

分子性導体から分子デバイスへ - 分子プログラム法の開拓

有機電子材料研究分野 芥川智行, 長谷川達生, 中村貴義

1 はじめに

分子デバイスは、個々の機能を持つ分子あるいは分子集合体が空間的に制御されて配列し、それらの間が何らかの相互作用を通じて inter-connect することにより形成される。さらに、これら分子、分子集合体の協同的な相互作用により、様々な融合機能が発現される。従って分子デバイスにおいては、シリコンテクノロジーに代表されるような、微細加工によるトップダウンの方法論によるデバイス構築は困難であり、現在盛んに研究されている分子マニピュレーション法を以てしても、デバイス生産性などの点で多くの困難を伴う。

一方、究極の分子機械である生体においては、分子が自己集積してナノストラクチャを形成し、さらにその超分子集合体が集積して、細胞、組織、さらには個体が形成し、結果として高度な機能を発現している。分子デバイスにおいても、この様なボトムアップの方法論によるアーキテクチャの構築を考えるべき段階に来ている。

我々は、あらかじめ分子を設計し、分子間の認識部位を分子自身に導入しておくことで(分子プログラム)、外部からの最小限のコントロールにより、望む分子の相対配置(デバイスアーキテクチャ)をメソスコピック領域において実現するための、分子プログラム法を提案している。メソスコピック領域において、個々の機能性分子を自己集積させることにより、分子デバイスの基本となる複雑なアーキテクチャーを容易に構築する方法を確立し、さらにその高度に秩序だった組織体における、分子あるいは分子集合体間の協同的な相互作用に基づく複合的な光・電子機能を開拓し、分子デバイス実現への道程を明らかにすることが本研究分野の目標である。

本稿では、構造-機能相関に最も有利な単結晶状態において分子プログラム法の開拓を行った結果について述べる。結晶においては、超分子アーキテクチャーは自己集積により形成されるが、結晶内におけ

る分子配列制御さらにはその結果生ずる機能を制御するために、十分な分子設計すなわち分子プログラムが必要である。本研究においては、結晶内での分子間の電子相互作用により大きく物性を变化させる分子性物質を用い、さらに超分子化学的な立場から分子性物質およびその対成分を修飾することを通じて、新奇な構造および物性を有する分子性結晶を得た。以下、今回用いた2種類の分子性物質(Ni(dmit)₂、マクロサイクリックTTF)について、これまでに得られた結果を紹介する。

2 超分子カチオンを含む Ni(dmit)₂ 錯体

[Ni(dmit)₂] は電気伝導性錯体を与えるアクセプターであり、高導電性の結晶、さらには超伝導体を与えることから注目されている。結晶内では、[Ni(dmit)₂] が形成する伝導バンド内の電子の電荷を中和するためにカウンターカチオンが必須であるが、通常はアルキルアンモニウムや無機カチオンなどが用いられる。これらの閉殻カチオンは結晶内に周期的なポテンシャルを形成するが、基本的に伝導物性等への積極的な寄与はない。最近我々は、クラウンエーテルなどのポリエーテル化合物を利用して、結晶内に超分子カチオン構造を構築することが可能であることを見いだした。クラウンエーテルの大きさや、カチオンとして用いるアルカリ金属あるいはアルカリ土類金属の種類により、様々な超分子カチオン構造が結晶内に形成される。たとえば、クラウンエーテルが結晶内に一次元的にスタックし、イオンチャンネル構造が導電性分子結晶の中に自己集積化する。クラウンエーテルとして 12-crown-4, 15-crown-5, 18-crown-6 を用いているが、これらの形成する超分子構造について、以下に詳述する。また、得られた結晶の電気物性を、超分子カチオン構造内のイオンを通じて制御する可能性についても触れる。

