

カリウムイオン交換した $[\text{Li}_{0.42}([\text{18}]\text{crown-6})][\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$ の物性

(広島大院先進理工¹・広島大キラル国際研究拠点²・広島大先進セ³・東北大多元研⁴・北大電子研⁵・JST さきがけ⁶)○石川 大輔¹、藤林 将¹、Cosquer Goulven^{1,2}、井上 克也^{1,2,3}、芥川 智行⁴、中村 貴義⁵、西原 禎文^{1,2,3,6}

Properties of potassium ion-exchanged $[\text{Li}_{0.42}([\text{18}]\text{crown-6})][\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$ (¹Graduate School of Advanced Science and Engineering, ²CResCent, ³IAMR, Hiroshima Univ., ⁴IMRAM, Tohoku Univ., ⁵RIES, Hokkaido Univ., ⁶PRESTO, JST) ○Daisuke Ishikawa,¹ Masaru Fujibayashi,¹ Goulven Cosquer,^{1,2} Katsuya Inoue,^{1,2,3} Tomoyuki Akutagawa,⁴ Takayoshi Nakamura,⁵ Sadafumi Nishihara^{1,2,3,6}

$[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2^{\delta-}$ complex shows conductivity when $0 < \delta < 1$ and magnetism for $\delta = 1$. In our laboratory, we succeeded in the preparation of $\text{Li}_2([\text{18}]\text{crown-6})_3[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2(\text{H}_2\text{O})_4$, containing a $\text{Ni}(\text{dmit})_2^-$ unit, with $\delta = 1$, and a supramolecular $\text{Li}^+[\text{18}]\text{crown-6}$ cation. We achieved selective ion exchange in solid state. In this study, we aimed to crystalize similar compound which combine electron conduction and ion exchange functions.

Keywords: molecular conductor, ion channel, solid state ion exchange, $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$

$[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2^{\delta-}$ 錯体は $0 < \delta < 1$ のとき結晶に導電性を与え、 $\delta = 1$ で磁性を与える分子として知られている。当研究室ではこれまでに $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ 錯体と、リチウムイオンと $[\text{18}]\text{crown-6}$ からなる超分子カチオンとを組み合わせた結晶 $\text{Li}_2([\text{18}]\text{crown-6})_3[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2(\text{H}_2\text{O})_4$ の作製に成功している¹⁾。結晶内には、リチウムイオンを包接した $[\text{18}]\text{crown-6}$ が b 軸方向に一次元に配列することでイオン伝導可能なチャンネル構造を形成していた。この結晶を 1 M の KCl 水溶液に浸したところ、結晶状態を維持したままチャンネル内のリチウムイオンが全てカリウムイオンへと交換されることを明らかにしている²⁾。

そこで、本研究ではチャンネル構造を有する導電性結晶のイオン交換を試みた。具体的には、 $[\text{Li}_{0.42}([\text{18}]\text{crown-6})][\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$ ³⁾ を 1 M の KCl 水溶液に浸すことでカリウムイオン交換を行った。単結晶 X 線構造解析から、イオン交換後の結晶は完全には解析できていないものの、晶系は斜方晶系、空間群は $Fddd$ と示唆された。次にイオン交換前後の結晶についてそれぞれ抵抗の温度依存性測定を行った。測定の結果からイオン交換前後で抵抗および活性化エネルギーの低下が観測された。当日はイオン交換前後の結晶について構造や物性の詳細な変化について報告する予定である。

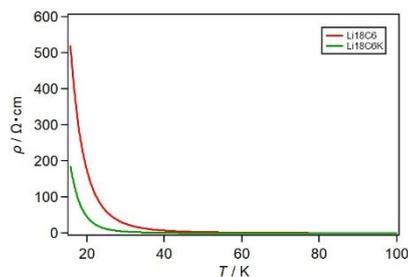


図 1. 抵抗の温度依存性

- 1) K. Ichihashi, S. Nishihara, *et al.*, *Chem. Mater.*, **2018**, 30, 7130-7137.
- 2) K. Ichihashi, S. Nishihara, *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, 58, 4169-4172.
- 3) T. Akutagawa *et al.* *Chem. Eur. J.*, **2001**, 7, 22, 4902-4912.