では単核銅二価ユニット  $\text{Cu}(i\text{Pr-pip-dtc})_2$  が臭化銅(I)によって架橋された一次元梯子型構造を形成している。Fig. 3 はこの錯体を  $a$  軸方向から眺めた図である。立体的に筈高いイソプロピルピペリジル基が存在するため、一次元鎖間の相互作用を妨げている。

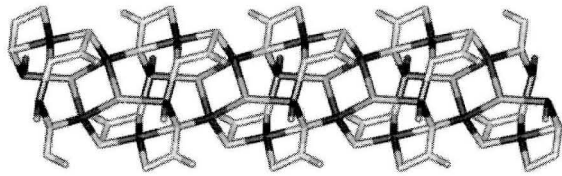


Fig. 2. An infinite chain structure of **1** formed by assembly of mononuclear Cu(II) units and Cu(I)-Br. 4-isopropylpiperidine groups of *iPr*-pip-dtc ligands are omitted for clarity.

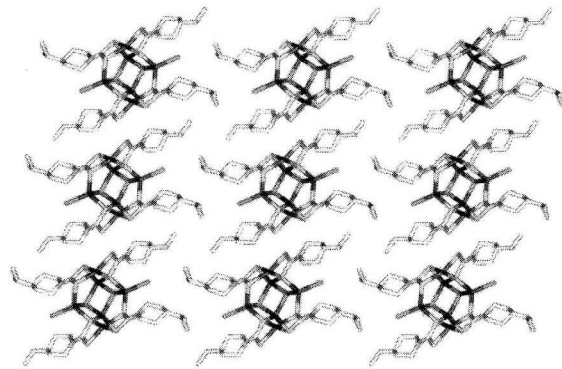


Fig. 3. Packing diagram of **1** viewed along *a*-axis. Hydrogen atoms are omitted for clarity.

### 3. 2. $[\text{Cu}^{\text{I}}_2\text{Cu}^{\text{II}}\text{Br}_2(\textit{iPr}\text{-pip-dtc})_2]_n$ の拡散反射スペクトル

配位高分子 **1** および単核錯体  $\text{Cu}(\textit{iPr}\text{-pip-dtc})_2$  に関して、その電子状態を明らかにする目的で、粉末試料の拡散反射スペクトルを測定した。拡散反射スペクトルの測定は粉末試料を MgO と混ぜ合わせ専用のホルダーに乗せ、積分球を用いて行った。得られた絶対反射率  $R$  から Kubelka-Munk 式  $f(R) = (1-R)^2/2R$  より  $f(R)$  を算出し、波長に対して Fig. 4(a) にプロットした。ジチオカルバミン酸単核銅(II)錯体に関しては 450 nm 付近の LMCT 遷移<sup>5)</sup> と 650 nm 付近の d-d 遷移が観測される。d-d 遷移に関しては通常銅二価錯体においては禁制遷移があるため、吸収は小さいが、ジチオカルバミン酸を配位子とした銅二価錯体においては、配位子の HOMO のエネルギー準位と d 軌道のエネルギー準位が近接しているために、その混成が大きく、吸収が強く表れるという特徴を持っている。一方、配位高分子 **1** では近赤外領域まで裾が広がった幅広い大きな吸収が観測される。これは高

分子骨格を形成したことによるバンドの形成に起因する吸収であると考えている。一般にこれまで我々が合成してきたジチオカルバミン酸を配位子として用いた配位高分子に関しては何れも単核錯体よりも長波長側まで吸収端が延びる傾向が観測されている。また、これらが配位高分子が半導体特性を示すことから、この近赤外領域の吸収はバンド間遷移に起因する吸収であると考えている。Fig 4(b) は横軸をエネルギー  $E$ 、縦軸を  $[f(R) \cdot E]^{1/2}$  に変換した図である。低エネルギー側の吸収の漸近線の切片からバンドギャップを算出することができる。このとき、単核錯体  $\text{Cu}(\textit{iPr}\text{-pip-dtc})_2$  のバンドギャップ (HOMO-LUMO ギャップ) が 1.5 eV であるのに対し、配位高分子 **1** では 1.0 eV と小さくなっていることがわかる。これは、上述のバンドの形成によるものであるとと考えている。

