



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	超分子カチオン構造を利用した結晶の熱膨張制御
Author(s)	羽田, 将人
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(環境科学)
Dissertation Number	甲第16236号
Issue Date	2025-03-25
DOI	https://doi.org/10.14943/doctoral.k16236
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/95197
Type	doctoral thesis
File Information	HANEDA_Masato.pdf



超分子カチオン構造を利用した結晶の熱膨張制御
(Control of thermal expansion of crystals using
supramolecular cationic structures)

北海道大学大学院環境科学院

羽田 将人

目次

第 1 章 序論.....	1
§1-1 固体の熱膨張.....	1
§1-2 負の熱膨張.....	4
§1-3 分子結晶の負の熱膨張	5
§1-4 超分子アプローチによる負の熱膨張	5
§1-5 本論文の目的	8
第 2 章 実験	10
§2-1 合成.....	10
§2-2 単結晶 X 線構造解析	10
§2-3 物性測定	12
§2-4 理論計算	12
第 3 章 超分子運動モードの変化と負の熱膨張.....	13
§3-1 序論.....	13
§3-2 結晶内分子運動と負の熱膨張	20

§3-3 磁化率測定.....	33
§3-4 結論.....	34
第 4 章 相互作用を用いた熱膨張制御.....	35
§4-1 序論.....	35
§4-2 結晶構造と熱膨張.....	42
§4-3 磁化率測定.....	57
§4-4 相互作用の強さによる熱膨張変化.....	58
§4-5 結論.....	61
第 5 章 結論.....	62

第 1 章 序論

§1-1 固体の熱膨張

近年、材料科学の分野において、熱膨張(Thermal expansion)に対する関心が高まり、その重要性が認識されている。一般的に材料は、温度上昇に伴い膨張する正の熱膨張(positive thermal expansion : PTE)を示すことが知られている¹。道路、線路、橋などに利用されている大型部品から、固体酸化物燃料電池や触媒担体、薄膜などの精密機器や電子機器に至るまで、多くの分野で熱膨張が問題になる。特に有機発光ダイオード²や有機トランジスタ³、光ファイバーシステム⁴など有機、無機材料がともに用いられるデバイスでは、材料間の熱膨張の差によって、デバイスに剥離、断線などの大きな損傷を与える可能性がある⁵。熱膨張を制御する方法として、負の熱膨張(negative thermal expansion : NTE)を示す材料が注目されている。NTE 材料と PTE 材料の複合化により、温度変化に伴う熱膨張を示さないゼロ熱膨張(zero thermal expansion : ZTE) 材料の構築などを含めた熱膨張の制御が可能になる⁶。複合化によって ZTE を実現するためには、熱膨張の異なる物質同士で安定した界面を形成する必要があるため、作製プロセスが複雑で製造コストがかかるという欠点がある^{7,8}。このような課題を解決するためには、単一成分の ZTE 材料を実現する材料が望ましい。しかし、現在のところ単一成分の ZTE 材料の報告例は限られるため、その開発は重要である。材料応用の観点から、優れた物理的特性を示す機能性材料の開拓に加えて、デバイス応用を見据えた熱膨張制御技術の開拓が期待されている。

一般に、原子の熱振動が調和振動(単振動)の場合、原子間のポテンシャルエネルギー曲線が原子の平均位置に対して対称となり、熱膨張を生じない。しかし実際には、原子間のポテンシャルエネルギー曲線は原子の平均位置に対して非対称、すなわち原子の振動が非調和振動であるため、温度上昇に対して熱膨張が生じる。熱膨張は、Figure 1-1 に示した単純な二原子分子の井戸型ポテンシャルエネルギーの非対称形状の最も単純なモデルで説明できる¹。

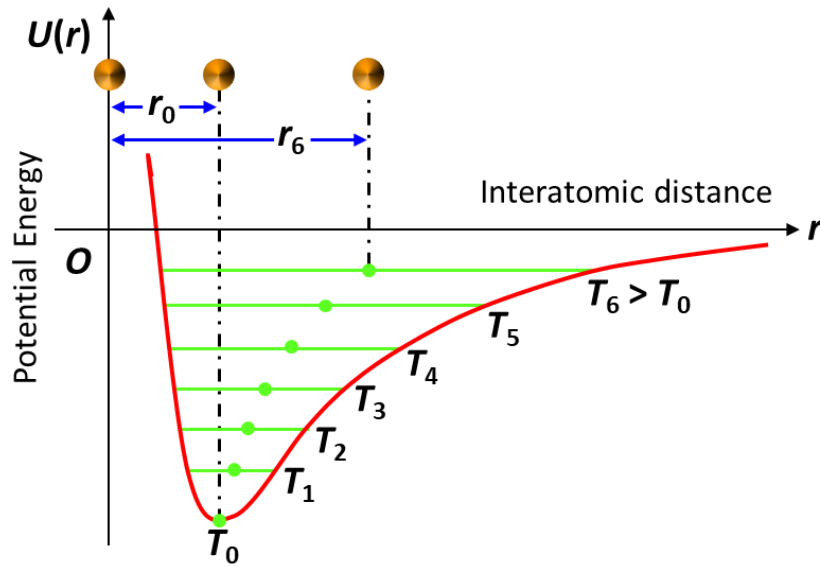


Figure 1-1. 二原子分子の井戸型ポテンシャルエネルギーの模式図.

2 原子分子間でポテンシャルの最安定距離から原子間が近づく場合に比べ、離れる場合は、ポテンシャルエネルギー曲線の変化率(勾配)が小さい。そのため、加熱により振動エネルギーが上昇すると、平均原子間距離が増加する方が安定である。また、結合強度が強いほど、井戸型ポテンシャルが急で狭く、対称性が高くなるため、熱膨張係数(Coefficient of Thermal Expansion : CTE, α)が小さくなる。一方で、結合強度の弱い非共有結合を含む場合、井戸型ポテンシャルの変化が緩やかであるため、CTE は高くなる。さらに、非共有結合で構成される物質の場合、共有結合性固体では無視できる自由体積(空間的自由度)も、熱膨張に大きな役割を果たす⁹。共有結合性固体、金属、イオン固体、高分子の順に CTE が大きくなるのは、これらの観点で概ね理解できる。実際に、高分子、イオン固体などの有機材料の CTE は $30\sim 200 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 程度であり、無機材料の $1\sim 20 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 程度と比較して 10 倍ほど大きい^{4,10}。熱膨張係数は次のいずれかの式で定義される。

$$\alpha_l = \frac{(l - l_0)}{l_0 \times (T - T_0)} = \frac{dl}{l_0 \times dT} \quad (4)$$

$$\alpha_v = \frac{(V - V_0)}{V_0 \times (T - T_0)} = \frac{dV}{V_0 \times dT} \quad (5)$$

ここで、 α_l と α_v はそれぞれ線熱膨張係数(Coefficient of Linear Thermal Expansion : CLTE)と体積熱膨張係数(CTE)である¹¹。立方体材料の場合、 $\alpha_l = 1/3 \cdot \alpha_v$ となる。一般的に CTE は 2 つの方法で決定される。1 つ目は、X 線回折や中性子回折などの回折技術で、格子定数を温度の関数として決定する。2 つ目は、膨張測定によるバルク試料の長さを

温度の関数として見かけ上測定する方法である。特に異方性の高い材料では、熱膨張係数の固有値と見かけの値に差があることに注意が必要である。

しかし、立方晶系よりも低対称な晶系の結晶では、熱膨張は異方的になる。低対称な晶系の結晶座標系を利用すると、熱膨張テンソル(複雑な方向の膨張を表現する行列式)の数学的観点から熱膨張率の解釈が直交座標系に比べて難しくなる。そのため、対称性の低い結晶の熱膨張評価において直交座標系に変換することで、定量化と比較がしやすくなることは重要である。対称性の低い結晶の結晶座標系を直交座標系に変換する方法として、PASCAL プログラムを利用した方法がある¹²。PASCAL プログラムは、結晶構造の格子定数(軸長 a, b, c と角度 α, β, γ)を入力し、格子定数をもとに直交座標系への変換行列を算出する。算出された変換行列と温度変化率から得られた熱膨張テンソルにより、直交座標系での熱膨張テンソルを求める。得られた熱膨張テンソルを固有値分解し、主軸の膨張率とその方向が計算され直交座標系として示される。

§1-2 負の熱膨張

§1-1 で述べたように、通常材料は温度上昇に伴い PTE を示すが、温度上昇に伴い 1~3 軸が収縮する NTE を示す材料が存在する。熱膨張の異常が注目されたのは、1897 年に C.E.Guillaume によって報告された 36Ni-Fe (インバー合金) である⁹。インバー合金は、温度上昇による PTE が、強磁性から常磁性に変化するとき生じる NTE (金属磁性体の磁気体積効果) で相殺される。そのため、特定の温度域 ($\alpha_V = -2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 未満, 0~573 K) でほぼ熱膨張しない無機材料として見出された。NTE 材料の大きな転機として、1996 年に Sleight らが広い温度範囲にわたり高い等方性の NTE を示した ZrW_2O_8 ($\alpha_V = -9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, 0.3~1050 K) の発見がある¹³。 ZrW_2O_8 は、価数の大きな W-O 結合で構成される WO_4 四面体が強い共有結合で形成され熱膨張しないユニットをもち、Zr-O-W 結合が柔軟な結合で形成されている。O 原子は空間的な自由度が高いため、温度上昇とともに Zr-O-W 結合方向に対する横振動が誘起され、Zr-W 間の距離が縮まる。結果として、結晶中の隙間が打ち消され NTE が生じる (Figure 1-2)。

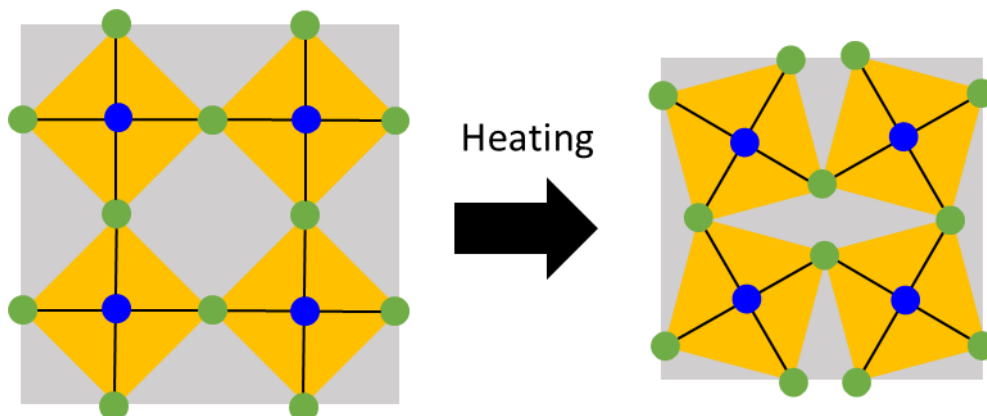


Figure 1-2. 柔軟なネットワーク構造における NTE の概略図

ZrW_2O_8 のような柔軟なネットワーク構造をもつ NTE 材料の種類は多く、構造の似たタングステン W、モリブデン Mo、バナジウム V、リン P の酸化物に加え、シアン化物、フッ化物、 ReO_3 など多岐にわたる¹⁴⁻¹⁸。また、 β -eucryptite (LiAlSiO_4) や cordierite ($\text{Mg}_2\text{Al}_2\text{Si}_5\text{O}_{18}$) など、珪素酸化物群の異方性固体における NTE も ZrW_2O_8 と同様の機構で説明できる^{19,20}。

