

学位論文要旨

Physical Properties of $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ Salts Controlled by Utilizing Ion Channels

(結晶中のイオンチャネルを利用した $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ 塩の物性制御)

市橋 克哉

【緒言】

イオンチャネルは生体機能の維持に欠かせない膜貫通タンパク質の一種であり、細胞の制御や細胞間の情報伝達に重要な役割を果たしている。これらの高度な機能は、イオンチャネルを通じた細胞内外への選択的なイオン輸送・イオン交換によって実現している。一方、これらイオンチャネルの機能を人工的に再現しようとする試みが近年盛んに行われている。実際、ゼオライトや超分子集合体、多孔性配位高分子などの分野では、これまでに多くの人工的なチャネル構造が報告されてきた。しかし、これらの物質の殆どにおいて、チャネル内の輸送・交換は水分子や中性の有機分子に限られており、結晶状態で選択的なイオン輸送・交換を実現した例はない。

そこで本研究では、アルカリ金属イオンとクラウンエーテルからなる超分子カチオン(図 1a)を用いてチャネル構造を設計し、生体イオンチャネル特有の機能である選択的イオン輸送・交換を、結晶状態で実現することを目指した。加えて、カウンターアニオンとしてニッケルジチオラート錯体の一種である $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^\delta-$ ($\text{dmit}^{2-} = 2\text{-thioxo-1,3-dithiole-4,5-dithiolate}$, 図 1b)を導入することで、イオン交換機能を利用して錯体由来の物性を制御することも目指した。 $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^\delta-$ 錯体は、 $\delta = 1$ のときは $S = 1/2$ のスピンの由来する磁性を示し、 $0 < \delta < 1$ の部分酸化された状態では電気伝導性を示すことから、分子磁性体や導電体のビルディングブロックとして広く知られている。

【結果と考察】

1. Li^+ イオン伝導結晶の創出

Li^+ イオン、クラウンエーテル、水分子からなる超分子カチオンと $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ 錯体を組み合わせることで、 $\text{Li}_2([\text{18}]\text{crown-6})_3[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2(\text{H}_2\text{O})_4$ (**1**)と $\text{Li}_2([\text{15}]\text{crown-5})_3[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2(\text{H}_2\text{O})_2$ (**2**)の同形結晶を得た。結晶内では、クラウンエーテルが一次元に配列してチャネル構造を形成しており、チャネル内には Li^+ イオンと水分子が存在していた(図 2a,b)。そこで、インピーダンススペクトルや固体 $^7\text{Li-NMR}$ 測定を用いてチャネル内の Li^+ イオン輸送を評価したところ、**1**, **2**塩共に Li^+ イオン伝導が観測された。また、 Li^+ イオン伝導度はチャネル内に存在する結晶水の脱離によって上昇することを明らかにした。さらに、**1**塩と**2**塩のイオン伝導度を比較することで、イオン伝導経路の拡張よりもイオンチャネルの歪みを抑制することが Li^+ イオン伝導度の上昇に効果的であると結論付けた。一方、カウンターアニオンとして存在している $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ 錯体は、結晶中でダイマーを形成しており、それが一次元に配列することでラダー構造を形成していた。**1**, **2**塩の磁化率測定

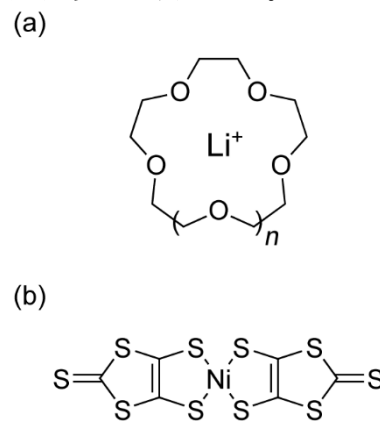
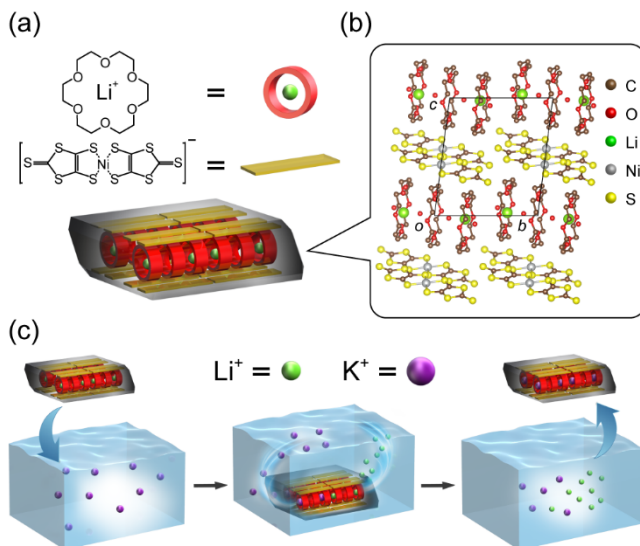