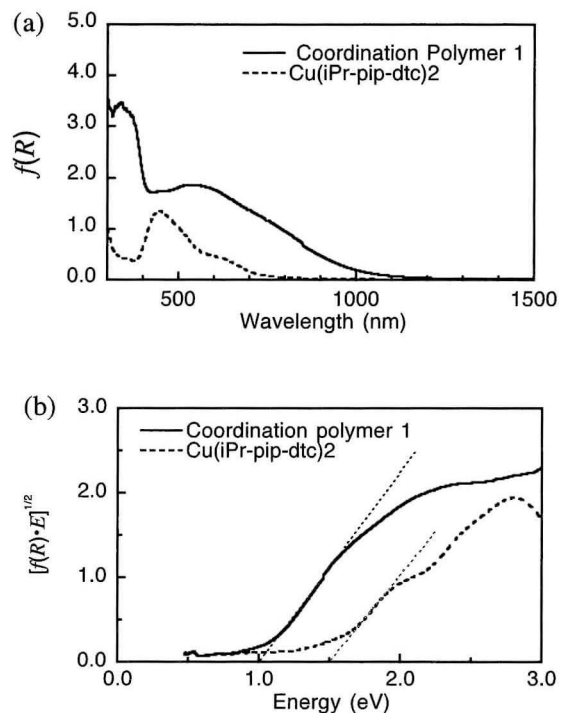


Fig. 4. (a) Diffuse-reflection UV-Vis-NIR absorption spectra of mononuclear complex  $\text{Cu}(\textit{iPr}\text{-pip-dtc})_2$  and coordination polymer **1** (0.01 mmol) after doping in MgO powder (80 mg). Reflectance spectra were obtained via Kubelka-Munk analysis. (b) Plots of the modified Kubelka-Munk function versus the energy of the exciting light.



### 3.3. $[\text{Cu}^{\text{I}}_2\text{Cu}^{\text{II}}\text{Br}_2(\text{iPr-pip-dtc})_2]_n$ の磁気特性

配位高分子1の混合原子価状態および不対電子間の相互作用を調べるために、磁化率の測定を行った。Fig. 5の青色のプロットはモル磁化率 $\chi_M$ の温度依存性、赤色のプロットは $\chi_M T$ の温度依存性である。 $\chi_M$ は温度の低下に伴い上昇し、この配位高分子が不対電子を有することを示している。一方、温度の低下に伴って $\chi_M T$ も上昇することから銅二価の不対電子間に強磁性的相互作用が働いていることがわかる。Curie-Weissの式を用いてフィッティングを行った結果、Weiss定数 $\theta$ は0.52 Kであり、一次元鎖内に弱い強磁性的相互作用が働いていることがわかった。この錯体のジチオカルバミン酸単核ユニット $\text{Cu}(\text{iPr-pip-dtc})_2$ はテトラヘドラル構造を有する銅一価イオンによって直接架橋されており、このことが磁気軌道の直交による強磁性的相互作用発現の要因になっている。

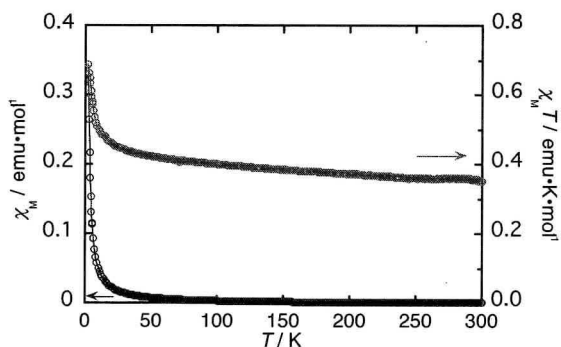


Fig. 5. Temperature dependence of the molar magnetic susceptibility  $\chi_M$  (blue) and  $\chi_M T$  (red) for 1.