§1-3 分子結晶の負の熱膨張

異常な熱膨張特性や制御可能な熱膨張特性のほとんどの例が、セラミックスや MOFs のような無機材料や有機、無機ハイブリット構造に関するものである。無機材料に比べると分子結晶の異常な熱膨張は、比較的新しいトピックである。

2021 年に Dumitrescu らは、Cambridge Structural Database(CSD5.4.1) の 355,740 種類の分子結晶から、2 つ以上の温度で決定された結晶構造をもつ 37,308 種類(多形を含む)の分子結晶に着目し、分子結晶の熱膨張特性に関するデータマイニング研究を実施した²¹。この分子結晶の中から、非常圧、急激な単位格子定数の変化、特定できない温度および空間群の情報がない結晶構造を除外し、少なくとも 2 つの異なる温度で収集されたデータおよび最低、最高温度間に最低 50 K の温度間隔がある 7,478 種類の分子結晶の結晶構造を使用した。その結果、分子結晶の約 34% が少なくとも一軸性 NTE を示す可能性があることを報告した。この結果は、分子結晶における一軸性 NTE が一般的に考えられているよりもはるかに多く存在することを明らかにした。一方で、分子結晶では分子内の配位結合、分子間の水素結合、 $\pi\cdots\pi$ 相互作用などの多岐にわたる相互作用が熱膨張に関与している。また、分子自体の構造も多様である。そのため、分子結晶における熱膨張のメカニズムは多様であり、その制御方法は十分に開拓されていないのが現状である。

§1-4 超分子アプローチによる負の熱膨張

一般的に、無機結晶には見られない分子結晶独特の NTE を発現するメカニズムとして、結晶内分子運動を活用する方法がある^{20,22,23}。例えば、 $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{en})_3](\text{ox}^{2-})$ 結晶(en = ethylenediamine, ox = oxalate anion)では、 ox^{2-} の結晶内分子回転が生じると、Ni 錯体とオキサレートアニオン間の水素結合が切断される。 ox_2^- の C-C 結合の配向は静的・動的状態の間で c 軸方向から a 軸方向に向きが変わる。その結果、結晶 c 軸方向は顕著に伸長する一方で、結晶 a 軸方向に結晶外形が肉眼で観察できるほど異方的に収縮(約 5 %)する²⁴。しかし、最密充填構造を取りやすい結晶では、結晶内における分子運動の実現は通常困難である。

我々の研究グループでは、結晶内で分子運動を実現する有効な手段として超分子アプローチを提唱し、結晶内分子運動を実現するとともに、分子運動と連動した電気、磁気機能を開拓してきた。例えば、 $(m\text{-FAni}^+)(\text{DB18C6})[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ 結晶($m\text{-FAni}^+=m\text{-Fluoroanilinium}$, DB18C6=Dibenzo[18]crown-6, dmit=2-thioxo-1,3-dithiole-4,5-dithiolate)では、DB18C6 と $m\text{-FAni}^+$ が超分子構造を形成し、 $m\text{-FAni}^+$ のアリール基が結晶内において C-N 結合を軸に flip-flop 運動が生じた²⁵。我々の研究グループでは、このような大振幅分子運動を利用してエントロピーの獲得を図り、NTE が実現する。

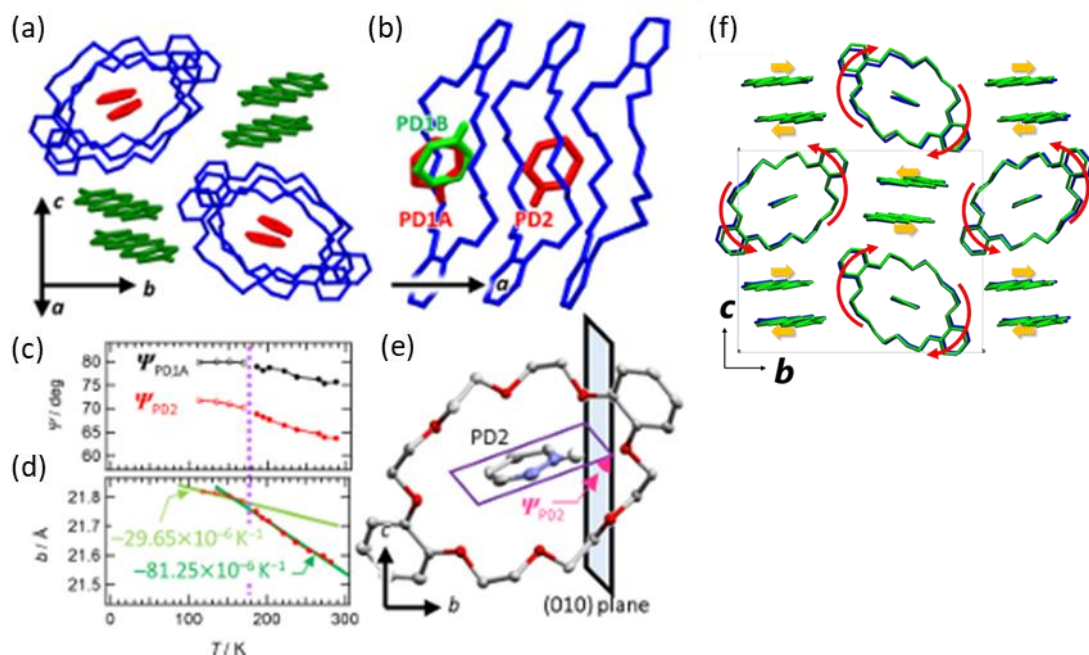


Figure 1-3. 118 K における結晶 **1** の結晶構造と NTE にかかわるパラメータの温度変化。(a) 最密充填構造 (b) 超分子構造 (c, d) 各パラメータの温度依存性：(c) b 軸長および (d) Ψ_{PD1A} , Ψ_{PD2} . (e) **PD2** と (010) 面のなす角 Ψ_{PD2} . (f) 118 K (青色) と 282 K (緑色) における **1** の結晶パッキング構造の重ね合わせ. 赤色とオレンジ色の矢印は、DB24C8 と $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ が温度上昇に伴って移動するそれぞれの方向を示している²⁶.

Pyridazinium(pdazH^+)と dibenzo[24]crown-8 (DB24C8) からなる超分子カチオンを導入した $(\text{pdazH}^+)_2(\text{DB24C8})_3[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$ 結晶では、超分子カチオンの分子再配列により結晶 b 軸方向に一軸性 NTE を示した²⁶.

Figure 1-3a, 1-3b に示すように DB24C8 は a 軸方向に沿って 1D カラムを形成し、そのチャンネル内に結晶学的に独立な 2 つの pdazH^+ (**PD1**, **PD2**) が包接されていた。 $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ は、DB24C8 と pdazH^+ の 1D カラム間で二量体を形成し、 a 軸に沿って配列していた。

温度上昇とともに **PD1**, **PD2** の分子平面と (010) 面のなす角 Ψ_{PD1A} , Ψ_{PD2} が減少する。**PD1**, **PD2** の分子平面と DB24C8 の O 原子間の距離は温度依存しない。すなわち **PD1**, **PD2** の再配列は、DB24C8 の再配列と対応する。温度上昇に伴う DB24C8 の再配列により、DB24C8 の b 軸方向に対する正味の長さが短くなるため、結果として結晶 **1** は b 軸方向に一軸性 NTE を示した (118~169 K: $-29.65 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)。さらに、183 K を境に、 pdazH^+ が結晶内において面内運動が生じる。 pdazH^+ の分子面内運動により超分子カラムの再配列が促進されるため、NTE を示す b 軸方向の CLTE が 180 K 以下と比べて約 3 倍となった (186~282 K: $-81.25 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)。

結晶 **1** において、 $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ は二量体を形成するとともに、2 量体間の磁気交換相互

作用は小さい。そのため、塩の磁性は Singlet-Triplet Thermal Excitation model に従うことが想定される。しかし、S-T model は測定結果を再現することができなかった。結晶 **1** では、超分子構造の再配列と連動し $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ 2 量体も再配列している (Figure 1-3f)。二量体の再配列による二量体内の磁気交換相互作用が増加することを考慮し、磁気交換相互作用 $J/k_B = -1.85 \text{ K}$ をパラメータとするモデルで実験結果を再現することができた。この増分は、拡張ヒュッケル法に戻づくトランスファー積分の 2 乗が、118~282 K の間で 5.6 倍になることとおおむね一致する。負の熱膨張を誘起する超分子カチオンの再配列は、塩の磁性にも影響を与えることが明らかになった。

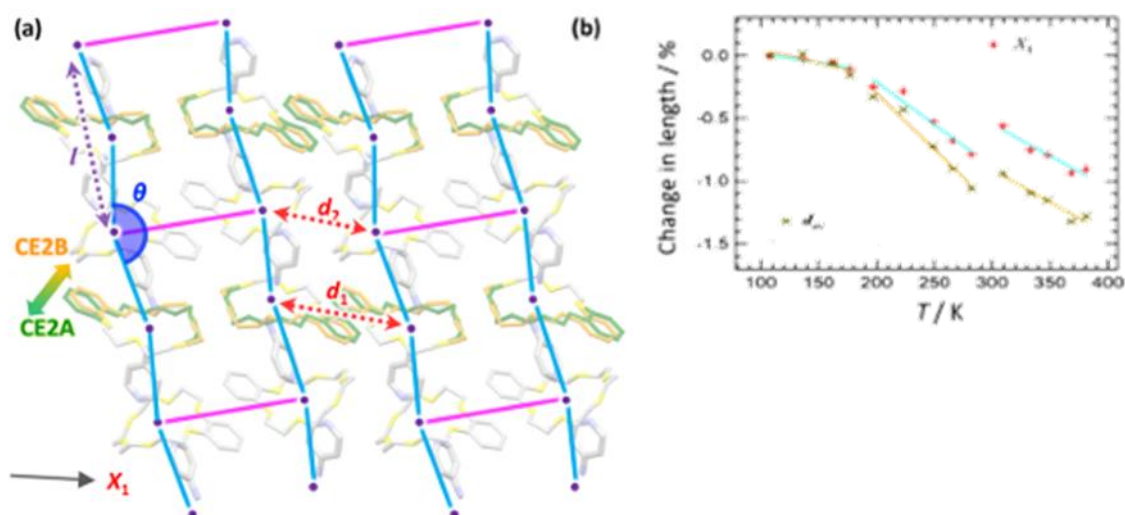


Figure 1-4. 197 K における結晶 **2** の(a) 超分子カチオン配列および(b) X_1 と d_{av} の温度依存性.²⁷

4-aminopyridinium⁺(4-ApyH⁺)と benzo[18]crown-6(B18C6)からなる超分子カチオンを導入した(4-ApyH⁺)(B18C6)[Ni(dmit)₂]結晶では、超分子カチオンの分子自由度が磁気特性と誘電特性に影響を与え、NTEを引き起こす多機能トリガーシステムである²⁷。

