

研究課題別評価

1. 研究課題名： 動的イオン場を介した電子物性制御
2. 研究者氏名： 芥川 智行
3. 研究のねらい

電荷移動錯体中に、“動的イオン場”と呼ぶ、超分子化学の手法から設計された機能ユニットを導入し、新規な π -電子物性の制御系を開発する事を研究目的とした。電荷移動錯体では、部分酸化された π -共役平面分子が 1 次元的に積層する事で π -バンドを形成し、導電機能を発現する。また、積層様式や電子相関の効果により、 π -電子スピンの結晶中で孤立し、磁性機能を発現する事も可能である。一方、2 次電池や燃料電池中に存在する固体電解質中では、イオンやプロトン粒子が超イオン伝導体として固体中で運動している。本研究で着目した“動的イオン場”とは、固体中でイオンやプロトンの運動・認識を実現するデザインされた場を意味する。動的イオン場と電子機能を担う π -電子系を共存させる事で、電子・イオン（プロトン）連動性に起因する、新規な物性制御系の構築を目指した。電子とイオン（プロトン）の連動現象は、生体エネルギー変換に於ける基本的な情報伝達過程として重要である。しかしながら、電子材料や固体物性の観点から、電子・イオン（プロトン）連動性の物質設計・物性制御系への展開についての明快なアプローチは存在しない。本研究では、その実現の為にイオンチャンネル・超分子構造・水素結合を利用した“動的イオン場”の設計を分子錯体系で実現し、その構造構築・電子物性評価・ナノスケール化に関する検討を試みた。

4. 研究成果及び自己評価：

導電性や磁性機能を発現させる為に導入する π -共役平面分子として、電子受容体 7,7,8,8-tetracyano-p-quinodimethane (TCNQ)及びジチオレン系の金属錯体である $\text{Ni}(\text{dmit})_2$ ($\text{dmit} = 2\text{-thioxo-1,3-dithiol-4,5-dithiolate}$)を用いた。これらの分子から作製される電荷移動錯体は、その対成分としてカウンターカチオンを結晶中に含んでいる。それを“動的イオン場”として利用する事で、研究成果(1)から(3)までの電子・イオン（プロトン）連動系を新規に作製した。また、イオン認識が可能な電子受容体分子としてマクロサイクリックビス TTF 分子を合成し、そのラングミュアー・プロジェクト(LB)膜の作製について検討したところ、分子集合体ナノワイヤを見出すに至った(4)。以下で、主たる研究成果である(1)から(4)について、研究結果、自己評価および今後の展開についてまとめる。

研究成果(1)： イオンチャンネルを含む分子性導体の作製

人工イオンチャンネルは、生体模倣による新規な分子デバイス構築の観点から、活発な研究が行われている。本研究では、クラウンエーテル分子を結晶中で配列させる事で、イオンチャンネル構造を含む $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ 錯体を構築した(1, 2)。18-crown-6 分子は、6つの酸素原子がエチレン基で環状に繋がる事で、分子中央に穴が開いている。すなわち、この穴を介したイオン運動が実現可能となる。錯形成定数を用いた考察から、クラウンエーテル分子の 1 次元配列から形成するイオンチャンネル構造を、導電性の $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ 分子の積層構造と共存させた。新規錯体の組成は、 $(\text{M}^+)_x(18\text{-crown-6})[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$ であった。チャンネル内の M^+ イオンのサイズを、最も小さな Li^+ から最大の Cs^+ まで系統的に変化させる事で、イオンの動的自由度を制御した系を作製した。一連の錯体

の構築により、電子物性に及ぼすイオン・電子運動性の評価を実現した点は、固体物性の観点から自己評価できる。その結果、チャンネル内イオンの運動自由度が、[Ni(dmit)₂]分子上の伝導電子における局在・非局在性と密接に関連する事が示された(2)。電子・イオン運動性の存在により、伝導電子系に対する局在化ポテンシャルが、ダイナミックな摂動を受け、その電子状態を1次元 Heisenberg 反強磁性、Disordered 反強磁性、金属状態まで変化させる事が可能となった。単結晶を用いた物性評価によって、電子・イオン運動性の存在を系統的に評価可能な初の錯体系を実現できた点を自己評価している。