図 1 (a) 超分子カチオン($n = 1, 2$)と(b) $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ 錯体の構造式

を行ったところ、**1**, **2** 塩共に二本鎖のスピ
ンラダーであることが明らかになった。な
お、スピンラダーとは、キャリアドーピ
ングによる超伝導相の出現が理論的に予測さ
れる物質群である。

2. 結晶状態での選択的イオン交換の実現

1 塩の単結晶を K^+ イオンを含んだ水溶液
に浸すことで、結晶内の Li^+ イオンが全て K^+
イオンに交換されることを明らかにした
(図 2)。さらに、 K^+ イオンの他に Na^+ イオン
や Li^+ イオンを含んだ水溶液であっても、**1**
塩中の Li^+ イオンが水溶液中の K^+ イオンの



みと完全に交換された。この結果、**1** 塩が
 K^+ イオンに対して高い選択性を有すること
が明らかになった。また、イオン交換に伴って $[Ni(dmit)_2]^-$ 錯体間の反強磁性相互作用が弱まり、磁
気挙動が顕著に変化することも確認した。

図 2 (a) **1** 塩単結晶の模式図、(b) **1** 塩の結晶構造・
a 軸投影図、(c) イオン交換実験の模式図

3. 固相イオン交換機能を用いたスピンラダーへのキャリアドーピング

1 塩の固相イオン交換機能を用いて、 $[Ni(dmit)_2]^-$ スピ
ンラダーへのキャリアドーピングを試み
た。実験では、結晶中の Li^+ イオンを水溶液中の Cu^{2+} イオンと交換した(**1-Cu**)。この時、 $[Ni(dmit)_2]^-$
錯体から Cu^{2+} イオンへの電子移動による $[Ni(dmit)_2]^-$ 錯
体の酸化が期待される。実際、UV-vis 及び IR スペク
トルを測定したところ、**1** 塩では UV-vis 領域に観測さ
れた $[Ni(dmit)_2]^-$ 錯体間の電荷移動に由来する CT バ
ンドが、**1-Cu** 塩では IR 領域に観測された。このことか
ら、イオン交換によって CT バンドが UV-vis 領域から
IR 領域にシフトしたと考えられる。また、温度依存直
流比抵抗の測定結果から、室温での比抵抗が **1** 塩と比
較して 6 桁低下していることが確認された。 Cu^{2+} イ
オンの導入による $[Ni(dmit)_2]^-$ 錯体の酸化は、磁気測定や
XPS 測定の結果からも確認された。

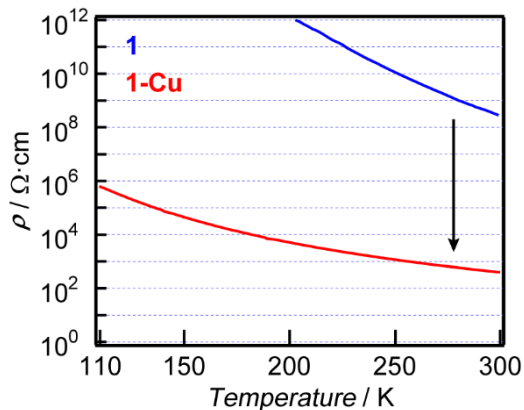


図 4 **1** 及び **1-Cu** の温度依存直流比抵抗

【まとめ】

本論文では、 Li^+ イオンとクラウンエーテルからなる超分子カチオンの一次元配列構造を用いる
ことで、結晶中にイオンチャネル構造を導入した。また、結晶中のイオンチャネルを通じたイ
オン輸送が観測された。この結晶を K^+ イオンを含む水溶液に浸すことで、結晶中の Li^+ イオンが水
溶液中の K^+ イオンと選択的かつ完全に交換されることを明らかにした。加えて、結晶状態でのイ
オン交換機能を利用して酸化還元活性を有するイオンを導入することで、 $[Ni(dmit)_2]^-$ 錯体由来の
物性を制御することに成功した。なお、本論文では、上述した内容に加えて、イオンの繰り返し
導入を用いた新規分子トランジスタ開発の試みや、結晶中の溶媒分子の吸脱着に伴う磁気スイ
ッチングも報告する。