(4-ApyH⁺)(B18C6)[Ni(dmit)₂]において、4-ApyH⁺と B18C6 が a 軸方向に沿って交互に配列し、1D ジグザグ鎖を形成した。4-ApyH⁺のアミノ基およびピリジル N-H 基の両末端が B18C6 との間で水素結合し、隣接鎖間では B18C6 間の $\pi \cdots \pi$ および C-H $\cdots\pi$ 相互作用により、ジグザグ鎖がラダー状に組み合っていた。ラダー状のネットワークが、(011)平面と平行な二次元平面上に配列していた(Figure 1-4a)。

結晶の CLTE を評価したところ、 X_1 方向($X_1 = -0.0402a + 0.9038b - 0.4262c$)に NTE を示した(108~177 K : $-14.3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)。ラダー構造におけるラダー-leg 方向に対応するジグザグ鎖内距離(l)、角度(θ)は温度上昇に伴っていずれも増大しており、ラダー間距離 d_1, d_2 の平均値 d_{av} は小さくなった(Figure 1-4b)。2D ネットワークにおいて、ラダーの leg

および隣接ラダー間の伸縮が連動することで、 X_1 方向に NTE が生じたと考えられる。これらのパラメータの変化率は 197 K 以上で顕著に増加し、197~282 K では、約 4 倍の $-72.1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ となった。197 K 以上では、結晶学的に独立な 2 つの B18C6 のうち 1 つの B18C6(CE2)のフェニレン環にディスオーダーが見られる。占有率に温度変化がみられることから、フェニレン環は結晶内で運動しており、この運動によってラダー配列間の再配列が促進されたものと考えられる。

ディスオーダーサイトである phenyl 基をもつ B18C6 のペアは、極性ドメインを形成し、これらの変動がリラクサー強誘電体を示した。B18C6 のディスオーダーは超分子構造を変化させ、結晶は超分子ラダーに垂直な方向に NTE を示し、 $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ の磁気交換相互作用を変化させた。

分子結晶は、セラミックなどに代表される無機材料と比較して高い設計性をもち、精密な分子設計に基づき、CLTE とその方向を制御した材料の開拓も将来的には可能になると考えられる。また、分子を用いる利点として、容易に共結晶を作製できることも重要である。一般的に分子結晶が発現する物性は、分子の電子状態と分子間相互作用によって決定される。NTE を引き起こすような結晶内での分子位置の大きな摂動は、特異な強誘電性や磁性発現のトリガーとなり得る。新奇機能材料の開拓に向けて、結晶内分子運動を積極的に活用できる超分子アプローチは魅力的である。

§1-5 本論文の目的

熱膨張には、熱振動や分子再配列、配位環境の歪みなど多様な要因が関与するため、分子結晶における NTE のメカニズムやその制御方法は十分に理解されていない。さらに、最密充填構造を好む結晶内における分子運動の実現は難しい。

一方で、分子性イオン結晶に超分子カチオンを導入する際は、有機カチオン及びクラウンエーテル誘導体を幅広く選択することができる。さらに、様々な機能性アニオンと組み合わせることができるため、従来の分子運動型 NTE を示す材料よりも汎用性がある。我々の研究グループでは、超分子アプローチから結晶内分子運動による新奇機能性材料を報告してきた。これまで超分子カチオンを積極的に導入することで、分子再配列に基づく NTE の実現と、分子運動による NTE の促進に成功している。このように熱膨張制御において超分子アプローチの有用性は確かであるが、一方で運動を多段階で制御し、線熱膨張係数を多段階で制御することや、分子運動・再配列を抑制することで、熱膨張を低減するといった観点からの研究は、いまだ道半ばであるといえる。これらの観点を開拓することができれば、超分子アプローチの多様性、汎用性をより向上させることができる。そこで本論文では、熱膨張を制御する因子として、van der Waals 力のような弱い相互作用に着目した。

一般的に、van der Waals 力などの弱い相互作用のみからなる結晶では、CLTE が大き

くなることが知られている。そこで本研究では、長鎖ジカチオンである 2,2'-oxybis(ethane-1-aminium)と[18]crown-6 誘導体が形成する車輪-車軸型の超分子カチオンを設計した。アンモニウムを末端置換基とする長鎖ジカチオンとクラウンエーテル誘導体は、ジカチオンのアンモニウム末端と相互作用し、車輪-車軸型の超分子カチオンを形成する。かさ高さをもつ超分子カチオン間には、クラウンエーテル誘導体間で弱い相互作用のみが働き、結果として比較的大きな CLTE を示す可能性がある。また、超分子カチオン間の相互作用に異方性を持たせることで、熱膨張を生じるメカニズムを抑制し、低熱膨張が実現できる可能性がある。

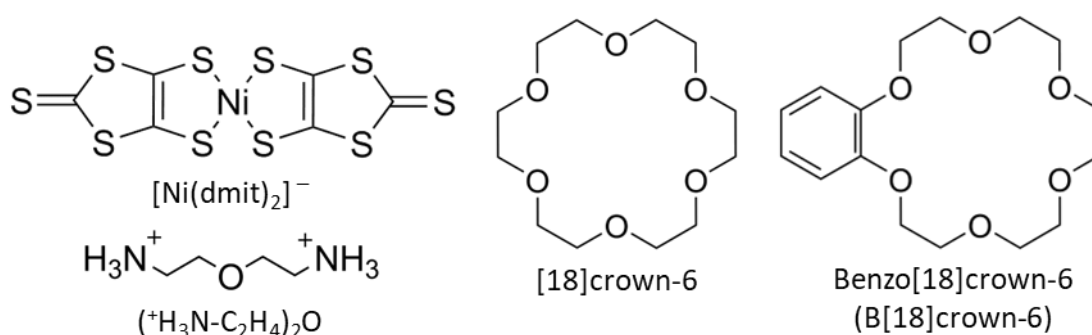


Figure 1-5. 本研究で使した分子

本論文は5つの章にからなり、各章はそれぞれの節に細分化される。各章の第1節では緒言として目的と背景を示した。また、各章の最後の節では、結論としてその章で得られた結果をまとめた。各章は、それぞれ第1章 序論、第2章 実験、第3章 超分子運動モードの変化と負の熱膨張、第4章 相互作用を用いた熱膨張制御、第5章 結論で構成されている。

第2章 実験

全ての購入した試薬はそのまま使用した。元素分析は、北海道大学グローバルファシリティセンターの CHN 分析装置(CE440, Exter Analytical, Inc)を使用した。

§2-1 合成

(TBA⁺)[Ni(dmit)₂]⁻(TBA⁺ = tetra-*n*-butylammonium⁺, dmit=2-thioxo-1,3-dithiole-4,5-dithiolate)は文献に報告されている手順で合成した²⁸。

2,2'-Oxybis(ethylamine) (407 mg, 1.44 mmol)の CH₃CN(2 mL)溶液に 42% HBF₄(602 mg, 2.88 mmol)を加えた。混合溶液を室温で 1 時間攪拌し、溶媒をエバポレーターで除去後、白色固体を得た。この固体を CHCl₃/CH₃OH で再結晶を行い、((⁺H₃N-C₂H₄)₂O)(BF₄⁻)₂ が得られた。

結晶 **1** : (TBA⁺)[Ni(dmit)₂]⁻(20 mg, 0.04 mmol)の CH₃CN(20 mL)溶液と [18]crown-6(94 mg, 0.35 mmol)および((⁺H₃N-C₂H₄)₂O)(BF₄⁻)₂(37 mg, 0.13 mmol)の CH₃CN(19 mL)および CH₃OH(1 mL)溶液を 4 日間かけてゆっくりと拡散させることにより、((⁺H₃N-C₂H₄)₂O)([18]crown-6)₂[Ni(dmit)₂]⁻結晶 **1** が得られた。

元素分析 : calcd. for C₄₀H₆₂N₂Ni₂O₁₃S₂₀ : C: 31.25 %, H: 4.06 %, N: 1.82 %, Found : C: 30.97 %, H: 3.93 %, N: 1.73 %.

結晶 **2** : (TBA⁺)[Ni(dmit)₂]⁻(20 mg, 0.04 mmol)の CH₃CN(20 mL)溶液と benzo[18]crown-6(128 mg, 0.35 mmol)および((⁺H₃N-C₂H₄)₂O)(BF₄⁻)₂(37 mg, 0.13 mmol)の CH₃CN(19 mL)および CH₃OH(1 mL)溶液を 4 日間かけてゆっくりと拡散させることにより、((⁺H₃N-C₂H₄)₂O)(benzo[18]crown-6)₂[Ni(dmit)₂]⁻結晶 **2** が得られた。

元素分析 : calcd. for C₄₈H₆₂N₂Ni₂O₁₃S₂₀ : C: 33.31%, H: 4.00%, N: 1.77%, Found : C: 35.15%, H: 3.73%, N: 1.71%.

結晶 **3** : (TBA⁺)[Ni(dmit)₂]⁻(20 mg, 0.04 mmol)の CH₃CN(20 mL)溶液と dibenzo[18]crown-6(126 mg, 0.35 mmol)および((⁺H₃N-C₂H₄)₂O)(BF₄⁻)₂(37 mg, 0.13 mmol)の CH₃CN(19 mL)および CH₃OH(1 mL)溶液を 4 日間かけてゆっくりと拡散させることにより、((⁺H₃N-C₂H₄)₂O)(dibenzo[18]crown-6)₂[Ni(dmit)₂]⁻結晶(**3**)が得られた。

元素分析 : calcd. for C₅₆H₆₂N₂Ni₂O₁₃S₂₀ : C: 35.27 %, H: 3.89 %, N: 1.71 %, Found : C: 38.79 %, H: 3.57 %, N: 1.79 %.