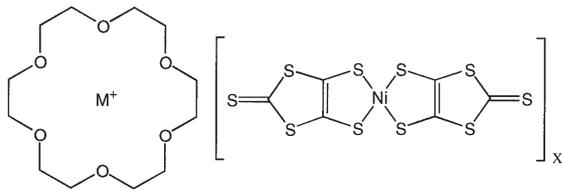


図1 クラウンエーテル包接イオン-[Ni(dmit)]の分子構造

2.1 12-crown-4 塩

12-crown-4 は種々のアルカリ金属カチオンとともに、超分子構造を与える。代表的なものとして、 $\text{Li}^+_2(12\text{-crown-4})[\text{Ni}(\text{dmit})](\text{acetoene})$ の超分子構造を図2に示す。結晶は $[\text{Ni}(\text{dmit})]$ の導電シートと超分子カチオンから形成され、超分子カチオン $\text{Li}^+_2(12\text{-crown-4})$ は dimeric pentacoordinated cavity という特異な構造を有している。また、 $[\text{Ni}(\text{dmit})]$ は4量体構造からなっており、結果として半導体的な電気伝導を与える ($\sigma_{\text{RT}} = 30\text{S/cm}$)。また、5.8kbar の加圧により、導電挙動に変化が生ずることが判明している。12-crown-4 を含む塩についてはこのほかにナトリウム、カリウム、ルビジウムおよびアンモニウムをカウンターカチオンとするものについて得られている。アルカリ金属イオンの塩は、12-crown-4 のキャピティがイオン半径よりも小さいことを反映して、超分子カチオンはサンドイッチ構造を有している。一方、アンモニウムの場合は、ピラミッド構造をとる。超分子カチオンの構造についての詳細な検討および電子物性についての検討を現在行っているところである。

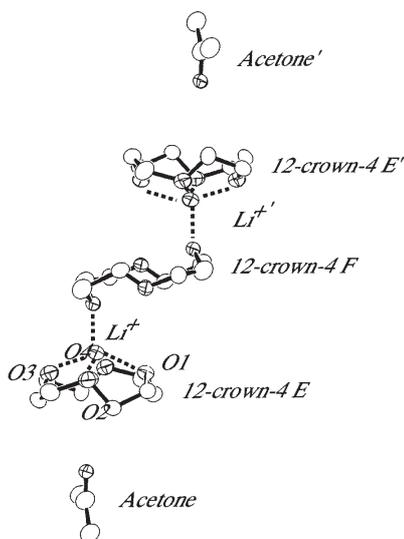


図2 超分子イオン $\text{Li}^+_2(12\text{-crown-4})$ の構造

2.2 15-crown-5 塩

Li^+ と 15-crown-5 を用いることにより、 $\text{Li}^{+0.6}(15\text{-crown-5})[\text{Ni}(\text{dmit})](\text{H}_2\text{O})$ の組成を持つ結晶が得られる。結晶構造を図3に示す。クラウンエーテルの均一なスタックにより、イオンチャンネル構造が形成している。 Li^+ はクラウンエーテル環の上下にサイトを有し、錯体の組成からサイトの占有率は30%である。このことは、 Li^+ がイオンチャンネル内で複数のサイトをとりうる、換言すれば移動できるということを意味している。実際に電子プロック法による測定から結晶内でのイオン伝導が示唆されている。一方、 $[\text{Ni}(\text{dmit})]$ は均一なスタックが ladder 状に配列した特異な構造を形成する。本系のスピンラダーとしての評価はまだ行っていないが、均一なスタックを反映して $\sigma_{\text{RT}} = 240\text{S/cm}$ と、高伝導性を示す。

