

2D14

金属イオン—クラウンエーテルからなるイオンチャンネル構造を利用した

固体カチオン交換

(広島大院理¹, 広島大 IAMR², 東北大多元研³, 北大電子研⁴)

○市橋 克哉¹, 西原 禎文^{1,2}, 今野 大輔¹, Maryunina Kseniya¹, 井上 克也^{1,2},
芥川 智行³, 中村 貴義⁴

The ion exchange in solid state by using channel structures composed of M(crown-ether)

(Graduate School of Science, Hiroshima Univ.¹, Institute for Advanced Materials Research, Hiroshima Univ.², Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku Univ.³, Research Institute for Electronic Science, Hokkaido Univ.⁴) ○Katsuya Ichihashi¹, Sadafumi Nishihara^{1,2}, Daisuke Konno¹, Kseniya Maryunina¹, Katsuya Inoue^{1,2}, Tomoyuki Akutagawa³ and Takayoshi Nakamura⁴

【諸言】

$[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^\delta$ 錯体は、その価数 δ が $0 < \delta < 1$ のときは電気伝導性を、 $\delta = 1$ のときは磁性を示すことから、有機導電体や分子磁性体のビルディングブロックとして広く用いられてきた。これまでに、我々は $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^\delta$ のカウンターカチオンとして金属イオン—クラウンエーテルからなる超分子カチオンを用いて、新たな機能発現を目指して研究を行ってきた。本研究では、クラウンエーテルからなるイオンチャンネル構造の作製と、これを利用した固相カチオン交換に関して報告する。

図 1 の結晶は $\text{Li}_2([\text{18}\text{crown-6}]_3[\text{Ni}(\text{dmit})_2](\text{H}_2\text{O})_4$ (以降 Li18C6 と表す) の組成を有する。結晶内では、リチウムイオンを包接した 2 つのクラウンエーテルと、イオンを包接していない 1 つのクラウンエーテルが 1 つのユニットを形成していた。このユニットは b 軸方向に一次元に積層することで、わずかに歪んだチャンネル構造を形成していた。本研究では、このチャンネル構造に着目し、固体状態でクラウンエーテルに包接されているリチウムイオンを他の金属イオンに交換することを試みた。また、カチオン交換に起因した種々の物

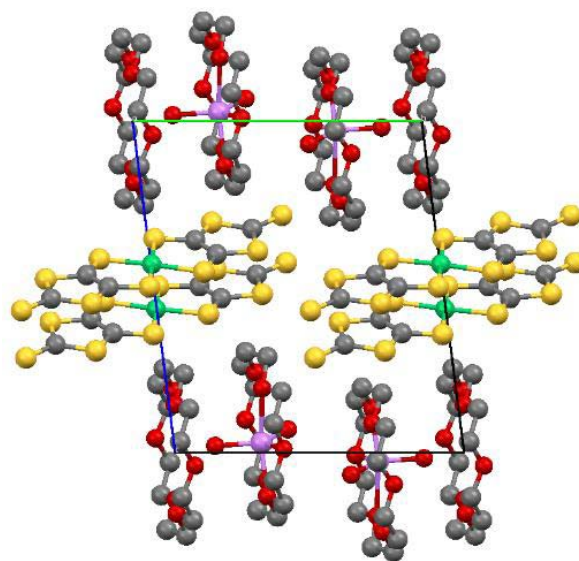


図 1 $\text{Li}_2([\text{18}\text{crown-6}]_3[\text{Ni}(\text{dmit})_2](\text{H}_2\text{O})_4$ の a 軸投影図

性の変化についても調査した。

【実験】

Li18C6の単結晶試料は蒸発法によって得た。また、その構造は単結晶X線構造解析によって決定した。カチオン交換実験は、試料不溶の30℃、1Mの塩化カリウム水溶液にLi18C6単結晶を24時間浸すことで行った。カチオン交換前後のそれぞれの試料について、IRスペクトル測定、EPMA測定、熱重量測定、粉末X線測定、磁気測定、誘電率測定により、各物性の変化を評価した。

【結果と考察】

カチオン交換前後のそれぞれの試料について、IRスペクトル測定を行ったところ、特定のピークでシフトが観測された(図2)。例えば、本実験でピークシフトが観測されたクラウンエーテルの-C-O-C-伸縮に由来する1100 cm⁻¹付近のピークは、包接された金属イオンの種類によりシフトすることが報告されている^[1]。このことから、本系において固体状態でのカチオン交換の可能性が示唆された。

次に、カチオン交換前後の物性変化について検証した。図3に、カチオン交換前後の磁化率と温度の積の温度依存性($\chi_m T$ - T プロット)を示した。カチオン交換前の試料では $\chi_m T$ が温度低下に伴って緩やかに減少し、150 K付近で0 emu K mol⁻¹になった。このことから、結晶内で非常に強い[Ni(dmit)₂]⁻間の反強磁性相互作用の存在が示唆された。一方、カチオン交換後の試料では、交換前と同様に反強磁性的な相互作用の存在が示唆されたものの、その大きさは交換前のものと比べて弱まったことが示唆された。

当日は、これらの結果に加えて交換前後における物性の変化についても詳細に報告する。

【参考論文】

[1] T. Akutagawa *et al.*, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 4902

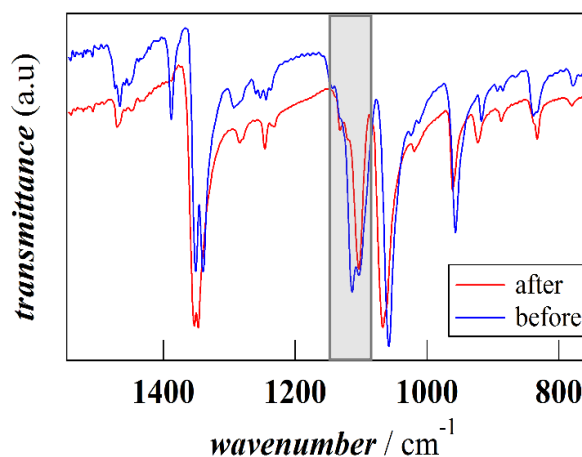


図2 IR スペクトル拡大図

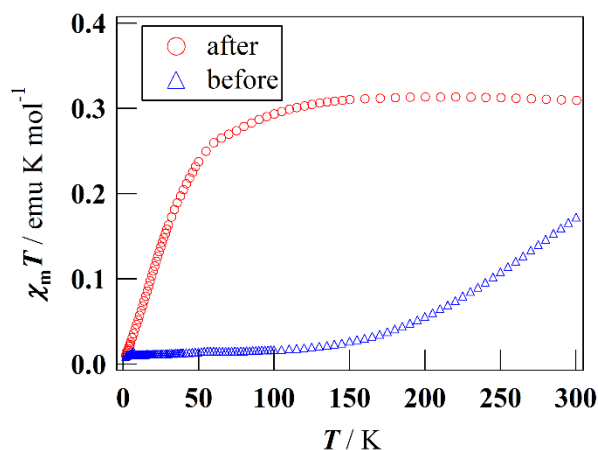


図3 カチオン交換前後の $\chi_m T$ - T プロット