§2-2 単結晶 X 線構造解析

単結晶 X 線構造解析(SCXRD)は、HyPix-6000 area detector と多層膜ミラーを単色化した Mo K α 線($\lambda = 0.71073$ Å)を備えた Rigaku XtaLAB-Synergy を用いて測定した。単結晶は、MicroMountsTM tip(MiTeGen)に Paratone 8277(Hanpton Reaserch)を用いてマウントし

た。反射データは、結晶にマルチスキャン吸収補正を適用した。データ収集は、CrysAlisPRO インターフェース(Oxford Diffraction, Agilent Technologies UK Ltd)を使用した。水素原子を除くすべての原子に異方性精密化を適用した^{29,30}。CLTE は、各温度における単位格子定数に基づいて、PASCAL ウェブプログラムを使用して計算した¹²。

§2-3 物性測定

示差走査熱量測定(DSC)は、Q2000 示差走査熱量計(TA Instruments)を用い、180~300 K の温度範囲で N₂ ガスフロー(50 mL/min)下で走査速度 5K/ min で行った。

誘電率の温度および周波数依存性は、インピーダンスアナライザー4294A(Agilent)を用いて、4 プローブ交流インピーダンス法により、周波数範囲 10³~10⁴ Hz で測定した。温度は、331 型温度コントローラー付きクライオスタット(Lake Shore Cryotronics Inc.)を使用して制御した。電気コンタクトは、25 μ m Φ の金ワイヤーを単結晶に取り付けるために、銀ペースト(D-500, Fujikura Kasei Co., Ltd.)を用いて調製した。

多結晶試料 **1** と **2** のモル磁化率(χ_m)の温度依存性は、Quantum Design MPMS-3 SQUID 磁束計を用いて測定した。試料測定に先立ち、試料ホルダー(アルミニウムフィルム)の帯磁率を同一条件で測定し、グラム帯磁率からホルダーの帯磁率を差し引いたものを常磁性寄与分とした。試料 **1** と **2** の反磁性成分はそれぞれ、パスカル定数 $-7.1674 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ と $-4.2465 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ に基づいて差し引いた³¹。温度依存性の測定には 1T の磁場を印加した。結晶 **1** と **2** の χ_m の計算には、それぞれ分子量 $1537.52 \text{ g mol}^{-1}$ ([Ni(dmit)₂]⁻分子 2 個分の χ_m)と $816.805 \text{ g mol}^{-1}$ ([Ni(dmit)₂]⁻分子 1 個分の χ_m)を用いた。

§2-4 理論計算

結晶 **1** と **2** の[Ni(dmit)₂]⁻アニオン間のトランスファー積分(t)データを計算するために、tight-binding 近似の拡張 Hückel 分子軌道法を適用した。基底関数には[Ni(dmit)₂]⁻分子の最低非占有分子軌道を用いた。文献によると Slater 型原子軌道の半経験的パラメータが得られる³²。各対の分子間の t 値は、 $t = -10S(\text{eV})$ の式に従い、重なり積分(S)に比例すると仮定した。

第3章 超分子運動モードの変化と負の熱膨張

§3-1 序論

超分子アプローチによって構築された結晶では、NTE の増強は結晶内の分子運動により分子再配列が促進されることで引き起こされる^{23,24}。分子結晶特有の分子運動を用いて、運動モードを変化させることで、熱膨張の段階的制御の実現を目的とした。

本研究では、[18]crown-6 と直鎖 alkoxy を持つ(⁺H₃N-C₂H₄)₂O からなる車輪-車軸型超分子カチオンを設計し、これを[Ni(dmit)₂]⁻結晶に導入した((⁺H₃N-C₂H₄)₂O)([18]crown-6)₂[Ni(dmit)₂]₂ 結晶 **1** を作製した。車軸として働くジカチオン(⁺H₃N-C₂H₄)₂O は、車輪として働く2分子の[18]crown-6 と両末端 NH₃⁺基の N-H...O 水素結合を介して相互作用し、超分子カチオンを形成する。結晶中では、[18]crown-6 はコンフォメーションの柔軟性だけでなく、面内回転も示した。この結晶は、[18]crown-6 の運動モードの変化に伴う NTE の2段階的な増大を示し、[Ni(dmit)₂]⁻は低温で強磁性挙動を示した。

結晶 **1** の結晶構造のパラメータを Table 3-1 に示した。

Table 3-1. 結晶 **1** の結晶パラメータ

Crystal	1		
<i>Temperature</i> / K	113	123	133
<i>Crystal Dimensions</i> / mm ³	0.1×0.5×0.7		
<i>Chemical formula</i>	C ₄₀ H ₆₂ N ₂ Ni ₂ O ₁₃ S ₂₀		
<i>Formula weight</i>	1537.53		
<i>Crystal system</i>	Triclinic		
<i>Space group</i>	$P\bar{1}$		
<i>a</i> / Å	13.0860(3)	13.0913(3)	13.0962(3)
<i>b</i> / Å	14.4188(3)	14.4264(3)	14.4347(3)
<i>c</i> / Å	18.1738(4)	18.1799(4)	18.1822(5)
<i>α</i> / deg	90.798(2)	90.747(2)	90.702(2)
<i>β</i> / deg	100.154(2)	100.171(2)	100.195(2)
<i>γ</i> / deg	104.883(2)	104.861(2)	104.820(2)
<i>V</i> / Å ³	3255.84(13)	3260.32(13)	3264.37(14)
<i>Z</i>	2		
<i>D_{calc}</i> / g·cm ⁻³	1.568	1.566	1.564
<i>μ</i> (Mo K _α) / cm ⁻¹	1.274	1.272	1.271
<i>2θ_{max}</i> / deg	61.792	61.882	61.828
<i>Reflections measured</i>	43040	43134	43163
<i>Independent reflections</i>	16286	16308	16316
<i>Reflections used</i>	16286	16308	16316
<i>R</i> ₁ ^a	0.0508	0.0523	0.0523
<i>R_w</i> (<i>F</i> ²) ^a	0.1193	0.1223	0.1223
<i>GOF</i>	1.016	1.019	1.023
<i>CCDC No.</i>	2384649	2384650	2384651

$$^a R_1 = \Sigma||F_o| - |F_c|| / \Sigma|F_o| \text{ and } R_w = (\Sigma\omega(|F_o| - |F_c|)^2 / \Sigma\omega F_o^2)^{1/2}.$$

<i>Temperature / K</i>	143	153	163
<i>Crystal Dimensions / mm³</i>	0.1×0.5×0.7		
<i>Chemical formula</i>	C ₄₀ H ₆₂ N ₂ Ni ₂ O ₁₃ S ₂₀		
<i>Formula weight</i>	1537.53		
<i>Crystal system</i>	Triclinic		
<i>Space group</i>	$P\bar{1}$		
<i>a / Å</i>	13.0939(3)	13.0985(4)	13.1048 (4)
<i>b / Å</i>	14.4272(4)	14.4353(3)	14.4438(3)
<i>c / Å</i>	18.1428(4)	18.1439(5)	18.1407(5)
<i>α / deg</i>	90.624(2)	90.560(2)	90.492(2)
<i>β / deg</i>	100.247(2)	100.266(2)	100.298(2)
<i>γ / deg</i>	104.770(2)	104.728(2)	104.682(2)
<i>V / Å³</i>	3255.51(13)	3259.35(15)	3262.86(15)
<i>Z</i>	2		
<i>D_{calc} / g·cm⁻³</i>	1.568	1.567	1.565
<i>μ(Mo K_α) / cm⁻¹</i>	1.274	1.273	1.271
<i>2θ_{max} / deg</i>	61.870	61.842	61.836
<i>Reflections measured</i>	43224	43335	43468
<i>Independent reflections</i>	16302	16329	16348
<i>Reflections used</i>	16302	16329	16348
<i>R₁^a</i>	0.0524	0.0532	0.0540
<i>R_w(F²)^a</i>	0.1199	0.1232	0.1235
<i>GOF</i>	1.011	1.032	1.028
<i>CCDC No.</i>	2384652	2384653	2384654

$$^a R_1 = \Sigma||F_o| - |F_c|| / \Sigma|F_o| \text{ and } R_w = (\Sigma\omega(|F_o| - |F_c|)^2 / \Sigma\omega F_o^2)^{1/2}.$$

Crystal	1		
<i>Temperature / K</i>	173	183	193
<i>Crystal Dimensions / mm³</i>	0.1×0.5×0.7		
<i>Chemical formula</i>	C ₄₀ H ₆₂ N ₂ Ni ₂ O ₁₃ S ₂₀		
<i>Formula weight</i>	1537.53		
<i>Crystal system</i>	Triclinic		
<i>Space group</i>	<i>P</i> $\bar{1}$		
<i>a / Å</i>	13.1087(4)	13.1130(4)	13.1212 (4)
<i>b / Å</i>	14.4553(3)	14.4648(3)	14.4791(3)
<i>c / Å</i>	18.1391(5)	18.1307(5)	18.1199(5)
<i>α / deg</i>	90.412(2)	90.322(2)	90.200(2)
<i>β / deg</i>	100.304(2)	100.339(2)	100.351(2)
<i>γ / deg</i>	104.620(2)	104.569(2)	104.484(2)
<i>V / Å³</i>	3267.30(15)	3269.70(15)	3274.58(15)
<i>Z</i>	2		
<i>D_{calc} / g·cm⁻³</i>	1.563	1.562	1.559
<i>μ(Mo K_α) / cm⁻¹</i>	1.270	1.269	1.267
<i>2θ_{max} / deg</i>	61.896	61.864	61.730
<i>Reflections measured</i>	43610	43704	43961
<i>Independent reflections</i>	16391	16409	16431
<i>Reflections used</i>	16391	16409	16431
<i>R₁^a</i>	0.0544	0.0551	0.0553
<i>R_w(F²)^a</i>	0.1259	0.1263	0.1281
<i>GOF</i>	1.029	1.029	1.027
<i>CCDC No.</i>	2384655	2384656	2384657

^a $R_1 = \Sigma ||F_o| - |F_c|| / \Sigma |F_o|$ and $R_w = (\Sigma \omega (|F_o| - |F_c|)^2 / \Sigma \omega F_o^2)^{1/2}$.

