

イオンチャネル構造を有する[Ni(dmit)₂]塩の

構造と物性

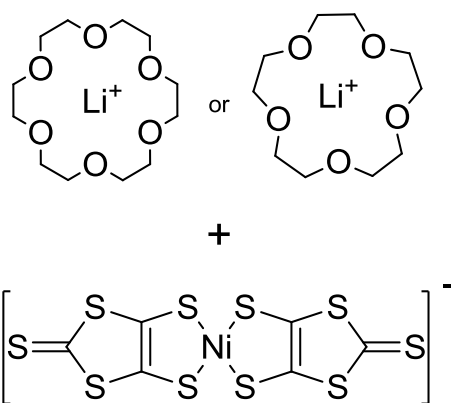
(広島大院理¹、広島大 IAMR²、東北大多元研³、北大電子研⁴)
 今野大輔¹、西原禎文^{1,2}、秋田素子¹、井上克也^{1,2}、芥川智行³、中村貴義⁴

Structures and Physical Properties of [Ni(dmit)₂] Salts Having Ion Channel Structure

(¹ Graduate School of Science, Hiroshima Univ., ² Institute for Advanced Materials Research, Hiroshima Univ., ³ Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku Univ., ⁴ Research Institute for Electronic Science, Hokkaido Univ.)
 Daisuke Konno¹, Sadafumi Nishihara^{1,2}, Motoko Akita¹, Katsuya Inoue^{1,2}, Tomoyuki Akutagawa³, Takayoshi Nakamura⁴

【序論】

[Ni(dmit)₂]^{δ-} (dmit²⁻ = 1,3-dithiol-2-thiole-4,5-dithiolate)を含んだ結晶は、[Ni(dmit)₂]^{δ-}分子のδの値によって、導電性 (0 < δ < 1) , 磁性 (δ = 1) を示すことが知られている。我々はこれまでに、(金属イオン)-(crown-ether)からなる超分子カチオンと[Ni(dmit)₂]分子を用いた機能性材料の開発を行ってきた。例えば、Li⁺-([15]crown-5)からなるイオン伝導パスと[Ni(dmit)₂]由来の電気伝導パスが共存した Li_{0.6}([15]crown-5)[Ni(dmit)₂]₂ · H₂O 錯体の作製に成功している^[1]。本研究では、S = 1/2 を有する [Ni(dmit)₂]⁻ と Li⁺-(crown-ether)からなるイオンチャネル構造が共存した系の作製を目指して研究を行った。また、crown-ether のキャビティーサイズを変化させ、それに伴う物性の変化を検証した。



【実験】

本研究では、crown-ether として[18] crown-6 と[15]crown-5 を選択し、それぞれの結晶を作製した。単結晶は LiClO₄ と crown-ether , TBA[Ni(dmit)₂] (TBA = tetrabutylammonium) をアセトニトリルに溶かし、蒸発法によって Li₂([18]crown-6)₃[Ni(dmit)₂]₂(H₂O)₄ 塩 (1) , Li₂([15]crown-5)₃[Ni(dmit)₂]₂(H₂O)₂ 塩 (2)

を得た。得られた塩を用いて、単結晶 X 線構造解析，SQUID 磁束計による磁化率測定，交流電気伝度測定を行い，これら塩の構造と物性を評価した。

【結果と考察】

1 塩の結晶構造を図 1 a に示す。塩内で $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ 分子はダイマーを形成し，これが b 軸方向にスタックすることとでラダー構造を形成していた。一方，超分子カチオン構造においては，3つの crown-ether で一つのユニットを形成しており，この内 2つが Li^+ を包接していた。また，crown-ether に包接された Li^+ の両端には 2つの水分子が配位していた。このユニットが b 軸方向に積層することで，イオンチャンネル構造を形成していた (図 1 b)。この塩の磁化率の温度依存性を測定したところ，磁化率は室温から低温にかけて緩やかに減少し，100 K 付近で 0 emu/mol になった。このことから， $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ 分子間に強い反強磁性相互作用が

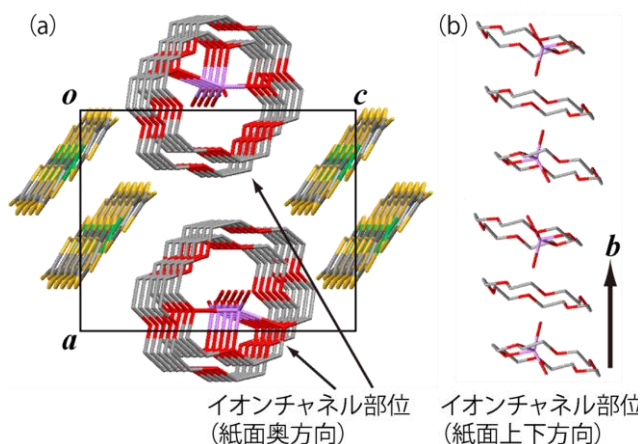


図 1. (a) 1 塩の結晶構造と，(b) イオンチャンネル構造

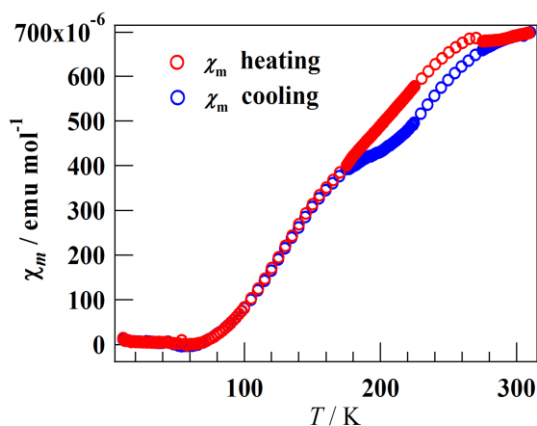


図 2. 2 塩の磁化率温度依存性

はたらいっていることが示唆された。次いで，1 塩の交流電気伝度測定を行った。その結果，室温での電導度は 2.4×10^{-7} S/cm と見積もられた。

X 線構造解析の結果，2 塩は 1 塩と殆ど同じ構造を有していた。2つの塩の構造の違いとして， Li^+ に配位した水分子の数が 1 塩では 2 分子であったのに対し，2 塩では 1 分子であったことが上げられる。2 塩の磁化率測定の結果，室温から緩やかに減少し，70 K 付近で 0 emu/mol になった。しかし，170 K 付近と 280 K 付近で磁気相転移が観測され，昇温過程と降温過程で大きなヒステリシスを示した (図 2)。この原因を調べるために，90 K での構造解析を行った。その結果，低温で cell volume が 2 倍になっていたことから，磁気相転移の原因が構造相転移であることが明らかになった。この塩の交流電導度測定を行ったところ，電導度は室温で 3.6×10^{-8} S/cm と見積もられた。

当日は，1 塩と 2 塩の構造と物性を比較し，議論する予定である。

【参考文献】

[1] T. Nakamura, et al., *Nature*, **394**, 159 (1998).