



Title	導電性[Ni(dmit) <sub>2</sub> ]錯体中に形成した超分子カチオンの自己組織化構造
Author(s)	芥川, 智行; 中村, 貴義
Citation	電子科学研究, 5, 62-63
Issue Date	1998-01
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/24411">https://hdl.handle.net/2115/24411</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	5_P62-63.pdf



# 導電性 $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ 錯体中に形成した 超分子カチオンの自己組織化構造

有機電子材料研究分野 芥川智行, 中村貴義

18-クラウン-6-エーテル (18C6) がアルカリ金属イオン ( $\text{M}^+$ ) を包接して形成する超分子カチオンを伝導性  $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$  錯体に導入し、結晶構造と電気伝導性を  $\text{M}^+$  のサイズをパラメータとして系統的に評価した。生体系のイオン輸送・分子イオノエレクトロニクス素子等の観点から興味深い人工イオンチャンネル構造に着目し、その分子組織化過程を制御する事を試みた。結晶化溶媒中における  $\text{M}^+$  と 18C6 分子間の錯形成定数 ( $\log K_c$ ) が、イオン捕獲型からイオンチャンネル型に至る超分子組織化構造を決定している事が示唆された。

## 1 はじめに

生体内における信号伝達機構の一つに、生体膜内のイオンチャンネルを  $\text{H}^+$ ・ $\text{Na}^+$ ・ $\text{K}^+$ 等のイオンが流れる事で発生するイオン束流が挙げられる。生体イオンチャンネルは、大量のイオンを選択的に流す事が可能であり、さらにイオン束流の制御システムを併せ持つ高度な組織化構造体である<sup>[1]</sup>。一方、人工イオンチャンネル構造では、イオン伝導度・開閉の揺らぎ・選択性・電位依存性の制御を有機合成的にデザインする事が可能であり、イオノエレクトロニクス素子の構築という観点から興味を持たれている<sup>[2]</sup>。

ジチオレン系金属錯体である  $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$  分子は、 $\pi$ 共役系が広がった平面構造を有し、その $\pi$ - $\pi$ 軌道間の重なりによって形成した1次元的なカラムは、良好な伝導パスを与える。さらに有機超伝導体の構成分子としても知られている<sup>[3]</sup>。電子伝導性の  $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$  カラムと人工イオンチャンネル構造が結晶中で共存した系は、イオン束流をトリガーとする電子伝導制御系のモデルとなり、新規なイオノエレクトロニクス或いはセンサー材料を構築する際の基礎概念を提出すると考えられる。

我々は、18-クラウン-6-エーテル (18C6) とアルカリ金属イオン ( $\text{M}^+$ ) が作り出す様々なタイプの超分子カチオン構造を電子伝導性  $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$  カラムに共存させた高伝導性ラジカル塩に注目してきた。本研究では、超分子カチオン構造の一つであ

る人工イオンチャンネル構造に主眼を置き、チャンネル型組織化構造を出現させる為の設計指針を提出すると共に、その検証を試みた。

## 2 $\text{M}^+_x(18\text{C}6)[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_y$ 錯体

$\text{M}^+_x(18\text{C}6)[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_y$  錯体は、アセトニトリル ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) 溶媒中に  $\text{M}^+$  と 18C6 を共存させて  $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$  イオンを部分電解酸化する事で黒色単結晶として単離される。 $\text{M}^+$  を  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Cs}^+$  と変化させて得られる一連の錯体の電気伝導性と結晶構造を調べたところ、 $\text{M}^+=\text{Cs}^+$  の錯体が、18C6 と  $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$  分子の均一な積層構造から構成される人工イオンチャンネル型の超分子組織体を有する  $\text{Cs}^+_{0.8}(18\text{C}6)[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$  錯体である事が示された。さらに、この錯体は約  $20\text{Scm}^{-1}$  の高い室温電気伝導性を保持している事が明らかとなった。錯体中の  $\text{Cs}^+$  は、非化学量論的に取り込まれており、18C6 分子の酸素原子が  $\text{Cs}^+$  に対して上下方向からサンドイッチ型に 12 配位する事でイオンチャンネル構造を構築している<sup>[4]</sup>。しかしながら、18C6 分子の空孔に対して大きなイオン半径を有する  $\text{Cs}^+$  では、イオン束流の発生という点での興味は失われる。そこで、より小さなイオン半径を有する  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  イオンを含む系で、人工イオンチャンネル構造を発生させる事を試みた。