Crystal	1		
<i>Temperature / K</i>	213	233	253
<i>Crystal Dimensions / mm³</i>	0.2×0.5×0.8		
<i>Chemical formula</i>	C ₄₀ H ₆₂ N ₂ Ni ₂ O ₁₃ S ₂₀		
<i>Formula weight</i>	1537.53		
<i>Crystal system</i>	<i>Triclinic</i>		
<i>Space group</i>	<i>P</i> $\bar{1}$		
<i>a / Å</i>	13.1444(3)	13.1552(4)	13.1660(5)
<i>b / Å</i>	14.5178(5)	14.5482(6)	14.5697(6)
<i>c / Å</i>	18.1193(5)	18.0978(7)	18.0721(7)
<i>α / deg</i>	89.995(2)	89.797(3)	89.590(3)
<i>β / deg</i>	79.591(2)	79.517(3)	79.483(3)
<i>γ / deg</i>	75.671(2)	75.794(3)	76.032(3)
<i>V / Å³</i>	3291.35(17)	3298.60(2)	3305.20(2)
<i>Z</i>	2		
<i>D_{calc} / g·cm⁻³</i>	1.551	1.548	1.545
<i>μ(Mo K_α) / cm⁻¹</i>	1.260	1.258	1.255
<i>2θ_{max} / deg</i>	52.746	52.744	52.744
<i>Reflections measured</i>	37421	38461	38905
<i>Independent reflections</i>	13452	13499	13529
<i>Reflections used</i>	13452	13499	13529
<i>R₁^a</i>	0.0551	0.0521	0.0514
<i>R_w(F²)^a</i>	0.1367	0.1286	0.1276
<i>GOF</i>	1.037	1.044	1.034
<i>CCDC No.</i>	2384658	2384659	2384660

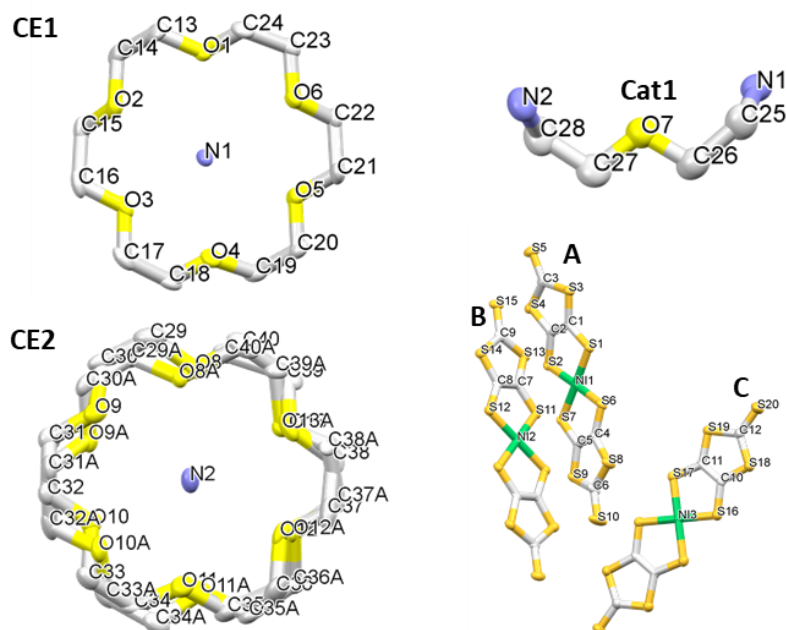
^a $R_1 = \Sigma ||F_o| - |F_c|| / \Sigma |F_o|$ and $R_w = (\Sigma \omega (|F_o| - |F_c|)^2 / \Sigma \omega F_o^2)^{1/2}$.

Crystal	1	
<i>Temperature / K</i>	273	293
<i>Crystal Dimensions / mm³</i>	0.2×0.5×0.8	
<i>Chemical formula</i>	C ₄₀ H ₆₂ N ₂ Ni ₂ O ₁₃ S ₂₀	
<i>Formula weight</i>	1537.53	
<i>Crystal system</i>	<i>Triclinic</i>	
<i>Space group</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	
<i>a / Å</i>	13.1803(5)	13.1866(5)
<i>b / Å</i>	14.6150(7)	14.6416(5)
<i>c / Å</i>	18.0399(7)	18.0448(7)
<i>α / deg</i>	89.343(3)	89.198(3)
<i>β / deg</i>	79.432(3)	79.443(3)
<i>γ / deg</i>	76.004(4)	76.205(3)
<i>V / Å³</i>	3312.70(2)	3324.60(2)
<i>Z</i>	2	
<i>D_{calc} / g·cm⁻³</i>	1.541	1.536
<i>μ(Mo K_α) / cm⁻¹</i>	1.252	1.248
<i>2θ_{max} / deg</i>	52.738	52.744
<i>Reflections measured</i>	39008	39226
<i>Independent reflections</i>	13558	13618
<i>Reflections used</i>	13558	13618
<i>R₁^a</i>	0.0528	0.0516
<i>R_w(F²)^a</i>	0.1338	0.1297
<i>GOF</i>	1.045	1.038
<i>CCDC No.</i>	2384661	2384662

^a $R_1 = \Sigma ||F_o| - |F_c|| / \Sigma |F_o|$ and $R_w = (\Sigma \omega (|F_o| - |F_c|)^2 / \Sigma \omega F_o^2)^{1/2}$.

結晶学的に独立な $(^+H_3N-C_2H_4)_2O$ と 2 分子の[18]crown-6、1 つの $[Ni(dmit)_2]^-$ と 2 つの $[Ni(dmit)_2]^-$ の半分構造を Figure 3-1 に示す原子番号で識別した。

(a)



(b)

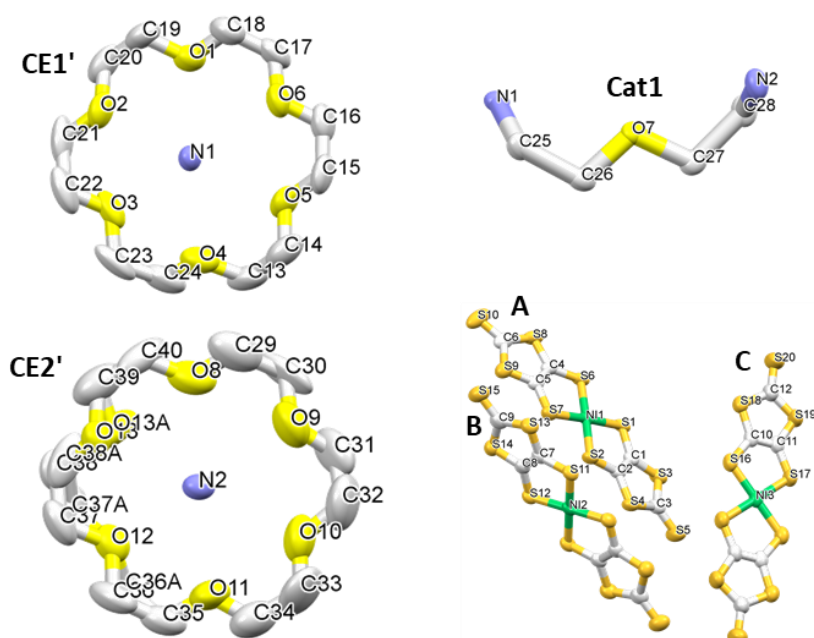


Figure 3-1. (a) 113 K と (b) 213 K における結晶 **1** の結晶学的に独立した構造。Ni, S, C, N, O 原子はそれぞれ緑、オレンジ、灰、青、黄色で描かれている。すべての分子は楕円体モデルとして描かれている。水素原子はわかりやすくするために省略している。

§3-2 結晶内分子運動と負の熱膨張

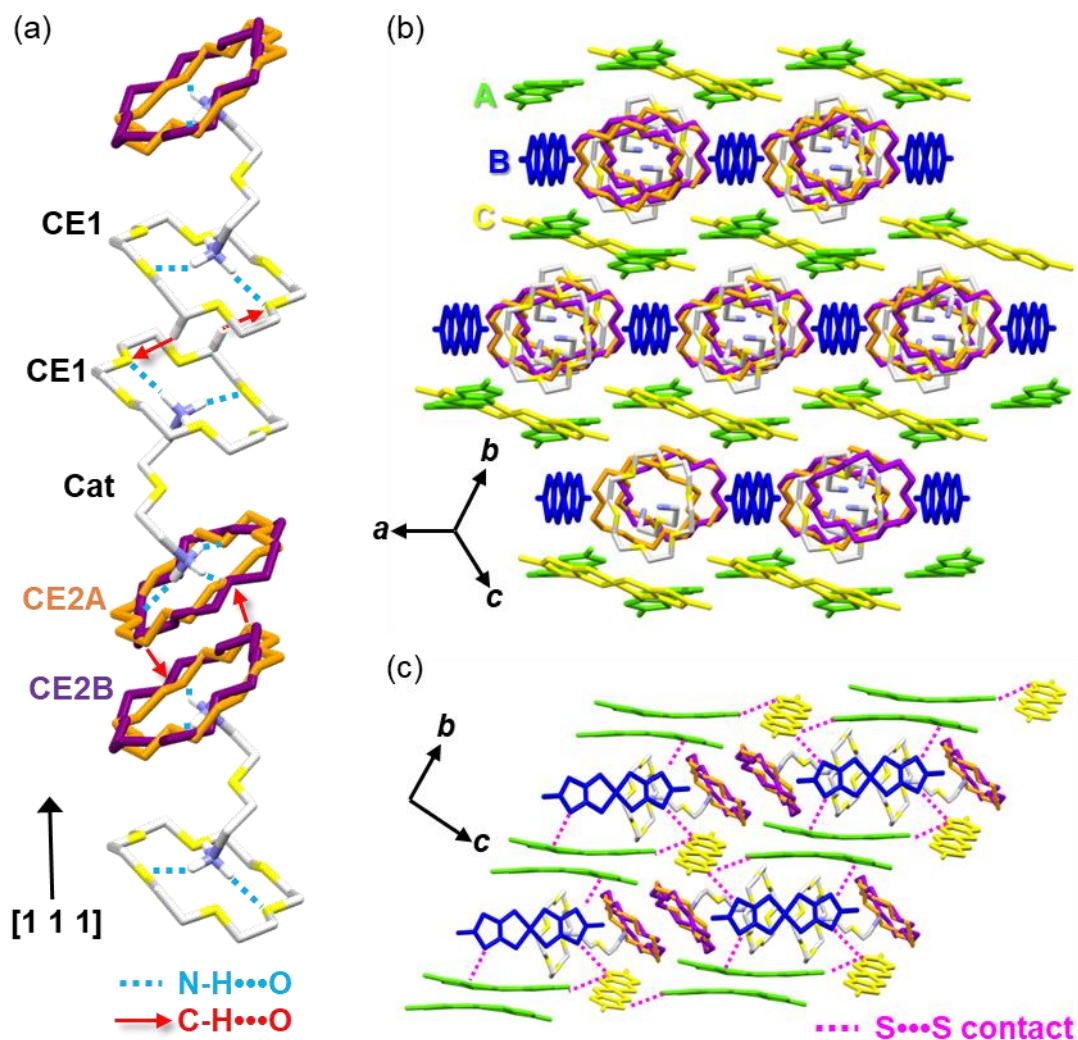


Figure 3-2. (a) 超分子カチオンの1次元鎖構造。(b) [1 1 1]方向から見たパッキング構造。
(c) a 軸方向から見たパッキング構造。ピンク色の点線は $\text{S}\cdots\text{S}$ 相互作用に対応する。

