HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	イオンチャンネル構造を結晶内に有するNi(dmit)2錯体
Author(s)	芥川, 智行; 中村, 貴義
Citation	電子科学研究, 3, 57-60
Issue Date	1996-01
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/24345
Type	departmental bulletin paper
File Information	3_P57-60.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

イオンチャンネル構造を結晶内に有する Ni(dmit)$_2$ 錯体

有機電子材料研究分野　芥　川　智　行，中　村　貴　義

Ni(dmit)$_2$ は分子性導電体を与える代表的なアクセプター分子であり，種々のドナー分子あるいは閉殻イオンとの錯体は高い導電性の結晶を与える。既に数種の超伝導体がこの錯体を用いて作製されている。ここでは，最近見いだしたイオンチャンネル構造を有する Ni(dmit)$_2$ 錯体について，構造および物性を詳述する。クラウンエーテル存在下に作製した Ni(dmit)$_2$ のリチウム塩は，結晶内にクラウンエーテルの一次元スタックからなるイオンチャンネル構造を持つ。このイオンチャンネルは擬一次元の電導バンドを形成する Ni(dmit)$_2$ のカラムと同方向に成長している。結晶は室温で比較的高い導電率を示すものの，その温度依存性は半導体的である。イオンチャンネル内のリチウムイオンの運動について ^{7}Li-NMR を用いて検討した結果についても述べる。

1．はじめに

金属(dmit)$_2$ 錯体は図1に示す構造を持つ。ただし分子性導体の構成単位として適当な平面4配位構造を示すのは中心金属が Ni, Pd, Pt および Au の場合のみである[1]。結晶内ではこの錯体の pπ 軌道が中心となって電導バンドを形成する。分子性導体の電導バンドの記述には tight-binding 近似が有用である。一次元の場合，

$$\varepsilon = \varepsilon_0 - 2t \cos ka \qquad (1)$$

となる。ここで t はトランスファー積分（$<\phi_n|H|\phi_{n-1}>$）であり，隣り合う分子軌道の重なりがバンド幅を決めていることが分かる。通常の π 電子系では pπ 軌道は分子面に垂直であり，平面分子のスタック軸方向に重なり合うことにより，一次元の電導バンドを形成する。ただし，金属(dmit)$_2$ の場合は，分子短軸方向にせりだした硫黄原子の pπ 軌道によっても隣接分子と重なり合うことが可能であり，結果として錯体単結晶は多次元的な電導バンドを持つことが多い。

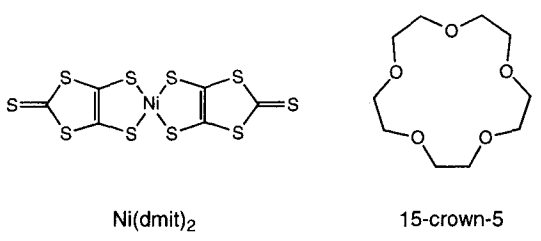

図1　Ni(dmit)$_2$ および 15 crown 5 の構造

金属(dmit)$_2$ の中でも，特に Ni 錯体は良質の単結晶を与えることもあり広く研究が行われている。通常この錯体は $[Ni(dmit)_2]^{2-}$ あるいは $[Ni(dmit)_2]^-$ の状態で安定に存在するが，閉殻イオンとの塩は絶縁体である。導電性を得るためには錯体を酸化し $[Ni(dmit)_2]^{x-}$ $(0<x<1)$ の部分酸化状態を達成する必要がある。部分酸化は通常，電気化学的に行う。適当な支持電解質溶液中に1価の錯体を溶解し定電流電解を行うと，部分酸化された錯体は難溶性のため支持電解質カチオンの塩として陽極に析出する。生成物の結晶性が良い場合は，単結晶として電極表面に成長することとなる[2]。

支持電解質としてアルカリ金属塩を用いることも可能であり，この場合 Ni(dmit)$_2$ のアルカリ金属塩が得られることとなる[3]。今回，アルカリ金属イオンの包摂能を有するクラウンエーテルを溶液中に存在させて結晶作製を行ったところ，アルカリ金属イオンがクラウンエーテルに包摂された状態で結晶内に取り込まれる

