HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	18-crown-6イオン包接体－導電性Ni(dmit)2錯体ハイブリッドシステム
Author(s)	芥川, 智行; 中村, 貴義
Citation	電子科学研究, 4, 75-76
Issue Date	1997-02
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/24379
Type	bulletin (article)
File Information	4_P75-76.pdf

Instructions for use

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

18-crown-6 イオン包接体ー導電性 Ni(dmit)$_2$ 錯体ハイブリッドシステム

有機電子材料研究分野　芥　川　智　行，中　村　貴　義

電気伝導性を示すアクセプター性の錯体，Ni(dmit)$_2$ のカウンターカチオンとして超分子カチオンを導入した。超分子カチオンはクラウンエーテルとアルカリ金属イオンからなり，その構造はテンプレートとなるアルカリ金属イオンの種類により異なる。超分子イオンの構造は固体内の Ni(dmit)$_2$ の配列に大きく影響し，結果として固体の電子構造が変化する。本系は超分子イオン中のアルカリ金属の挙動が伝導電子を制御するという興味深い現象を示す。

1．はじめに

分子あるいは分子集合体を動作単位とした新奇なデバイス—Chemionics Device—の実現には未だ長い道程が必要であり，そのために多様な基礎研究からのアプローチが不可欠である。デバイス構築の方法論は Chemionics を既存のエレクトロニクスから明瞭に区別する。既存の電子デバイスが微細化（top-down）の方法論を用いているのに対し，Chemionics においては分子の self-assembly による bottom-up の方法によりデバイスが構築される。機能性分子が分子認識能を利用し自己組織化する様にプログラムされ，光・電子・イオン等のプロッセッシングが可能な，明確な構造・パターン・ネットワークを形成することで〝Chemionics〟デバイスが実現する[1]。機能性分子に複雑な高次構造の設計図をあらかじめプログラムすることは現段階では非常に困難であるが，分子認識過程が比較的確立した分子を用いることにより分子システムの構築が可能である。

我々はこれまでに伝導バンドを与えるカラム構造を容易に与える Ni(dmit)$_2$ 錯体と，アルカリ金属イオンを選択的に認識する大環状エーテルを用いて，イオン包接体ー分子性導体ハイブリッドシステムを構築できることを明らかにしてきた[2-4]。本稿でははは大環状エーテルとして 18-crown-6 を用いた場合について紹介する[5]。

2．結晶構造

結晶は 18-crown-6 とアルカリ金属あるいはアンモニウムの過塩素酸塩存在下，tetrabutylammonium-Ni(dmit)$_2$ を電解酸化することにより得た。すべての場合に結晶が得られたが，このうち，Li^+，Rb^+，Cs^+，NH_4^+ を含む塩について結晶構造解析が可能であった。得られた結晶は M-(18-crown-6)[Ni (dmit)$_2$]$_3$ (Type I) および M_x-(18-crown-6)[Ni(dmit)$_2$]$_2$ ($x<1$) (Type II) の 2 種類に大別される。両者の構造は大きく異なり，Rb^+ および NH_4^+ イオンが前者の構造を与え，Li^+，Cs^+ および NH_4^+ (NH_4^+ イオンは 2 種類の結晶を与える) が後者の構造を与える。Type I の結晶では，Ni(dmit)$_2$ は 3 量体構造をとり，その 3 量体がスタックしてカラム構造を形成する。アルカリ金属イオンは 18-crown-6 の中に完全に包接され，いわば巨大な超分子カチオンを形成する。それぞれの超分子カチオンは互いに孤立している。一方，Type II の結晶では Ni(dmit)$_2$ は等間隔にスタックし導電カラムを形成する。同時に 18-crown-6 も一次元スタックを形成し，結晶内にイオンチャンネル構造が生成する。イオンチャンネル内のアルカリ金属イオンはクラウンエーテルの分子数よりも少なく，アルカリ金属イオンが存在しない空のサイトがある。Type I の結晶を形成するアルカリ金属イオンの直径は 18-crown-6 の空孔の大きさにほぼ一致しており，type II を与えるもの