### 3.4. $[\text{Cu}^{\text{I}}_2\text{Cu}^{\text{II}}\text{Br}_2(\text{iPr-pip-dtc})_2]_n$ の電気伝導度測定

#### 3.4.1. 直流法

配位高分子1の粉末試料を直径13 mmの2枚の真鍮版で挟み、加圧成形したサンプルを用いて電気伝導度測定を行った。Fig. 6は直流法によって測定した電気伝導度のアレニウスプロットである。測定は10 Vの定電圧を印加しながら行った。温度の上昇に伴い電気伝導度は増大し、このことから配位高分子1が半導体特性を有することがわかる。また、アレニウ

スプロットにおいてプロットはほぼ直線的に増大することから熱活性型半導体であることがわかる。このときの直線の傾きから求めた活性化エネルギーは $E_a = 0.467$  eVであり、光吸収で求めたバンドギャップの約半分の値を示している。

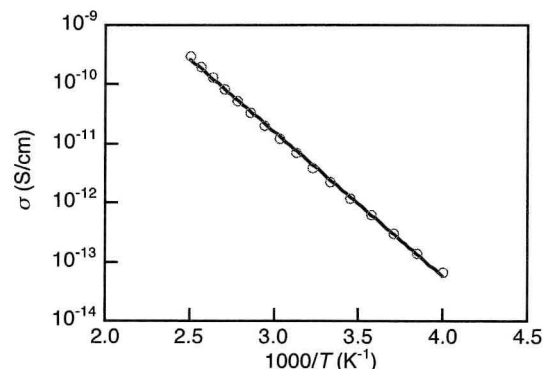


Fig.6. The temperature dependence of the DC conductivity of coordination polymer 1.

#### 3.4.2. 交流法

上述の直流法では電極界面の接触抵抗成分が大きい場合、物質の正確な電気伝導度を算出できない。そこで、インピーダンス分光測定による交流伝導度測定を行った。測定には直流法で用いた真鍮版で挟んだサンプルを用いている。ここで複素インピーダンス ( $Z^*$ )、複素誘電率 ( $\epsilon^*$ )、複素モジュラス ( $M^*$ ) には以下の関係がある。

$$Z^* = Z - jZ'' \quad (1)$$

$$\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon'' \quad (2)$$

$$M^* = M' + jM'' = 1/\epsilon^* = j\omega C_0 Z^* \quad (3)$$

インピーダンスは交流における抵抗に相当し、インピーダンスの虚部を実部に対してプロットしたものをCole-Coleプロットと呼ぶ。Fig. 7(a)に配位高分子1のインピーダンス $Z$ のCole-Coleプロットを示す。一般にサンプルの電気特性がR-C(緩和時間に分散がある場合はCの代わりにCPE (Constant Phase Element) を用いて解析する) 並列回路でモデル化できる場合、Cole-Coleプロットは半円形になる。このときの半円の直径がこの成分の抵抗に相当する。Fig. 7(a)は半円の円弧の一部が見えており、より低周波数側まで測定

することができれば、完全に半円が見えるはずである。一方、Fig. 7(b)はモジュラスのCole-Coleプロットである。モジュラスのCole-Coleプロットにおける半円の直径は静電容量の逆数 $1/C$ に相当する。Fig. 7(b)でも半円の一部が見えているが、このとき温度変化に対して半円の直径が変化していないことがわかる。すなわち、今回測定した周波数領域の応答において静電容量が温度変化しないことを意味しており、このことからインピーダンス測定において観測している応答は、骨格の変位に基づく応答ではなくキャリアの応答によるものであることが推察できる。以上の結果からFig. 7(a)に示した等価回路を仮定してデータのフィッティングを行い、各温度における $R_1$ 、 $R_2$ 、 $CPE_1$ 、 $CPE_2$ を求めた。ここで時定数の小さい $R_1$ が物質の抵抗成分、時定数の大きな $R_2$ が電極との接触抵抗成分と考え、 $R_1$ から電気伝導度 $\sigma$ を算出した。その結果、300 Kにおける伝導度 $\sigma$ は $4.74 \times 10^{-9}$  S/cmであり、直流で測定した値より三桁伝導度が大きくなることがわかった。すなわち、直流での測定においては接触抵抗が大きく、物質本来の伝導度を測定できていないことがわかる。インピーダンス分光法にて見積もったバルクサンプルの伝導度を用いてアレニウスプロットを行ったところ、熱活性型の半導体的挙動を示し、その時の活性化エネルギーは $E_a = 0.278$  eVと直流で見積もられた値より実際小さな活性化エネルギーを持つことがわかった。