ことが明らかとなった。しかも，クラウンエーテルは$Ni(dmit)_2$と同様に結晶内でカラム構造を形成していることが判明した。本稿ではこの様な特異な構造を有するアルカリ金属イオン－クラウンエーテル－$Ni(dmit)_2$塩のうち，Li-15 crown 5-$Ni(dmit)_2$について報告する。

2．結晶構造

図2に結晶構造を示す。結晶の組成は$Li_{0.3}(15\ crown\ 5)_{0.5}[Ni(dmit)_2]\cdot(H_2O)_{0.5}$である。リチウムの組成はICP－MSにより決定した。水素原子の位置はクラウンエーテル環のディスオーダーのために求められなかった。図2(a)はc軸方向から見た積層方式である。$Ni(dmit)_2$が積層したカラムおよびクラウンエーテルが積層したカラムがそれぞれa軸方向に成長していることが分かる。$Ni(dmit)_2$はカラム内で等間隔に積層しており，錯体の形成する平面同士の面間距離は3.70Åである。隣接する$Ni(dmit)_2$カラム同士の接触は弱く，錯体の形成するバンド構造は擬一次元的であることが示唆される。クラウンエーテルはディスオーダーしており，点対称の関係にある2つの配向を持っている。なお，2つのクラウンエーテル環の間には水分子が存在する。図2(b)にはクラウンエーテルの酸素原子のみ表示してある。

リチウムイオンにもディスオーダーがみられる。リチウムイオンの占有位置は各クラウンエーテルの上下に2カ所あるが，錯体組成から考えてそれぞれの位置での席占有率は0.3と言うことになる。このことは，リチウムイオンが，クラウンエーテルが形成するカラム内で複数の場所を取りうる，言い換えれば移動できる可能性を示している。なお，$Ni(dmit)_2$の価数はリチウムイオンの量から逆算すると－0.3ということになるが，水分子の一部がH_3O^+になっている可能性もあり，現在検討中である。

3．電気的性質

$Ni(dmit)_2$のカラムがregularにスタックしていることから，金属的な導電性が期待されたが，室温での導電率は240 S/cmとかなり高いものの，室温以下での電気伝導度の温度依存性は半導体的であった。恐らく，$Ni(dmit)_2$錯体のカラム内での面間距離が比較的長い（金属性の錯体では3.5Å程度）ことと，カウンターカチオンであるリチウムにディスオーダーが見られるためであると考えられる。分子性導体においては数kから20 kbar程度の加圧により，半導体が金属に転移する例が数多く知られている。これは有機物の圧縮率が比較的大きく，しかも圧縮により分子間相互作