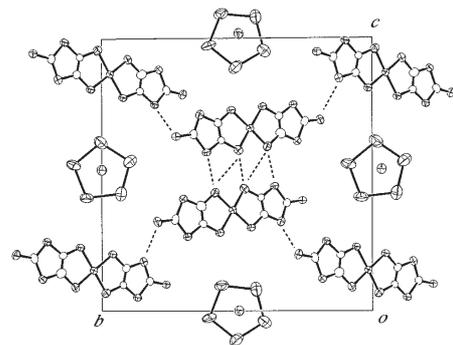
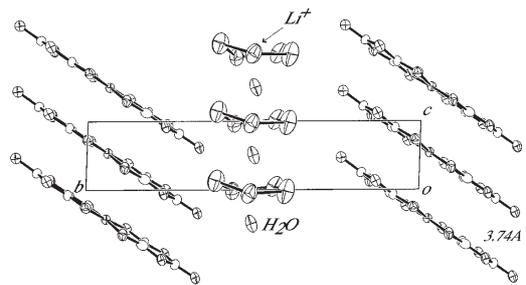


図3 $\text{Li}^{+0.6}(15\text{-crown-5})[\text{Ni}(\text{dmit})](\text{H}_2\text{O})$ の結晶構造

2.3 18-crown-6 塩

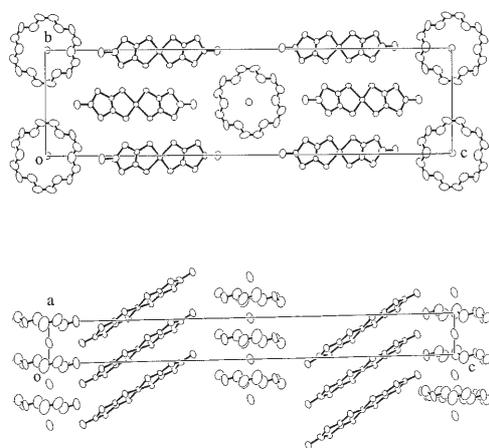
18-crown-6 を含む塩については、多形も含めて9種類の結晶が得られた。結果をまとめて表に示す。結晶構造は超分子カチオンの構造から互いに同型である3種類 (type) に分類することが可能である。

Table. 1 Ni(dmit)₂ Salts with 18-Crown-6 Supramolecular Cations

Composition	Solvent	$\kappa_{RT}/\text{Scm}^{-1}$	Crystal type
$\text{Li}^+ \cdot (18\text{-crown-6})[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_3(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{CN})_{0.5}$	CH_3CN	0.04	I
$\text{Li}^+ \cdot (18\text{-crown-6})[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$	CH_3CN -acetone	11.2	III
$\text{Na}^+ \cdot (18\text{-crown-6})[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_3(\text{H}_2\text{O})_{0.5}(\text{CH}_3\text{CN})$	CH_3CN	0.06	I
$\text{Na}^+ \cdot (18\text{-crown-6})[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$	CH_3CN -acetone	12.0	III
$\text{K}^+ \cdot (18\text{-crown-6})[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_3$	CH_3CN	0.08	II
$\text{Rb}^+ \cdot (18\text{-crown-6})[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_3$	CH_3CN	0.2	II
$\text{Cs}^+ \cdot (18\text{-crown-6})[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$	CH_3CN	17.0	III
$\text{NH}_4^+ \cdot (18\text{-crown-6})[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_3$	CH_3CN	0.40	II
$\text{NH}_4^+ \cdot (18\text{-crown-6})[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$	CH_3CN - H_2O	30.0	III

この中で、type-III の結晶はイオンチャンネル構造を有する(図4)。イオンチャンネルの構造はカチオンの種類によりわずかに異なるが、いずれの場合も結晶中のカチオンの数はクラウンエーテルの数より少なく、非化学量論的である。これら結晶の電気伝導度の温度依存性を測定したところ、いずれの場合も、室温付近では温度に殆ど依存しない電気伝導性を示すにもかかわらず、最終的には低温ですべて半導体に転移した。このような導電挙動は、同様にイオンチャンネル構造を持つ $\text{Li}^+ \cdot (15\text{-crown-5})$ 塩でも観測された。一つの可能性として、低温でイオンチャンネル内のイオンの運動が freeze するため、 $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ が形成する擬一次元的な電子系に対するピンニングポテンシャルとして働き、低温での絶縁化の原因となっているものと考えられる。