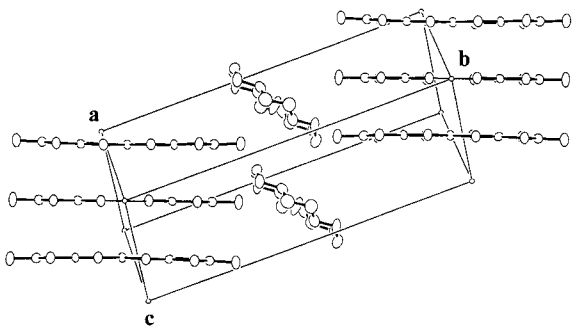

図1　Rb(18-crown-6)[Ni(dmit)$_2$]$_3$ の結晶構造

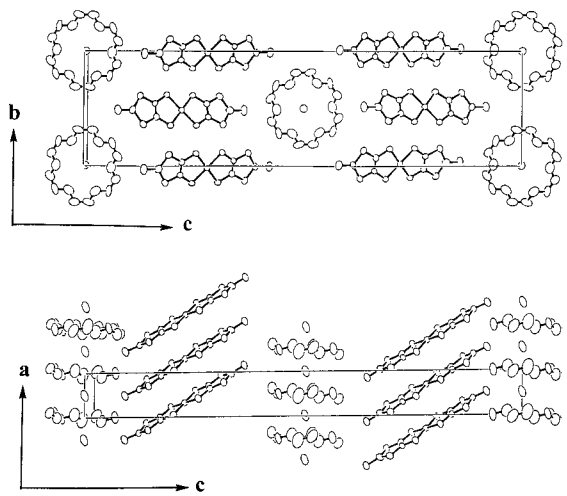

図2　Cs$_x$(18-crown-6)[Ni(dmit)$_2$]$_2$ の結晶構造

の直径はそれよりもかなり小さいかあるいは大きい(NH_4^+ は空孔の大きさよりもわずかに大きく，丁度ボーダーラインに存在している。)したがって，アルカリ金属イオンがいわばテンプレートの役割を果たし，異なる結晶形が得られたものと考えられる。

3．電気物性

Type Ⅰの結晶は Ni(dmit)$_2$ カラムが3量体構造をとることから容易に推察できるように，半導体的な挙動を示す。室温での電気伝導度は 0.3 S/cm 程度である。これに対して，Type Ⅱの結晶は室温伝導度が 10 S/cm 程度あり，Ni(dmit)$_2$ の regular stack から予想されるように室温付近で金属的な挙動を示す。しかしながら，100 K 以下で半導体的な挙動に徐々に転移する。これはアルカリ金属イオンの数が非化学量論的であるため，ランダムポテンシャルを形成し低温で伝導電子をピニングするためと予想している。さらにこの絶縁化はイオンチャンネル内のイオン伝導に関連している可能性がある[3]。高温でイオンのイオンチャンネル内での並進運動が可能であれば，電子を局在化させることはない。低温でイオンの動きが止まってくると，ランダムポテンシャルを形成するようになり，結果として伝導電子のピニングが起こることになる。すなわちこの系はイオンチャンネル内のイオン伝導が分子性導体内の伝導電子の挙動を制御している興味深い例である。

イオンチャンネル構造をもつ錯体ではアルカリ金属イオンの数が非化学量論的であるのみならず，その数を変えることが可能である。アルカリ金属イオンの数は伝導電子の数に一致するから，結局バンドフィリング制御を行えることになる。伝導バンドのフィリング制御は酸化物超伝導体では当たり前のことであるが，分子性導体においては困難であり，これまで殆ど行うことができなかった。分子性導体のバンドフィリング制御の可能性を持つ本系は電子構造の制御と電子物性の関連という点からも興味深い。

【参考文献】

[1] J.-M. Lehn, Supramolecular Chemistry, VCH, Weinheim (1995).

[2] 芥川智行，中村貴義，電子科学研究，2，55 (1995).

[3] T. Nakamura, T. Akutagawa, K. Honda, A. E. Underhill, A. T. Coomber and R. H. Friend, Nature, submitted

[4] T. Akutagawa, T. Nakamura, T. Inabe and A. E. Underhill, J. Mat. Chem., in press.

[5] T. Akutagawa, T. Nakamura, T. Inabe and A. E. Underhill, Synthetic Metals, in press