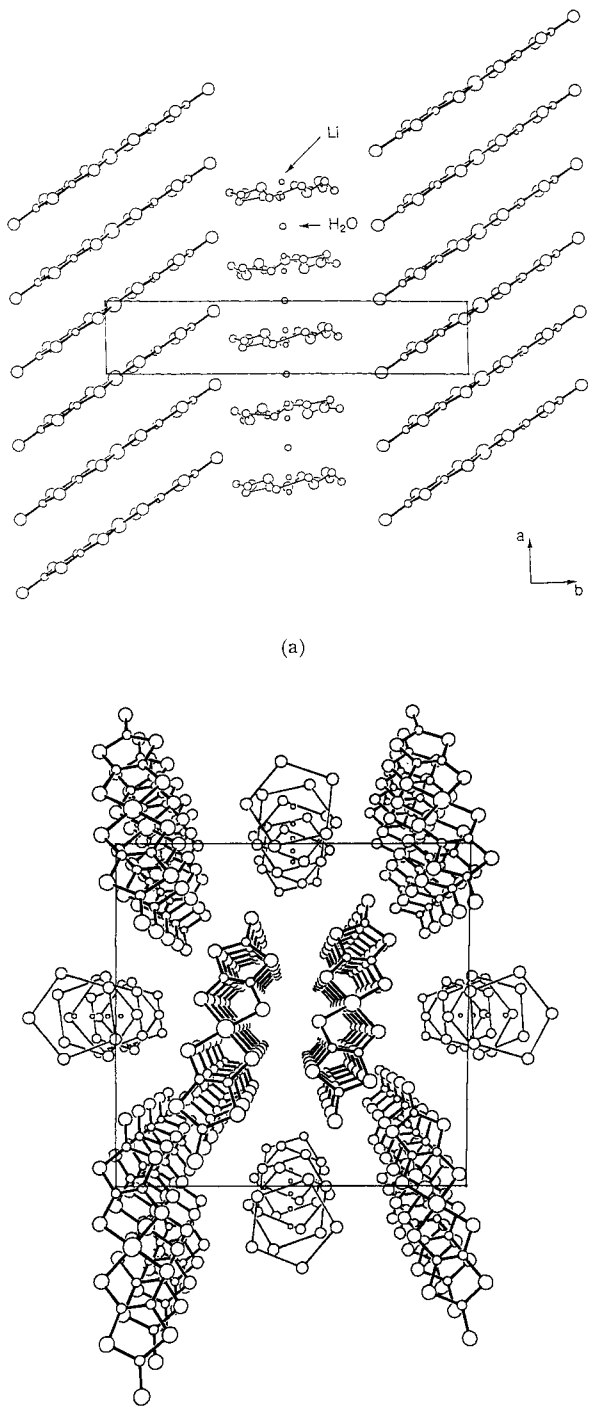

図2 $Li_{0.3}(15\ crown\ 5)_{0.5}[Ni(dmit)_2]\cdot(H_2O)_{0.5}$の結晶構造

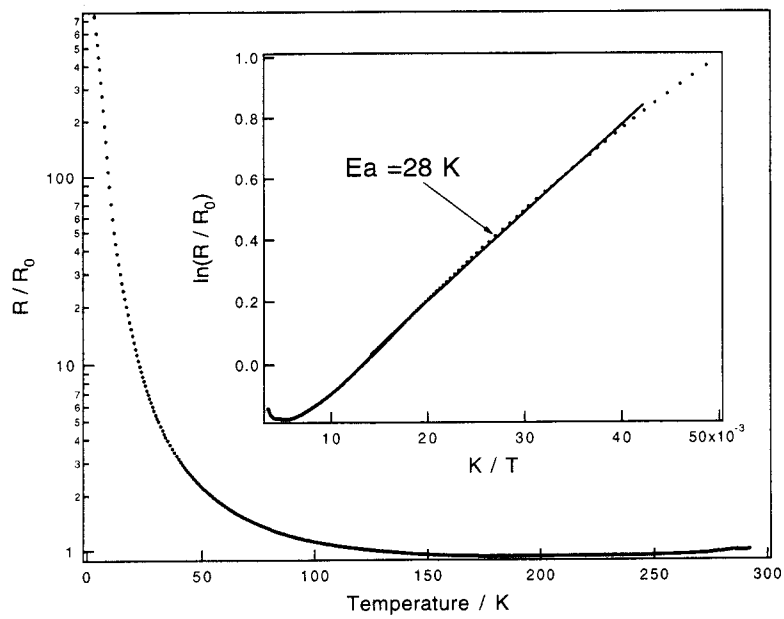

図 3　10 kbar の加圧下における抵抗値の温度依存性

用が増大しバンド構造に多大な変化を与えることが一因である。しかしながら，10 kbar までの加圧では依然として半導体的な挙動を示した。液体ヘリウム温度までの抵抗変化を図 3 に示す。室温付近で温度の低下と共にわずかに抵抗値の減少が見られるが，恐らく mobility の項が利いているためであり，室温で既にギャップは開いているものと考えられる。ただし，低温部分でのアレニウスプロットから求められる活性化エネルギーは温度に換算して 28 K と非常に小さな値を示す。なお，常圧下でファラデー法により帯磁率の温度依存性測定を行うと，Bonner-Fisher 型の挙動を示し，半導体的な電気特性と一致する。

4．リチウムイオンの動的挙動

上にも述べたようにリチウムイオンは結晶内で移動できる可能性を持っている。もしそうであれば，イオン電導性を持つことになるが，その絶対値は電子伝導 (240 S/cm) と比較して数桁以上小さいことが予想される。したがって，通常イオン伝導度測定に用いられるインピーダンス法などは適用することは困難である。そこで，^{7}Li-NMR を測定し，リチウムイオンの結晶内での動的挙動を推定した。図 4 に室温および 123 K において測定したシグナルを示す。低温において明らかに線幅の増大が見られ，温度低下に伴いリチウム