また、非化学量論的なイオンの量それ自体も制御可能であることが判明した。たとえば、 Cs 塩では

図4 $\text{Cs}^+ \cdot 0.8(18\text{-crown-6})[\text{Ni}(\text{dmit})_2] \cdot [\text{Type III}]$ の結晶構造

18-crown-6 の2分子に対し、 Cs の個数を0.75付近で変化させることが可能であり、組成に対応して、電気物性が大きく変化することがわかった。今後この系を用いてバンドフィリング制御の可能性を追求する予定である。なお、18-crown-6 と同数の酸素原子を有する直鎖ポリエーテル、pentaethyleneglycol を用いても、type-II に類似した結晶が得られることが判明している。

2.4 超分子カチオンを利用した金属錯体の配列制御

以上述べた結晶は電解法により作製しており、結果として $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ が部分電荷移動状態になっている。この場合、バンド形成によるエネルギー利得のため $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ はスタック構造をとりやすい。一方、 $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ イオンは大きな on-site Coulomb 反発により電気伝導体を与えないが、常磁性であり、結晶内の配列状態に対応し、興味深い磁性を与える可能性がある。しかも、スタック構造をとることによるエネルギー利得がないため、多様な結晶構造をとる可能性がある。

そこで、我々はこれまで殆ど用いられることの無かった2価のカチオンをカウンターカチオンに用い、さらにポリエーテルによる超分子イオン構造の導入により、新規な $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ 結晶を作製することを試みた。その結果、図5に示す様に $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ 自体がチャンネル構造を形成する、特異な結晶 $\text{Ca}^{2+}(\text{diza-18-crown-6})[\text{Ni}(\text{dmit})_2][\text{CH}_3\text{CN}]$ が得られることが判明した。今後、他のクラウンエーテルさらには3価の金属等を用いて特異な構造を有する塩を合成する予定である。また、アルカリ土類金属等の代わりに遷移金属イオン等を用い、特異な磁性を

有する系の構築を目指すこととしている。

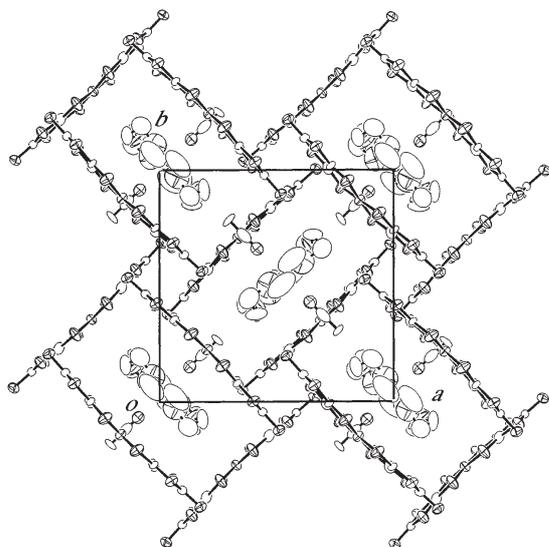


図5 $\text{Ca}^{2+}(\text{diza-18-crown-6})_2[\text{N}(\text{dmit})]_2(\text{CH}_3\text{CN})$ の構造

3 マクロサイクリックTTF

超分子化学的な立場から、拡張電子系大環状化合物を用いて分子集合体を構築し、併せて、超分子系のフレキシビリティを利用した電子相互作用については電子系集合体の物性制御を行うことを目標に研究を進めた。具体的には下記のようなマクロサイクリックTTF誘導体を用いた。