本系の今後の応用的な側面の展開としては、電子・イオン運動材料の電界発光素子における電子・ホール輸送層への適用が考えられる。また、より強い電子・イオン運動性の設計から、劇的な相転移現象を伴う固体物性の制御系への展開が可能である。

関連論文リスト

- 1) [Ni(dmit)₂] Salts with Supramolecular Cation Structure; T. Akutagawa, T. Nakamura, Coord. Chem. Rev., 198, 297-311 (2000).
- 2) Ionic Channel Structures in (M⁺)_x(18-crown-6)[Ni(dmit)₂]₂ Molecular Conductors, T. Akutagawa, T. Hasegawa, T. Nakamura, S. Takeda, T. Inabe, K. Sugiura, Y. Sakata, A. E. Underhill, Chem. Eur. J., 7, 4902-4912 (2001).

研究成果(2) : 電子・プロトン混合伝導性を有する分子性錯体の開発

ナフィオン膜に代表されるプロトン伝導膜は、次世代クリーンエネルギーとして注目を集めている燃料電池における、固体イオン電解質として利用されている。このような固体電解質における電子伝導性は、不必要である事から、その機能の複合化に関する研究は皆無であった。しかしながら、生体内の段階的なエネルギー伝達過程は、電子・プロトン運動性に支配されている。これを、固体物性・新規な材料の観点から再考したのが本研究である。

その実現にあたり、電子伝導が可能な TCNQ 分子の積層構造とプロトン伝導が可能な水素結合性の超分子チャンネル構造の共存系を作製した(1)。プロトン伝導チャンネルは、多段階プロトン移動系である 2,2'-bi-1H-benzimidazole(H₂BBIM)分子を利用する事で実現できた。本分子は、生体分子として重要なヒスチジン骨格を有し、2段階のプロトン供与とプロトン受容が可能である。その1プロトン化状態である H₃BBIM⁺状態を利用する事で、水素結合性の超分子チャンネル構造の形成を見出した。チャンネル内には、水分子と塩素イオンが存在し、その運動がプロトン伝導性と密接に関連している事を明らかにした。本錯体の電気伝導度は、室温で約 10 Scm⁻¹と、良好な値を示した。一方、室温に於けるプロトン伝導度が 10⁻³ Scm⁻¹にも達し、これは低分子錯体としては、極めて高い値であった(1)。分子性錯体におけるこのような高いプロトン伝導性の報告例は皆無であり、新規なプロトン・電子混合伝導系を構築できた点を評価している。また、固体物性の観点から、電子・プロトン運動性の存在によるプロトン系の運動自由度の変化と電子系の相転移を対応させた点も自己評価できる。

本錯体の今後の応用的な発展として、燃料電池内で利用されるナフィオン膜と多孔質電極を接合させる際のバインダー材料としての利用を考えている。有機系の複合輸送材料は、ナフィオン膜

の様な有機材料との親和性が高いと考えられ、燃料電池の発電効率の向上が期待できるであろう。また、今回作製した1次元⁻電子系を、2次元・3次元に拡張する事で、より劇的な電子系の相転移現象の出現が期待できると考えている。

関連論文リスト

- 1) Coupled Protonic and Electronic Conduction in Molecular Conductor: [2-(2-1H-benzimidazolyl)-1H-benzimidazolium] TCNQ, T. Akutagawa, T. Hasegawa, T. Nakamura, T. Inabe, G. Saito, submitted for publication (J. Am. Chem. Soc.)

