

強磁場による中性ニッケル錯体オリゴマーの伝導性質の改良

Improvement of electrical conducting properties of neutral nickel complex oligomers by high magnetic field

大府大院理, 杉本 豊成、林 寿樹

熊本大工 黒田 規敬

東北大金研 渡辺 和雄、茂木 巖

T. Sugimoto^A, T. Hayashi^A, N. Kuroda^B, K. Watanabe^C, I. Mogi^C

^ADepartment of Chemistry, Graduate School of Science, Osaka Prefecture University

^BDepartment of Mechanical Engineering and Materials Science, Kumamoto University

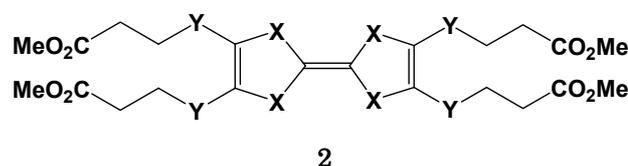
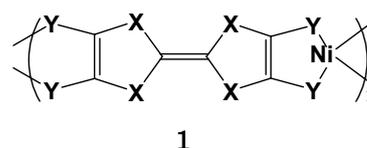
^CInstitute for Materials Research, Tohoku University

1. はじめに

昨年度、テトラチアフルバレンテトラチオレートニッケル錯体モノアニオンのナトリウム塩のメタノール溶液を板状の白金電極を用いて定電流電解すると、電極表面上に対応する中性のニッケル錯体のオリゴマー (**1**: X = Y = S) の黒色薄膜が生成した。この薄膜の反射スペクトルの測定より、室温の電気伝導度は 100 S cm^{-1} 以上であることが示された。一方、このニッケル錯体モノアニオンのナトリウム塩のメタノール溶液をゼロ磁場下、5T の磁場下でそれぞれ空気酸化すると、得られた中性ニッケル錯体オリゴマーの黒色薄膜の圧縮ペレットの室温電気伝導度は 1.7 および 60 S cm^{-1} であった。この結果より、空気酸化により得られる中性ニッケル錯体のオリゴマー鎖は磁場の印加により高度に配向することが示唆された。

今年度では、**1** の電気伝導度をより向上させることを目標として、**1** 中に含まれる硫黄原子を一部あるいはすべてをセレン原子で置換した中性のニッケル錯体オリゴマー (**1**: X = S, Y = Se; X = Se, Y = S; X = Y = Se) の作成に必要なテトラカルボメトキシエチルチオ置換あるいはセレノ置換テトラチアフルバレンあるいはテトラセレナフルバレン (**2**: X = S, Y = Se; X = Se, Y = S; X = Y = Se) の合成、そしてそれらの対応するテトラチオレートあるいはセレノレートのニッケル錯体のモノアニオンのナトリウム塩の生成について検討した。また、これまで電解酸化の電極として棒状あるいは板状の白金を用いていたが、今後この高

電気伝導性の剛直で直線形状のオリゴマー鎖をナノワイヤーとして利用したデバイスの構築を視野に入れて電極としてシリコンウエハの使用についても検討した。



X = Y = S; X = S, Y = Se;

X = Se, Y = S; X = Y = Se

2. 実験

2 (X = S, Y = Se; X = Se, Y = S; X = Y = Se) は、4,5-カルボメトキシエチルチオ(セレノ)-1,3-ジチオール(ジセレノール)-2-ケトン(チオン)をトリメチルホスファイト中で加熱することにより好収率で得られた。いずれの**2**もメタノール中窒素雰囲気および室温下で約5モル当量のナトリウムメチラートで処理すると、テトラチアフルバレンテトラセレノレート、テトラセレナフルバレンテトラチオレートあるいはテトラセレナフルバレンテトラセレノレートのナトリウム塩の黒赤色の均一溶液を与えた。対応するニッケル錯体モノアニオンのナトリウム塩を生成するために、上記の溶液に酢酸ニッケル

