

## 超分子チャネル構造を利用したアルキルアンモニウムへの固相イオン交換

(広島大院先進理工<sup>1</sup>・広島大キラル国際研究拠点<sup>2</sup>・広島大先進セ<sup>3</sup>・東北大多元研<sup>4</sup>・北大電子研<sup>5</sup>・JST さきがけ<sup>6</sup>) ○伊藤みづき<sup>1</sup>・市橋克哉<sup>1</sup>・今野大輔<sup>1</sup>・藤林将<sup>1</sup>・Cosquer Goulven<sup>1,2</sup>・井上克也<sup>1,2,3</sup>・芥川智行<sup>4</sup>・中村貴義<sup>5</sup>・西原禎文<sup>1,2,3,6</sup>

Solid State Ion Exchange to Alkylammoniums Using Supramolecular Channel Structure

(<sup>1</sup>Graduate School of Advanced Science and Engineering, <sup>2</sup>Chirality Research Center,

<sup>3</sup>Institute for Advanced Materials Research, Hiroshima University, <sup>4</sup>Institute of

Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University, <sup>5</sup>Research Institute

for Electronic Science, Hokkaido University, <sup>6</sup>Precursory Research for Embryonic Science

and Technology, Japan Science and Technology Agency,) ○Mizuki Ito,<sup>1</sup> Katsuya Ichihashi,<sup>1</sup>

Daisuke Konno,<sup>1</sup> Masaru Fujibayashi,<sup>1</sup> Goulven Cosquer,<sup>1,2</sup> Katsuya Inoue,<sup>1,2,3</sup> Tomoyuki

Akutagawa,<sup>4</sup> Takayoshi Nakamura,<sup>5</sup> Sadafumi Nishihara<sup>1,2,3,6</sup>

We focused on the crown ether and succeeded in the preparation of  $\text{Li}_2([\text{18}]\text{crown-6})_3[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{Li salt})$  where the crown ether constructs a channel structure<sup>1)</sup>. In addition, soaking single crystal of **Li salt** in an aqueous solution containing  $\text{K}^+$  ion, we achieved ion exchange of  $\text{Li}^+$  ion to  $\text{K}^+$  ion in the crystalline state<sup>2)</sup>. In this work, we aimed to introduce molecular cations and elucidate the mechanism of ion exchange.

**Keywords** : Solid state ion exchange, Alkylammoniums, Ion channel, Supramolecular cation,  $\text{Ni}(\text{dmit})_2$

我々はこれまでに  $\text{Li}^+$ イオンと [18]crown-6 からなる超分子カチオンと、電気・磁氣的性質を与える  $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$  錯体を組み合わせることで、クラウンエーテルからなるチャネル構造をもつ  $\text{Li}_2([\text{18}]\text{crown-6})_3[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2(\text{H}_2\text{O})_4$  (**Li 塩**) の結晶の作製に成功している<sup>1)</sup>。さらに  $\text{K}^+$ イオンを含む水溶液に **Li 塩** を浸すことで、結晶状態を維持したまま結晶内の  $\text{Li}^+$ イオンから  $\text{K}^+$ イオンへの完全なイオン交換を実現している<sup>2)</sup>。そこで本研究では次展開として、分子性のカチオンのイオン交換とメカニズム解明を目指し、有機カチオンの交換を試みた。イオン交換の可否は IR スペクトルから判断した。具体的には、 $1100\text{ cm}^{-1}$  付近のクラウンエーテルに由来するピークがシングレットに変化した  $\text{NH}_4^+$ イオンや  $\text{MeNH}_3^+$ イオン、 $\text{EtNH}_3^+$ イオンではイオン交換が進行したものと判断した(図 1)。さらに分子の両端にアンモニウムが存在する  $^+\text{H}_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+$ イオンの交換も示唆された。当日はイオン交換後の結晶について、詳細な物性についても報告する。

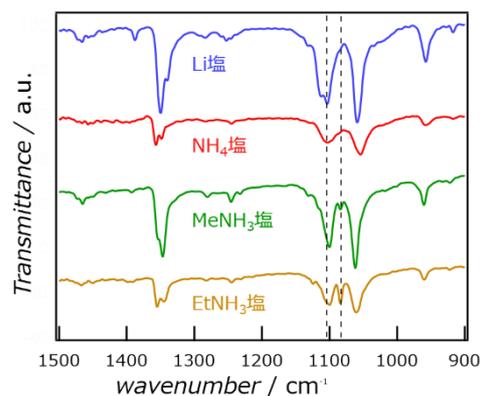


図 1. イオン交換前後の IR スペクトル

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.