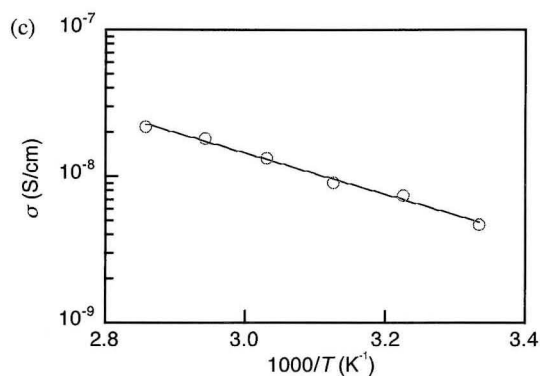
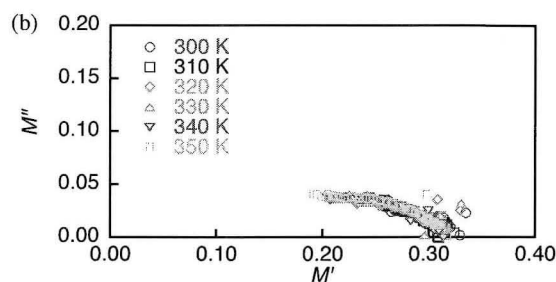
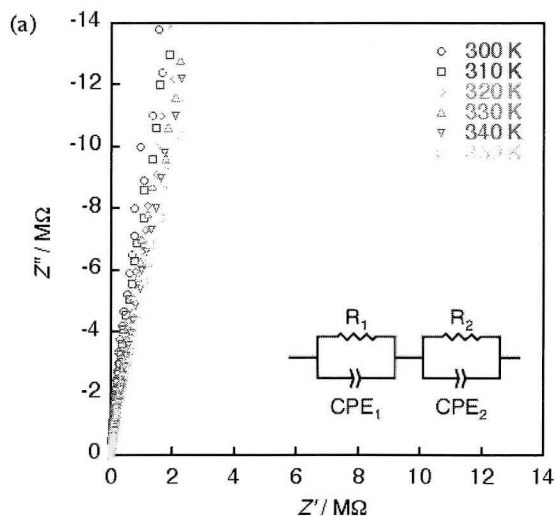


Fig. 7. Complex impedance  $Z'-Z''$  plots of **1** at selected temperatures. (b) Complex modulus plots of **1** at selected temperatures. (c) Arrhenius plots of  $\sigma$  (bulk).

## 謝辞

この研究は文部科学省科学研究費補助金基盤研究(c) (No. 25410077)を用いて一部行ないました。

## 参考文献

- [1] 北川 進, 講談社, 集積型金属錯体, 2001.
- [2] a) T. Okubo, N. Tanaka, K. H. Kim, H. Yone, M. Maekawa, T. Kuroda-Sowa, *Inorg. Chem.*, **2010**, *49*, 3700-3702; b) T. Okubo, N. Tanaka, K. H. Kim, H. Anma, S. Seki, A. Saeki, M. Maekawa, T. Kuroda-Sowa, *Dalton Trans.*, **2011**, *40*, 2218-2224; c) T. Okubo, H. Anma, N. Tanaka, K. Himoto, S. Seki, A. Saeki, M. Maekawa T. Kuroda-Sowa, *Chem. Commun.*, **2013**, *49*, 4316-4318; d) N. Tanaka, T. Okubo, H. Anma, K. H. Kim, Y. Inuzuka, M. Maekawa, T. Kuroda-Sowa, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2013**, 3384-3391; e) T. Okubo, H. Anma, Y. Nakahashi, M. Maekawa, T. Kuroda-Sowa,

- Polyhedron*, **2014**, *69*, 103-109.
- [3] a) F. Jian, Z. Wang, Z. Bai, X. You, H. -K. Fun, K. Chinnakali, I. R. Razak, *Polyhedron* **1999**, *18*, 3401-3406; b) S. C. Ngo, K. K. Banger, M. J. DelaRosa, P. J. Toscano, J. T. Welch, *Polyhedron* **2003**, *22*, 1575-1583.
- [4] G. Hogarth, A. Pateman, S. P. Redmond, *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *306*, 232-236.
- [5] a) J. Cookson, E. A. L. Evans, J. P. Maher, C. J. Serpell, R. L. Paul, A. R. Cowley, M. G. B. Drew, P. D. Beer, *Inorg. Chim. Acta* **2010**, *363*, 1195-1203; b) G. H. Sarova, B. G. Jeliaskova, *Trans. Met. Chem.* **2001**, *26*, 388-394.