研究成果(3) : 超分子カチオン構造を含む分子磁性体

超分子化学は、イオン抱接の様な弱い分子間相互作用を人工的に設計する事で、機能発現に必要な分子組織構造を設計する学問体系である。本研究全体で着目する“動的イオン場”の設計に際して、超分子カチオン構造を利用した手法の妥当性についての検討を試みた。研究に用いた錯体系は、M-(crown ethers)-[Ni(dmit)₂]塩である。M塩とクラウンエーテルもサイズ、形状、価数及びスピン等を様々に変化させる事で発生する超分子カチオン構造の多様性について、[Ni(dmit)₂]分子の配列制御の観点から考察を行った。Mイオンの多様性として、1価イオンから2価及び遷移金属イオンまでを対象とする事で、板状(3,4)・サンドイッチ型(1,5)・ピラミッド型(1)・駒状(2,5)等の多彩な超分子カチオン構造を実現した。それぞれの[Ni(dmit)₂]分子の配列様式は、マーデリングエネルギーと van der Waals 相互作用を反映して、1次元鎖、ダイマー鎖及び3量体など多彩な様式が実現できた。これは、[Ni(dmit)₂]分子の S = 1/2 スピン配列に反映され、多様な磁性が出現する事を明らかにした。分子性導体や磁性体の構築に際し、超分子カチオン構造を利用した配列制御法が有効である事を示せた点で、本研究成果は評価できるものである(5)。超分子カチオン構造を利用した配列制御系に関する基礎データがかなり蓄積された事から、本データベースを利用した“動的イオン場”の設計へと進展可能である。最近、固体中での分子ローター構造の実現など、本研究成果から発展した興味深い系が実現されつつある。今後の更なる発展が期待できる。

関連論文リスト

- 1) M⁺(12-crown-4) Supramolecular Cations (M⁺ = Na⁺, K⁺, Rb⁺, and NH₄⁺) within Ni(dmit)₂ Molecular Conductor, T. Akutagawa, T. Hasegawa, T. Nakamura, S. Takeda, T. Inabe, K. Sugiura, Y. Sakata, A. E. Underhill, Inorg. Chem. 39, 2645-2651 (2000).
- 2) Co²⁺(15-crown-5) magnetic supramolecular cation in [Ni(dmit)₂]⁻ spin system, T. Akutagawa, S. Nishihara, N. Takamatsu, T. Hasegawa, T. Nakamura, T. Inabe, J. Phys. Chem. Sect. B, 104, 5871-5873 (2000).
- 3) One-dimensional Antiferromagnetic Chain in [Ni(dmit)₂]⁻ Salts of [K⁺ or Rb⁺ (4,13-diaza-18-crown-6)] Supramolecular Cation; N. Takamatsu, T. Akutagawa, T. Hasegawa, T. Nakamura, T. Inabe, W. Fujita, K. Awaga, Inorg. Chem., 39, 870-871 (2000).
- 4) Potassium bis(4,5-dimercapto-1,3-dithiole-2-thionato)nickelate 1,4,7,10,13,16-hexaoxa-2,3:11,12-dibenzocyclooctadeca-2,11-diene propanone solvate, K. Shitagami, T. Akutagawa, T.

Hasegawa, T. Nakamura, N. Robertson, Acta. Cryst. Sect. C57, 1271-1273 (2001).

- 5) Diversity in the d -spin arrangement of $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ anions in divalent Ca^{2+} (crown ether) supramolecular cation salts, T. Akutagawa, N. Takamatsu, K. Shitagami, T. Hasegawa, T. Nakamura, T. Inabe, W. Fujita, K. Awaga, J. Mater. Chem., 11, 2118-2124 (2001).