### 3 イオンチャンネルの設計

CH<sub>3</sub>CNを溶媒として得られるNH<sub>4</sub><sup>+</sup>(18C6) [Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>錯体は、図1aに示される様に18C6分子の空孔内にNH<sub>4</sub><sup>+</sup>イオンが完全に捕獲された超分子カチオン構造を有している<sup>[5]</sup>。この様なイオン捕獲型の超分子構造は、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>に対する18C6分子の高い包接能力(logK<sub>c</sub>=4)を考えると妥当な結果である。人工イオンチャンネル構造を発生させる為の作業仮説として、18C6分子のNH<sub>4</sub><sup>+</sup>に対する包接能の低下(logK<sub>c</sub>の低下)を想定し、人工イオンチャンネル構造の自己組織化を検討した。錯形成時におけるlogK<sub>c</sub>値の低下は、結晶化溶媒であるCH<sub>3</sub>CNからより極性の高いCH<sub>3</sub>CN-acetone(1:1)或いはCH<sub>3</sub>CN-H<sub>2</sub>O(9:1)混合溶媒系に変化させる事で行った。

CH<sub>3</sub>CN-H<sub>2</sub>O(9:1)中、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>と18C6の共存下で得られた結晶は、Cs<sup>+</sup>錯体と同様な組成を有すNH<sub>4</sub><sup>+</sup><sub>0.7</sub>(18C6) [Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>である事が示され、その結晶構造解析から、NH<sub>4</sub><sup>+</sup><sub>0.7</sub>(18C6)超分子カチオンが人工イオンチャンネルとして結晶内に組織化している事が確認された(図1b)。イオンチャ

ネル中のNH<sub>4</sub><sup>+</sup>イオンは18C6分子平面に対して上下2カ所のサイトにディスオーダーして存在し、弱いNH<sub>4</sub><sup>+</sup>-O水素結合が18C6分子間を連結する事で人工チャンネル構造が形成している。M<sup>+</sup>=Li<sup>+</sup>とNa<sup>+</sup>の場合においても、イオンチャンネル構造への組織化が観測されており、前者の場合ではLi<sup>+</sup>が空孔内で運動している事が<sup>7</sup>Li-NMRの測定から明らかとなっている。

### 4 まとめ

導電性[Ni(dmit)<sub>2</sub>]錯体の超分子カチオン構造に注目し、カチオン捕獲型構造を人工イオンチャンネル構造へ組織化させる事を試みた。錯形成定数(logK<sub>c</sub>)をそのパラメーターとして用いる事で、logK<sub>c</sub>(ca. 2)の低下が人工イオンチャンネル構造への自己組織化を誘起する事が示された。電子伝導性を有する系で、イオン束流の発生が可能な人工イオンチャンネル場の設計が予測可能となったが、生体イオンチャンネルで実現している大きなイオン束流の発生とその制御機構の導入が今後解決すべき課題である。

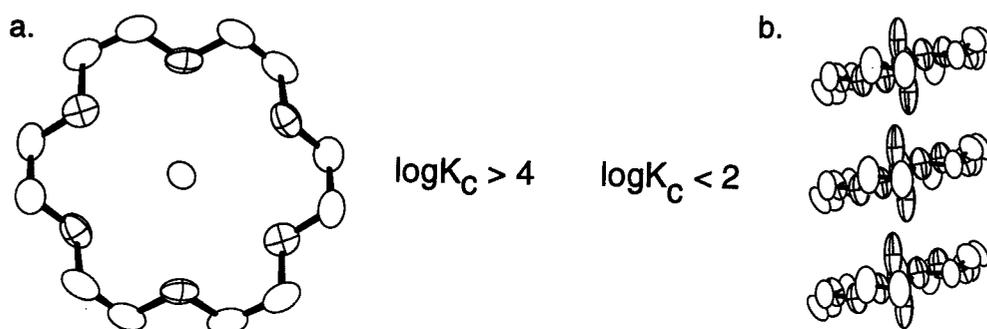


図1. NH<sub>4</sub><sup>+</sup>(18C6)超分子カチオン構造。a) イオン捕獲型NH<sub>4</sub><sup>+</sup>(18C6)カチオン(logK<sub>c</sub>=4)。b) イオンチャンネル型カチオン(logK<sub>c</sub>=ca.2)。

#### [参考文献]

- [1] 小夫家芳明: 有機合成協会誌. 53, 451 (1995).
- [2] J. -M. Lehn: Supramolecular Chemistry (Eds. U. Anton), VCH (1995).
- [3] P. Cassoux. et al., Coord. Chem. Rev., 110, 115 (1991).
- [4] 芥川智行, 中村貴義: 電子科学研究. 4, 75 (1996).
- [5] T. Akutagawa, T. Nakamura, T. Inabe, A. E. Underhill, Synth. Met., 86, 1861 (1997).