N-H $\cdots$ O および C-H $\cdots$ O 相互作用に関与する水素原子を除き、明瞭化のため水素原子は省略されており、それぞれ水色の点線および赤色の矢印で示されている。超分子カチオンの炭素、水素、酸素、窒素原子は、ディスオーダー分子を除いて、それぞれ灰、白、黄、水色で示した。CE2A と CE2B のディスオーダー部位は、それぞれ橙色と紫色で示されている。結晶学的に独立な3つの $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ をそれぞれ A, B, C として、緑、青、黄色で示した。

113 K における **1** の結晶構造を Figure 3-2 に示した。晶系は triclinic で、空間群は $P\bar{1}$ である。結晶内では、 $(^+\text{H}_3\text{N}-\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{O}$ と 2 分子の [18]crown-6 が結晶学的に独立しており、それぞれ **Cat**, **CE1**, **CE2** と表記される。**CE2** は、Figure 3-2a に描かれているように、**CE2A** と **CE2B** の 2 つの異なる部位でディスオーダーを示し、それぞれの占有率はほぼ等しい。Figure 3-2a に示すように、**CE2** は **CE2A** と **CE2B** の 2 つの異なる部位でディスオーダーを示し、全温度範囲において占有率の大きい方を **CE2A** と定義した。さらに、1 つの $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ (**A**) と 2 つの $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ の半分 (**B**, **C**) は結晶学的に独立している (Figure 3-2b, c)。 $(^+\text{H}_3\text{N}-\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{O}$ の 2 つの末端 NH_3^+ 基は、それぞれ [18]crown-6 と $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ 水素結合を形成し、車輪-車軸型超分子カチオンが得られる。これらの超分子カチオンは [1 1 1] 方向に沿って積み重なり、鎖内に **CE1**⋯**Cat**⋯**CE2**⋯**Cat**⋯**CE1** からなる一次元鎖 (1D) 構造を形成する。 $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ 相互作用により、隣接する **CE1** 分子は 2 つの歯車が噛み合うようなインターロッキング・パターンを示す (Figure 3-2a の赤矢印で強調し記載)。同様のかみ合わせは、隣接する **CE2A**⋯**CE2A** および **CE2B**⋯**CE2B** のペア間でも観察される。

Tables 3-2、3-3 に $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ 水素結合および $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ 相互作用に対応する最近接原子間距離とそれに対応する角度の温度変化を示す。

Table 3-2. 結晶 **1** における $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ 水素結合の最近接原子間距離と角度

Contacted atoms						
N1-H1B⋯O1				N1-H1C⋯O3		
<i>T</i> / K	N⋯O distance(Å)	H⋯O distance(Å)	N-H⋯O angle(°)	N⋯O distance(Å)	H⋯O distance(Å)	N-H⋯O angle(°)
113	2.881(3)	2.019	157.700	2.911(4)	2.085	150.5
123	2.881(3)	2.017	158.070	2.91(4)	2.083	150.56
133	2.883(3)	2.018	158.260	2.912(4)	2.085	150.49
143	2.881(3)	2.023	156.730	2.909(4)	2.086	149.8
153	2.880(3)	2.023	156.550	2.91(4)	2.087	149.73
163	2.883(3)	2.028	155.910	2.912(4)	2.093	149.11
173	2.883(3)	2.035	154.500	2.913(4)	2.098	148.44
183	2.881(4)	2.029	155.280	2.913(4)	2.095	148.92
193	2.881(4)	2.039	153.230	2.916(4)	2.106	147.76
213	2.918(6)	2.111	148.730	2.888(5)	2.044	155.88
233	2.917(4)	2.122	146.840	2.885(4)	2.055	152.88
253	2.920(4)	2.130	145.910	2.887(4)	2.068	150.9
273	2.924(5)	2.144	145.910	2.892(5)	2.081	151.07
293	2.916(5)	2.138	145.760	2.898(5)	2.086	151.34

Contacted atoms						
N1-H1A⋯O5				N2-H2C⋯O8		
<i>T</i> / K	N⋯O distance(Å)	H⋯O distance(Å)	N-H⋯O angle(°)	N⋯O distance(Å)	H⋯O distance(Å)	N-H⋯O angle(°)
113	2.917(4)	2.04	161.4	2.99(2)	2.15	154.8
123	2.918(4)	2.039	161.96	2.987(2)	2.143	153.68

133	2.92(4)	2.041	162.18	2.973(2)	2.136	152.52
143	2.914(4)	2.039	160.87	2.987(2)	2.146	153.32
153	2.914(4)	2.039	160.91	2.973(2)	2.13	153.73
163	2.917(4)	2.043	160.63	2.989(2)	2.152	152.54
173	2.917(4)	2.049	159.12	2.994(2)	2.18	148.58
183	2.917(4)	2.046	159.77	2.979(2)	2.158	149.53
193	2.917(4)	2.054	157.79	2.988(2)	2.187	146.5
213	2.919(5)	2.056	160.33	2.946(7)	2.178	142.96
233	2.927(4)	2.075	157.47	2.954(6)	2.19	142.26
253	2.927(4)	2.082	156.02	2.948(6)	2.207	139.3
273	2.932(5)	2.097	155.71	2.954(6)	2.211	140.68
293	2.925(5)	2.086	156.61	2.952(6)	2.216	139.73

Contacted atoms						
N2-H2A...O10				N2-H2B...O12		
<i>T</i> / K	N...O distance(Å)	H...O distance(Å)	N-H...O angle(°)	N...O distance(Å)	H...O distance(Å)	N-H...O angle(°)
113	2.918(9)	2.112	147.1	2.88(2)	2.02	158.8
123	2.924(1)	2.122	146.32	2.888(2)	2.022	158.42
133	2.948(1)	2.151	145.67	2.824(2)	1.959	157.99
143	2.945(1)	2.147	145.88	2.884(2)	2.024	156.97
153	2.948(1)	2.15	146.04	2.893(2)	2.036	156.22
163	2.958(1)	2.165	145.14	2.886(3)	2.032	155.67
173	2.95(1)	2.177	142.42	2.929(2)	2.08	154.75
183	2.971(1)	2.189	143.62	2.924(3)	2.088	152.34
193	2.984(1)	2.215	141.82	2.89(2)	2.066	150.09
213	2.919(7)	2.097	151.31	2.881(5)	2.089	146.44
233	2.918(7)	2.103	150.12	2.891(5)	2.105	145.34
253	2.923(7)	2.13	146.59	2.895(5)	2.138	141.19
273	2.892(7)	2.081	151.07	2.889(5)	2.128	142.93
293	2.898(7)	2.086	151.34	2.90(5)	2.149	141.57

Contacted atoms						
N2-H2C...O8A				N2-H2A...O10A		
<i>T</i> / K	N...O distance(Å)	H...O distance(Å)	N-H...O angle(°)	N...O distance(Å)	H...O distance(Å)	N-H...O angle(°)
113	2.74(2)	1.86	160.5	2.94(1)	2.06	163
123	2.761(2)	1.89	159.56	2.929(1)	2.048	162.49
133	2.767(2)	1.9	158.45	2.915(1)	2.036	161.83
143	2.742(2)	1.876	158.38	2.905(1)	2.027	161.8
153	2.756(2)	1.888	158.71	2.90(2)	2.021	161.9
163	2.741(2)	1.878	157.65	2.889(2)	2.017	160.21
173	2.728(2)	1.877	154.72	2.895(2)	2.027	158.94
183	2.75(3)	1.896	155.22	2.866(2)	1.994	159.84
193	2.743(3)	1.903	152.66	2.868(2)	2.005	157.59

Contacted atoms			
N2-H2B...O12A			
<i>T</i> / K	N...O distance(Å)	H...O distance(Å)	N-H...O angle(°)
113	2.95(2)	2.07	159.9
123	2.945(2)	2.077	159.16
133	3.008(2)	2.146	157.75
143	2.95(2)	2.079	159.75
153	2.93(4)	2.052	161.68
163	2.946(3)	2.071	161.01
173	2.894(3)	2.039	156.04
183	2.885(4)	2.01	161.03
193	2.929(4)	2.064	158.51

Table 3-3. (a) 113 K と(b) 143 K におけるクラウンエーテル間の C-H...O 相互作用の最近接原子間距離と角度

Contacted units	list of atoms	C...O distance	H...O distance	C-H...O angle
113 K				
CE1...CE1	C16-H16B...O1	3.570(5)	2.666	152.04
CE1...CE1	C17-H17A...O5	3.628(6)	2.796	142.04
CE2A...CE2A	^a C40A-H40D...O9A	3.66(2)	2.794	146
CE2B...CE2B	C40A-H40D...O9A	3.61(1)	2.743	146.7
CE2A...CE2A	C29A-H29A...O13A	3.61(1)	2.764	143.6
143 K				
CE1...CE1	^a C16-H16B...O1	3.576(5)	2.672	152
CE2A...CE2A	C30-H30B...O12	3.89(3)	2.987	145
CE2A...CE2A	C39-H39A...O10	3.66(2)	2.805	152
CE2B...CE2B	C40A-H40D...O9A	3.61(1)	2.734	147.9
CE2B...CE2B	C29A-H29C...O13A	3.62(1)	2.775	143.2

^a C-H...O interactions in a complementary manner.