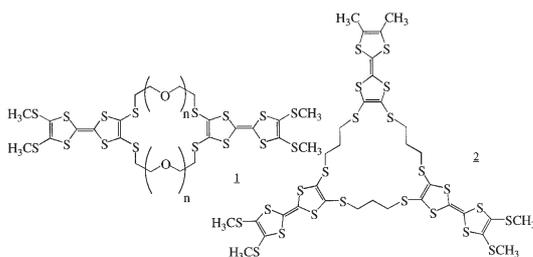


図6 マクロサイクリックTTF分子の構造

このような分子から期待できることは、マクロサイクリック部位のフレキシビリティに基づくTTF部位の多様な配向・配列の実現。マクロサイクリック部位への金属イオンの包接。マクロサイクリック部位のスタックによるイオンチャンネルなどのカチオン場の形成などである。これらの特徴を生かした分子設計・結晶設計を行い、特異な機能物性を発現する電子系集合体を構築すると共に、超分子系の柔

らかさを利用した機能制御を行うことが本研究の目的である。

現在はまず、このようなマクロサイクリックTTF分子が開殻電子構造を持ったときに、結晶内でどのような配列をとるかを中心に検討している。このような分子では、複数のTTF部位がフレキシブルな環に結合しているため、マクロサイクリックTTF誘導体は、立体的な制約により、結晶化の過程で特異な配列配向状態を持つ筈である。後に述べるが、実際に得られた分子配列・構造は特異であり、孤立分子を用いてこのような配列を結晶内で達成するのは困難である。これらのデータを集積し、その結果を用いて分子設計を行い、中性およびラジカルカチオン塩の結晶内での種々の配列状態を実現させることができれば、結晶内で3次元的な相互作用を有する分子性導体や、高い非線形光学特性を有する部分電荷移動錯体など、特異な電子機能、光機能をもつ物質系が得られるものと考えられる。

3.1 マクロサイクリックビスTTF

この分子については、 $n = 2$ (24員環) および $n = 3$ (30員環) の分子を用いて、有機アクセプターとの電荷移動錯体結晶を作製することができた。結晶中でTTF単位は完全電荷移動状態すなわち1価のイオン状態になっていた。TTFが1価のカチオンラジカル状態にあると分子内ダイマーを形成しやすいが、そのTTF間の重なりは、環の大きさを変化させることにより制御可能である。図7に24員環のマクロサイクリックTTFのラジカルカチオンと30員環のものとの比較した。24員環のものは、環が小さいためにTTFがスプリットした形状の分子内ダイマーを生成することがわかる。よって、マク

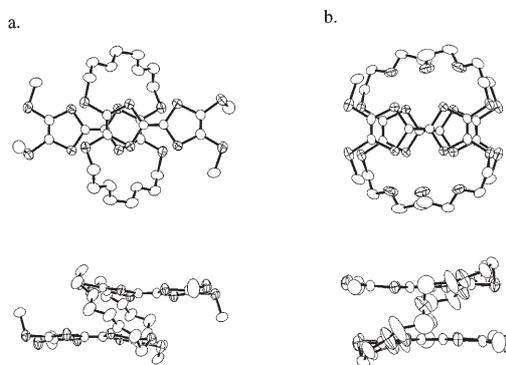


図7 結晶中でのジカチオンのコンホメーション。左：24員環，右：30員環分子

ロサイクリック TTF を用いることにより、結晶内での TTF 分子の配列状態を規制できることが明らかとなった。

3.2 マクロサイクリック TTF

図 6 に示した分子 2 を用いて、閉殻のアニオンとの錯体を合成した。 I_3^- 錯体の構造を図 8 に示す。ピス体と比較してかなり複雑な構造をとっていることがわかる。結晶内で分子の持つ 3 回対称軸は失われており、1 つのモノマーユニットと 1 つのダイマーユニットから分子が形成されている。さらにダイマーユニットは隣の分子と相互作用を持ち、結晶内でテトラマーユニットが形成されている。