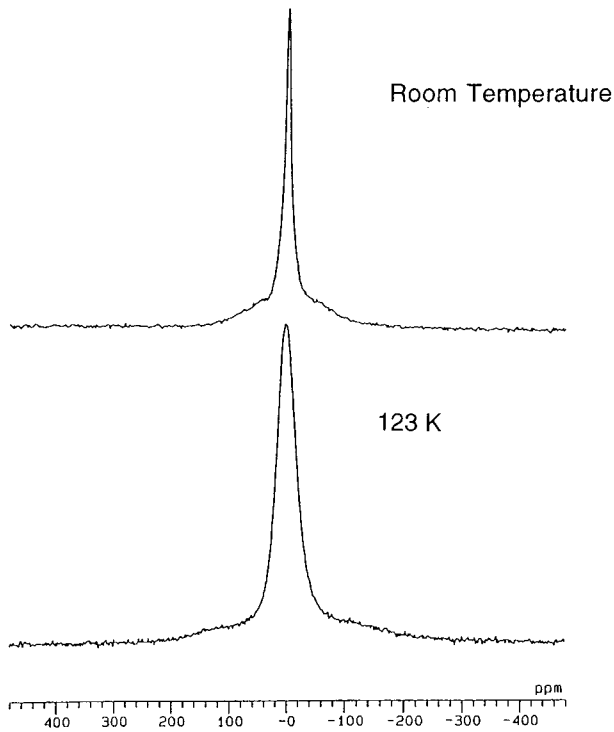

図 4　7 Li-NMR スペクトル

イオンの運動が緩やかになることが示唆される。しかしながら，この様な線幅の増大はリチウムイオンに隣接するクラウンエーテル環の運動の停止に伴って起こ

る可能性もあり，さらに詳細な検討が必要である。

5．今後の展望

上に述べた物質の他にも，現在までに種々のアルカリ金属イオンやクラウンエーテルの組み合わせについて結晶作製を行ったが，多くの場合，同様に結晶内にイオンチャンネルが形成することが判明した。したがって，この系はイオンチャンネル—分子性導体ハイブリッド系とも言うべき，一連の物質系を形成する可能性がある。

この物質系に対する興味は2点に分けられる。1つは分子性導体の側面からの興味である。これまで報告された分子性導体においてはカウンターイオンが並進運動可能な系は知られていなかった。カウンターイオンの運動は電子の見るポテンシャルに大きな摂動を与えることから，イオン伝導—電子伝導ハイブリッド系としての新たな電子機能発現が期待される。もう一つは人工イオンチャンネルという側面からの興味である。生体内でイオンチャンネルが担う役割の重要性は今更に指摘するまでもなく，また生体系を模倣した分子機能素子実現を目指して種々の人工イオンチャンネルが構築されている[4,5]。この系で特筆すべきは，イオンチャンネルが電子系とカップルしている点である。したがって，電子系を制御することにより例えばイオン流束を制御出来る可能性もあり，イオンチャンネルの新たなモデル系を与えるものとして興味深い。

いずれの場合も，単結晶だけではなく薄膜系に展開することでデバイス応用等への可能性が開けるものと思われる。既に金属$(dmit)_2$錯体のLB膜については報告している[6,7]。本系についてもの今後LB膜化の検討を行う予定である。

謝　辞

本研究はウエールズ大学Underhill教授，ケンブリッジ大学Friend博士および物質工学工業技術研究所本田一匡博士との共同研究である。また，ICP-MSを測定して頂いた物質工学工業技術研究所野々瀬菜穂子博士に深謝する。

【参考文献】

[1] P. Cassoux, L Valade, H. Kobayashi, A. Kobayashi, R. A. Clarck and A. E. Underhill, Coordination Chemistry Reviews, 110, 115 (1991).

[2] T. Nakamura, A. E. Underhill, A. T. Coomber, R. H. Friend, H. Tajima, A. Kobayashi and H. Kobayashi, Inorg. Chem., 34, 870 (1995).

[3] R. A. Clarck and A. E. Underhill, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 228 (1989).

[4] M. J. Pregel, L. Jullien and J.-M. Lehn, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1637, 1992.

[5] M. R. Ghadiri, J. R. Granja and L. K. Buehler, Nature, 369, 301 (1994).

[6] H. Isotalo, J. Paloheimo, Y. F. Miura, R. Azumi, M. Matsumoto and T. Nakamura, Phys. Rev. B, 51, 1809 (1995).

[7] Y. F. Miura, H. Isotalo, K. Kawaguchi, T. Nakamura and M. Matsumoto, Appl. Phys. Lett., 63, 1705 (1993).