[Ni(dmit)₂]⁻アニオンは超分子鎖の周囲に配置されており、各超分子鎖は結晶内で孤立している。[Ni(dmit)₂]⁻**A** および **B** の長軸はほぼ[1 1 1]方向に向いており、**A** および **B** の分子面はそれぞれ(0 1 -1)面にほぼ平行および垂直である。[Ni(dmit)₂]⁻**A** は、隣接する van der Waals 半径の和よりも小さい side-by-side の硫黄(S)...S 相互作用を介して *a* 軸方向に 1 次元的に配列し、**A** の 1 次元的な配列を橋渡ししている。2 次元ハニカム格子の層間にある[Ni(dmit)₂]⁻**C** の長軸と分子面は、それぞれ *a* 軸と(0 1 0)面にほぼ平行である。アニオン **C** はそれぞれ 2 つの S 原子の間に **A** および **B** と接触している。超分子カチオンは、[Ni(dmit)₂]⁻によって形成された 3 次元ハニカム格子の[1 1 1]方向に伸びる 1 次元チャンネル内に整列している。[Ni(dmit)₂]⁻**A**, **B**, **C** に関する S...S 相互作用に対応する最近接原子間距離を Table 3-5 に示した。

Table 3-5. 2 つの[Ni(dmit)₂]⁻間における van der Waals 半径以下の最近接 S...S 原子間距離

<i>T</i> / K	Contacted units				
	A...A		A...B	A...C	B...C
	Distance between contacted atoms / Å				
	S7...S9	S7...S7	S3...S14	S1...S18	S12...S18
113	3.45(1)	3.43(1)	3.637(1)	3.563(2)	3.573(2)
123	3.452(2)	3.435(1)	3.638(2)	3.568(2)	3.575(2)
133	3.457(2)	3.441(1)	3.639(2)	3.575(2)	3.577(2)
143	3.455(2)	3.444(1)	3.636(2)	3.576(2)	3.572(2)
153	3.459(2)	3.449(1)	3.638(2)	3.583(2)	3.574(2)
163	3.462(2)	3.454(1)	3.638(2)	3.59(2)	3.574(2)
173	3.468(2)	3.46(1)	3.642(2)	3.599(2)	3.575(2)
183	3.469(2)	3.466(1)	3.644(2)	3.609(2)	3.575(2)
193	3.475(2)	3.473(1)	3.645(2)	3.621(2)	3.576(2)

	Distance between contacted atoms / Å				
	S6...S8	S6...S6	S6...S13	S5...S14	S14...S19
213	3.489(2)	3.491(2)	3.637(2)	3.835(2)	3.581(2)
233	3.50(2)	3.503(1)	3.651(2)	3.837(2)	3.58(2)
253	3.507(2)	3.517(1)	3.662(2)	3.838(2)	3.579(2)
273	3.508(2)	3.523(1)	3.67(2)	3.844(2)	3.579(2)
293	3.52(2)	3.538(1)	3.679(2)	3.849(2)	3.586(2)

CE2A の占有率の温度依存性を Figure 3-3a に示す。示差走査熱量測定(DSC)では、180 ~300 K の温度異常は検出されなかったが(Figure 3-3b)、構造は **CE2** のディスオーダー状態に対応する 3 つの温度領域に分けられる。113~133 K 間では、**CE2A** の占有率はほぼ温度に依存せず、**CE2** がこの範囲で静的な状態を保っていることを示している (113~143 K : Phase I)。この **CE2** の静的な乱れは、143 K 以上で動的な乱れへと変化する (143~193 K : Phase II)。実際、誘電率の温度-周波数依存性は、150 K 以上で Debye 型緩和を示し、その活性化エネルギーは 9.58 kJ mol⁻¹ であった (Figure 3-3c)。Phase II では、**CE2A** または **CE2B** の [18]crown-6 分子を構成する 12 個の炭素原子と 6 個の酸素原子はほぼ同一平面上にあり、この動的な乱れは面内分子回転によって特徴づけられることが示唆された (Figure 3-3e)。その結果、**CE2A** の占有率は温度変化によって大きく変化する。213K 以上では、[18]crown-6 の面外ディスオーダーも観察される (213~293 K: Phase III)。

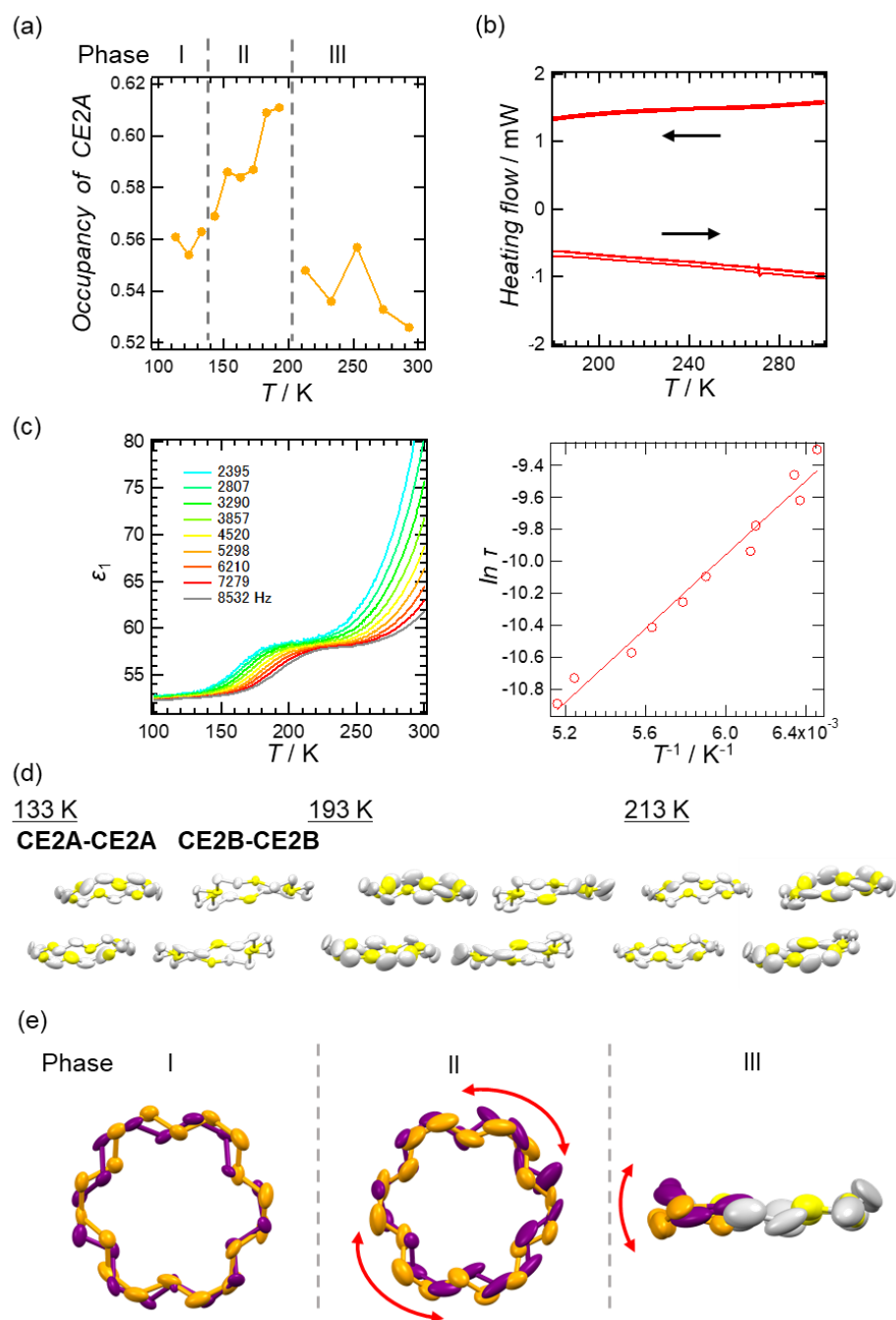


Figure 3-3. (a) CE2A の占有率の温度依存性. Phase II と III の間に不連続性があるため, 占有率の大きいコンフォーマーを **CE2A** と表記した. (b) 180~300 K までの DSC. (c) 複素誘電率の実部 (left) と誘電緩和のアレニウスプロット (right). (d) Phase I (133 K), II (193 K), III (213 K) における **CE2A** と **CE2B** のディスオーダー分子ペアの側面図. 炭素原子と酸素原子はそれぞれ灰色と黄色で示されている. 水素原子はわかりやすくするために省略してある. (e) 各相における **CE2** のディスオーダー. **CE2A** は橙色, **CE2B** は紫色で示した. Phase III で重なっている炭素原子と酸素原子は, それぞれ灰色と黄色で示した.

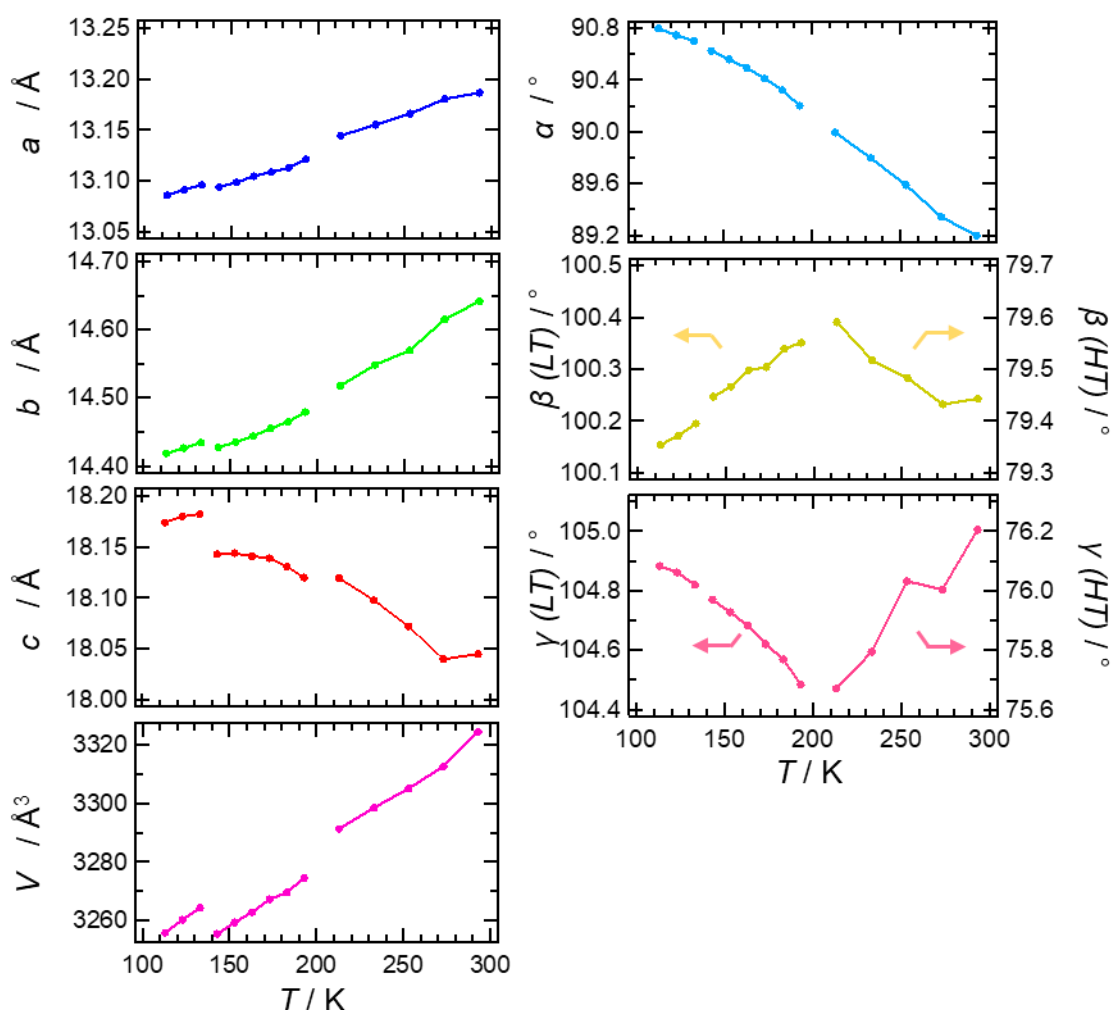


Figure 3-4. 結晶 **1** の単位格子定数の寸法と体積の温度依存性.

