

イオンチャネル構造を有する導電性 Ni(dmit)₂ 塩への 2 価金属イオン導入

(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・広島大キラルノット超物質拠点⁴・東北大多元研⁵・北大電子研⁶・JST さきがけ⁷) ○石川 大輔¹・藤林 将¹・加藤 智佐都¹・Cosquer Goulven^{1,2}・井上 克也^{1,2,3,4}・芥川 智行⁵・高橋 仁徳⁶・中村 貴義⁶・西原 禎文^{1,2,3,7}

Introduction of divalent metal ions to conductive Ni(dmit)₂ salt having ion channel structure (¹Graduate School of Advanced Science and Engineering; ²CResCent; ³IAMR; ⁴SKCM², Hiroshima Univ., ⁵IMRAM, Tohoku Univ., ⁶RIES, Hokkaido Univ., ⁷PRESTO, JST) ○Daisuke Ishikawa,¹ Masaru Fujibayashi,¹ Chisato Kato,¹ Goulven Cosquer,^{1,2} Katsuya Inoue,^{1,2,3,4} Tomoyuki Akutagawa,⁵ Kiyonori Takahashi,⁶ Takayoshi Nakamura,⁶ Sadafumi Nishihara^{1,2,3,7}

Recently, our group reported the single-crystal with the ion channel structure consisting of supramolecular cation, which is constructed by crown-ether and metal ion, and [Ni(dmit)₂]. In addition, a solid-state ion exchange function through the ion channel was established for the crystal. In this study, we prepared conductive crystal with ion channel structure and aimed to tune the electric conductivity by ion change reaction within single-crystal. We performed a solid-state ion exchange reaction with Co²⁺ and Cu²⁺ ions and electrical conductivity of before and after the ion exchange were evaluated.

Keywords : Molecular Conductor; Solid-State Ion Exchange; Charge Transfer; Ni(dmit)₂

当研究室では、 $S = 1/2$ を有する [Ni(dmit)₂] と [18]crown-6 と金属イオンからなる超分子カチオンを組み合わせることで、分子性結晶 Li₂([18]crown-6)₃[Ni(dmit)₂]₂(H₂O)₄ (**1**) の作製に成功している¹⁾。結晶中では、クラウンエーテルが一次元に積層し、Li⁺ が伝導可能なチャネル構造が形成されている。さらに、**1** を金属イオンが含まれた水溶液に浸すと、結晶状態を保持したまま結晶内の全ての Li⁺ が溶液中の金属イオンと交換される固相イオン交換機能を見出している²⁾。そこで本研究では、チャネル構造を有する導電性 Ni(dmit)₂ 結晶 [Li_{0.42}([18]crown-6)₂]₂[Ni(dmit)₂]₂³⁾ (**2**) に着目し、固相イオン交換機構が与える電気伝導性への影響について調査した。

イオン交換実験には 1 mol/L の MCl₂ 水溶液 (M = Cu²⁺, Co²⁺) を用いた。イオン交換実験前後の結晶について IR 測定を行ったところ、イオン交換前後で IR 領域から IR 領域外への CT バンドのシフトが観測された。次段階として、各結晶について抵抗率の温度依存性測定を行った。その結果、導入したイオン種に応じて異なる伝導挙動が確認された (図 1)。特に、Cu²⁺ に交換した結晶では、温度低下に伴い抵抗率が減少する金属的な電気伝導性を示し、210 K 以下では抵抗率が上昇する M-I 転移に類似した物性を示した。当日はイオン交換による詳細な物性変化、及びその原因の考察について報告する。

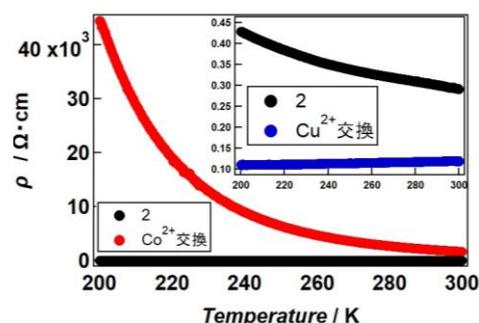


図 1. 抵抗率の温度依存性。

(黒 : 2、赤 : Co²⁺交換、青 : Cu²⁺交換)

- 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.