マクロサイクリック TTF に対し、 I_3^- は 1 個存在するため、分子内に 1 個の正電荷が分布している。IR 等の詳細な検討から、電荷は図中の B ユニットに局在しており、分子間でカチオンラジカル部分がダイマーを形成していることになる。

分子内でダイマーユニットが作る平面とモノマーユニットが作る平面は直交しており、モノマーユニットは電子構造的には独立している。一方、ダイマーユニットは先に述べたように分子間でテトラマーを形成している。このように複雑な構造は、TTF 誘導体のモノマーを用いては到底達成できない構造である。電子機能的には、テトラマーユニットが孤立しているために、高導電性等は期待できないが、固体内で分子集合体やモノマーが孤立し、かつ近い位置にありエネルギー移動の可能性を残している系は、植物の光合成中心などにみられることから、固体内での高速のエネルギー移動や電子移動を研究す

るモデル系として、本系は今後発展の余地が大いにあるものと期待している。

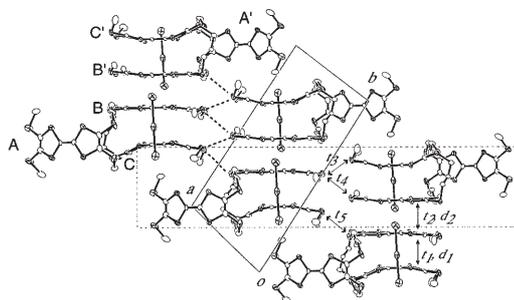


図 8 2 の I_3^- 錯体の結晶構造

4 結論

電子系化合物である a) ジチオレン系金属錯体、b) マクロサイクリック TTF を用い、特異な構造をもつ分子性単結を得るとともに、導電性等の物性を明らかにすることができた。今後は、対イオンにイオン伝導性、磁性などを担わせ、それらが固体状態で発現する機能を評価すること、あるいは、対イオンが発現する機能と、電子系が発現する導電機能との間の協同的な相互作用に基づく新規機能（スイッチングなど）を開拓することを目標に研究を進める予定である。これらの結果から、機能発現のための分子設計指針を得て、さらに高機能な分子集合体を構築し、分子プログラム法を用いての分子デバイス実現への道程を明らかにしていきたい。

[参考文献]

- [1] T. Akutagawa, T. Nakamura, T. Inabe and A. E. Underhill; *J. Mater. Chem.*, 7, 183-185 (1997).
- [2] T. Akutagawa, T. Nakamura, T. Inabe and A. E. Underhill; *Synthetic Metals*, 86, 1861-1862 (1997)
- [3] T. Akutagawa, Y. Nezu, Y. Abe, T. Nakamura, A. Yamanaka, K. Inoue, T. Inabe, C. A. Christensen, J. Becher; *Inorg. Chem.*, 37, 2330-2331 (1998).
- [4] T. Nakamura, T. Akutagawa, K. Honda, A. E. Underhill, A. T. Coomber and R. H. Friend; *Nature*, 394, 159-161 (1998).
- [5] T. Akutagawa, T. Nakamura, T. Inabe and A. E. Underhill; *Thin Solid Films*, 331, 264-271 (1998).
- [6] T. Akutagawa, Y. Nezu, T. Hasegawa, K. Sugiura, T. Nakamura, T. Inabe, Y. Sakata and A. E. Underhill; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 2599-2600 (1998).
- [7] N. Robertson, S. Roehrs, T. Akutagawa, T. Nakamura and A. E. Underhill; *J. Chem. Res.*, 54-55 (1999).
- [8] N. Robertson, T. Akutagawa, T. Nakamura, S. Roehrs and A. E. Underhill; *J. Mater. Chem.*, 9, 1233-1236 (1999).
- [9] T. Akutagawa, T. Hasegawa, T. Nakamura, T. Inabe, K. Sugiura, Y. Sakata and A. E. Underhill; *Synthetic Metals*, 102, 1747-1748 (1999).