研究成果(4) : 電子 イオン認識型の分子集合体ナノワイヤ

ナノスケールの電子素子作製の観点から、無機半導体を用いたナノワイヤに関する研究が活発に行われている。一方 π -共役平面分子から構成される電荷移動錯体は、 π -スタック様式の多様性、電子状態の低次元性から、分子ナノワイヤ構造の作製に適した系であると考えられる。本研究では、電子 イオン認識性を有するマクロサイクリック TTF 分子を設計し、その電荷移動錯体が形成する単分子膜ドメイン構造を利用した分子集合体ナノワイヤの作製に関する研究を試みた。更に、ナノワイヤ間のネットワーク構造を実現し、分子デバイスへの展開を目指した研究を行った。分子の設計に際しては、電荷移動相互作用が可能な TTF 部位とイオン認識が可能なクラウンエーテル部位を同時に導入した後、気 液界面において単分子膜を形成させる為、長鎖アルキル基の導入を行った(3)。作製した F_4 -TCNQ との電荷移動錯体は、安定な水面上単分子膜を形成する事が判明した。イオン認識を行う為、下層水にアルカリ金属イオンを導入してマイカ基板上に単分子膜を移行させると、基板上に配列したナノワイヤ構造が出現する事を新規に見出した(3)。典型的なナノワイヤのサイズは、2(高さ) x 50(幅) x ~100(長さ) nm^3 程度であり、下層水へのイオンの添加が、基板上におけるナノワイヤの配向方向に規則性を出現させる事が示された。更に、マイカ基板の対称性を保持したナノワイヤの接合様式が観測され、神経類似の複雑なネットワーク構造の作製が可能となった。このようなナノワイヤネットワークの自発的な成長は、無機半導体ナノワイヤでは実現不可能であり、分子集合体に特徴的な現象と考えられる。分子集合体から、ナノワイヤネットワーク結合を初めて実現した点を自己評価している。今後の課題としては、ナノワイヤ一本の導電性評価を実現し、その分子素子構造の作製までを行う必要性を考えている。ナノスケールの電子デバイス作製の観点から、新しい組織構造の構築法として更なる発展を行いたい。電荷移動錯体を基礎とする有機ナノ構造の作製は、他に研究例が皆無である事から、それら物質群の多様性を加味すると今後の発展が大いに期待できる研究成果であると考えている。

関連論文リスト

- 1) Crystal Structures and Optical Properties of Cation Radical Salts of Tetrathiafulvalene Trisannulated Macrocycle; T. Akutagawa, Y. Abe, T. Hasegawa, T. Nakamura, T. Inabe, K. Sugiura, Y. Sakata, C. A. Christensen, J. Lau and J. Becher, J. Mater. Chem., 9, 2737 (1999).
- 2) Tuning of Intramolecular π - π Overlap Mode of Tetrathiafulvalene Bisannulated Macrocycles in the Open-shell Electronic State; T. Akutagawa, Y. Abe, T. Hasegawa, T. Nakamura, T. Inabe, C. A. Christensen, and J. Becher, Chem Lett, 132-133 (2000).
- 3) Formation of Oriented Molecular Nanowires on Mica Surface, T. Akutagawa, T. Ohta, T. Hasegawa, T. Nakamura, C. A. Christensen, J. Becher, submitted for publication (Proc. Nat.

Acc. Sci).

5. 領域総括の見解

分子科学の視野には、無機電子材料には無い機能性（機能単位の分子レベル化、分子認識、イオン輸送機能、有機磁性体など）の開拓や、更に将来の夢として分子素子の実現が意識されている。本研究は、有機合成化学の立場から、多種多彩な有機物質の電子物性を制御するための指導原理として、“動的イオン場”という概念を導入し、いくつかの原形的物質群に着目して、指向性のイオン伝導性、電子とプロトンの連動的機能性、分子磁性体の3種の新規機能性を有する有機物質の開拓を主要な目標とした。それぞれの物質系で所期の機能性を実現するための“動的イオン場”として、機能要素的な超分子が設計・合成され、それらを含む試料が作製された。その特性評価の結果は、研究期間内に公表された8編（いずれも本人を筆頭著者とする）の英文原著論文に報告され、“さきかけ”研究に価する評価を内外の研究者から得ている。広い分野に属する本領域の他の研究者との積極的交流が、学際性に富んだ本研究の展開を助けたことも付記したい。