のメタノール溶液を徐々に加えると最初は黒赤色から黒褐色に変化した均一溶液であったが、さらに滴下を続けると中性のニッケル錯体オリゴマーの黒色の沈殿が直ちに生成した。このことより、これらのニッケル錯体モノアニオンはこれまでのテトラシアフルバレンテトラチオレートニッケル錯体モノアニオンに比べて著しく酸化され易く、メタノール中に含まれている微量の酸素によってでも容易に酸化されるので、このような反応条件下では均一のメタノール溶液を調整することが極めて困難であることが分かった。

3. 実験結果

テトラシアフルバレンテトラチオレートニッケル錯体モノアニオンのナトリウム塩のメタノール溶液の電解酸化により、板状の白金電極表面上に生成する中性のニッケル錯体のオリゴマー(1: X = Y = S)の黒色薄膜中では、このオリゴマー鎖は剛直な直線の形状をしているために電極面に平行に並んでいると考えられる。しかし、この高電気伝導性の中性ニッケル錯体オリゴマーの鎖を両電極間に橋渡しするナノワイヤーとして利用するためには、電極面に対して垂直に配向させる必要がある。

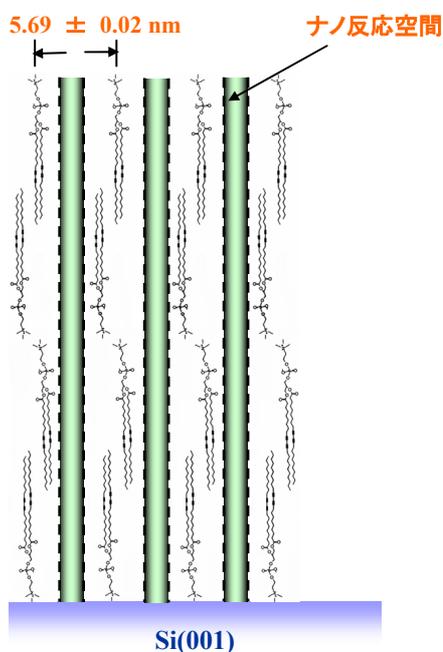


Fig. 1 シリコンウエハ(001)面に形成されたリン脂質分子によるラメラ構造

る。最近、シリコンウエハの(001)面をリン脂質分子で修飾すると、底面が直径約6 nmの円柱状のナノ空間をもつラメラ構造が形成されることが報告された(Fig. 1)¹。我々はこのナノ空間を利用して、当研究室で合成した屈曲型のドナー分子の電解酸化による分子伝導体のナノワイヤーの作成に成功した²。この方法は1(X = Y = S)の各鎖を電極面に垂直に配向させるのに最適と考えられるので、リン脂質分子で修飾したシリコンウエハ(001)面を電極に用いてテトラシアフルバレンテトラチオレートニッケル錯体モノアニオンのナトリウム塩のメタノール溶液の定電流電解酸化を行った。現在、電解後のシリコンウエハ表面のSTM測定を検討しているところである。

4. まとめ

セレン原子を含むテトラシアフルバレンテトラチオレートニッケル錯体モノアニオンは極めて酸化され易いことが判明したので、今後はメタノール中の残存酸素の脱気を十分に行ってモノアニオンのナトリウム塩の溶液を調整し、電解酸化あるいは空気酸化により対応する中性ニッケル錯体オリゴマーの薄膜の作成とその電気伝導性質を調べる。また、これらの薄膜を構成するオリゴマー鎖の配向が磁場印加によりどのように変化するかについても検討する。シリコンウエハ電極面に形成されたリン脂質分子によるラメラ構造中のナノ空間内に、中性のテトラシアフルバレンテトラチオレートニッケル錯体のオリゴマー鎖がどのように配向しているのかSTM測定結果より明らかにする。またこの配向の磁場効果についても検討する。

参考文献

- [1] L.-L. Xing, D.-P. Li, S.-X. Hu, H.-Y. Jing, H. Fu, Z.-H. Mai and M. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **128** (2006) 1749.
- [2] J.-P. Savy, D. de Caro, C. Faulmann, L. Valade, T. Koike, H. Fujiwara, T. Sugimoto, J. Fraxedas, T. Ondarcuhu and C. Pasquier, *New J. Chem.* **31** (2007) 519.