CE2 のエチレン部分の 3 つの炭素原子と 1 つの酸素原子は、[18]crown-6 の分子平均面から外れている(Figure 3-3e)。Phase II から III への遷移の間に、単結晶 X 線結晶構造解析における単位格子の取り方が変化した(Figure 3-4)。

結晶構造に基づいて、結晶 **1** の 113 K から 293 K への熱膨張を解析した。**1** の晶系は三斜晶であるため、PASCAL プログラムを用いて直交座標系に変換した(Figure 3-5)。主軸 X_1 と X_2, X_3 の長さの温度依存性を Figure 3-6c に示す。Figure 3-6a,b に示されているように、 X_1 は超分子カチオンの 1D 鎖にほぼ直交し、 X_2 と X_3 はそれぞれ **CE1** と **CE2** の平均面にほぼ直交している。 X_2 と X_3 は PTE を示し、 X_1 は NTE を示した(Figure 3-6c)。すべての方向において、CLTE は 3 つの温度領域で異なる挙動を示した：**CE2** が静的な 113~133 K(Phase I)、**CE2** が面内で回転する 143~193 K(Phase II)、**CE2** が面外にも移動する 213~293 K(Phase III)である。NTE を示す X_1 は、Phase I では CLTE が $-18 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ と温度変動が少ないが、Phase II では CLTE が $-74 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ と比較的大きな NTE を示

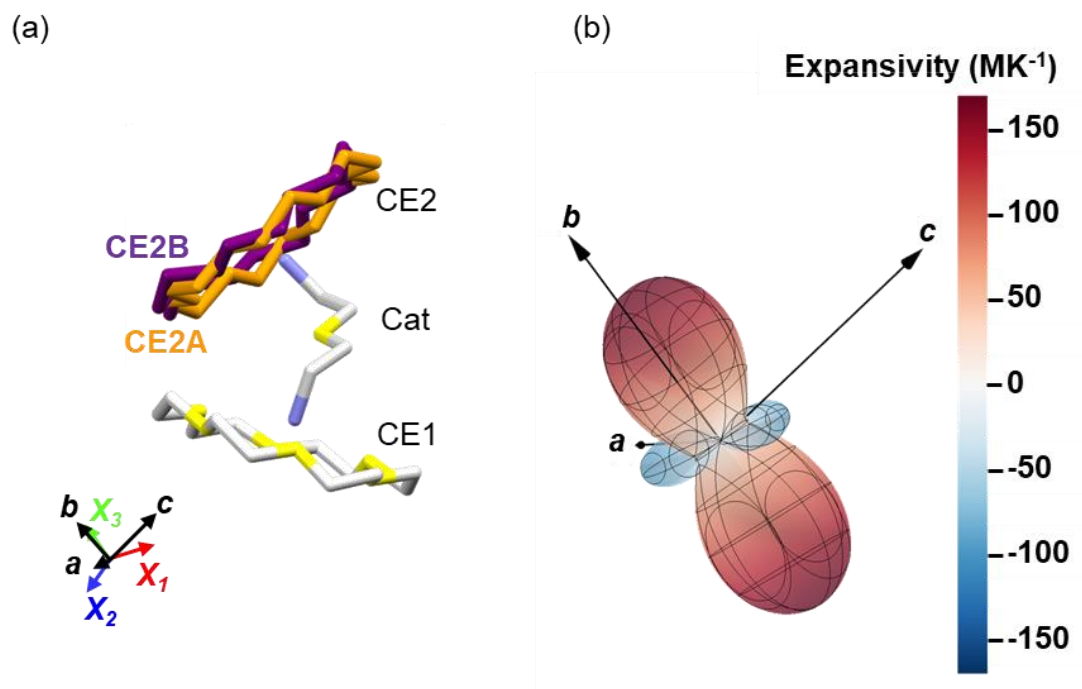


Figure 3-5. (a) 超分子カチオンの構造. (b) PASCAL indicatrix Plotter を使用してプロットした図. このソフトウェアはウェブサイト: <https://www.pascalapp.co.uk/> から得た.

し、Phase III ではさらに加速して $-105 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ となった。PTE を示す X_3 の CLTE は、全温度範囲で X_2 の CLTE の約 4 倍であった。すべての場合において、これらの温度領域にわたって不連続性が観察された。CLTE 値を Table 3-6 にまとめた。 X_1 , X_2 , X_3 の長さの温度依存的な挙動を理解するために、超分子カチオン構造に注目した。 $(^+\text{H}_3\text{N}-\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{O}$ カチオンは柔軟な構造にもかかわらず、分子内の $\text{N1}\cdots\text{N2}$ 原子間距離と $\text{N1}\cdots\text{O1}\cdots\text{N2}$ 原子角はほとんど温度に依存せず、 $(^+\text{H}_3\text{N}-\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{O}$ カチオン構造は 113~293 K の温度範囲でほとんど変化しなかった(Figure 3-7)。したがって、 $(^+\text{H}_3\text{N}-\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{O}$ カチオンは剛直な軸とみなすことができる。

一方、**CE2** のディスオーダー状態は温度上昇とともに変化し、Phase I の静的ディスオーダーから Phase II 以上の温度では動的ディスオーダーへと変化する。さらに、Phase III では **CE2** の面外運動も観察される。[18]crown-6 の比較的大きな再配列は、各軸の CLTE に大きく寄与するはずである。 X_1 方向は超分子カチオンの 1D 鎖とほぼ直交しているので(Figure 3-6b)、[18]crown-6 分子の 1D 鎖に対する傾きが、 X_1 の温度依存性に見られる NTE の起源であるはずである。**CE1**, **CE2A** または **CE2B** の平均面と、超分子カチオンの 1D 鎖の方向にほぼ直交する (1 1 1) 面 (113~193 K の場合) または (-1 1 1) 面 (213~293 K の場合) との間の角度を、それぞれ Φ_{CE1} , Φ_{CE2A} および Φ_{CE2B} と定義する。 X_1 方向の距離に対応する $\cos(\Phi_{\text{CE2A}}, \Phi_{\text{CE2B}}, \Phi_{\text{CE1}})$ の温度依存性を Figure 3-6d に示した。

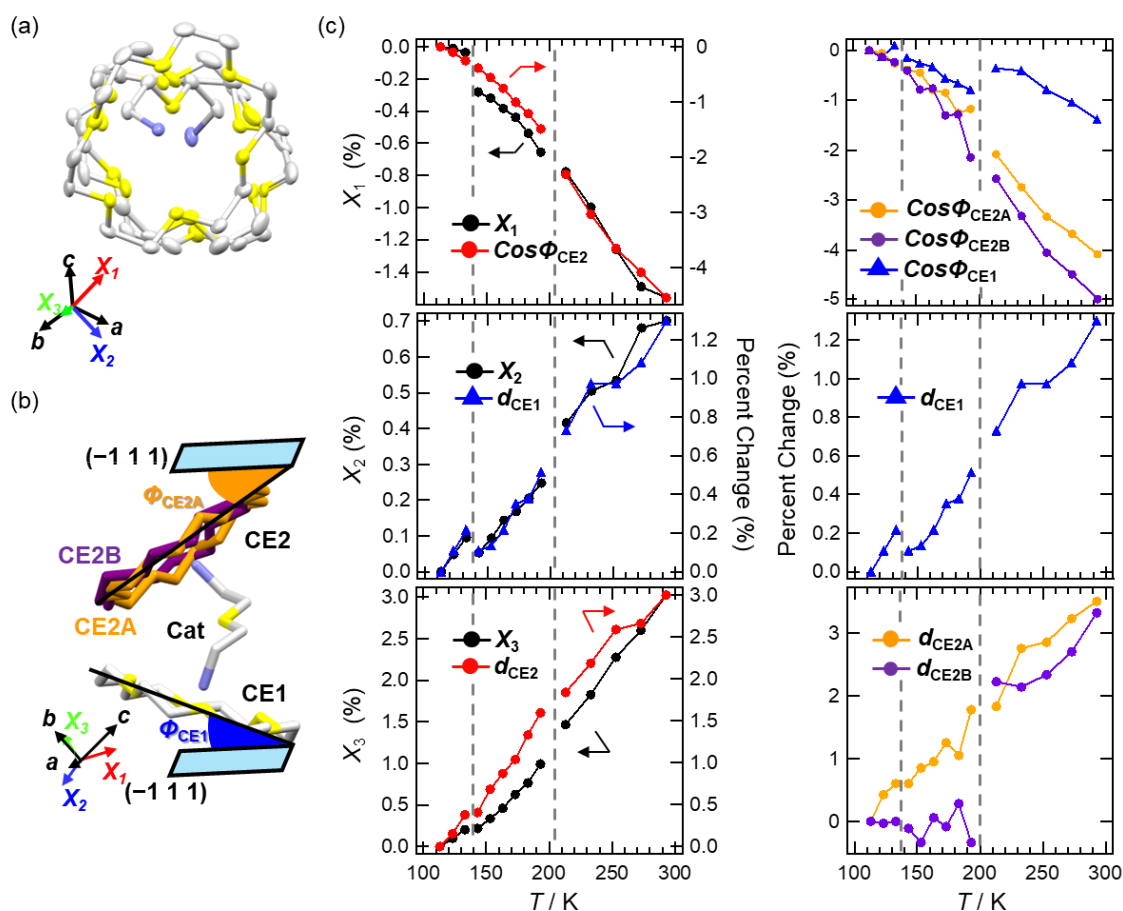


Figure 3-6. (a) 113 K における $[1\ 1\ 1]$ 方向から見た超分子カチオン. (b) 113 K における超分子カチオンの 1D 鎖構造. CE1 と CE2A または CE2B の平均面と、 $(1\ 1\ 1)$ 面 (113~193 K の場合) または $(-1\ 1\ 1)$ 面 (213~293 K の場合) との間の角度を、それぞれ ϕ_{CE1} , ϕ_{CE2A} および ϕ_{CE2B} と定義する。 ϕ_{CE1} と ϕ_{CE2A} はそれぞれ赤とオレンジの扇で示した。(c) 主軸 (X_1 , X_2 , X_3) の長さの温度依存性。 $\cos(\phi_{CE2A})$ と $\cos(\phi_{CE2B})$ の平均値 ($\cos(\phi_{CE2})$, d_{CE1} , d_{CE2A} と d_{CE2B} の平均値 (d_{CE2}) の温度依存性を、それぞれ X_1 , X_2 , X_3 に重ねて示した。(d) $\cos(\phi_{CE2A})$, ϕ_{CE2B} , ϕ_{CE1} , d_{CE1} , d_{CE2A} , d_{CE2B} の温度依存性を 113 K での各値と比較した。

Table 3-6. X_1 と X_2 , X_3 の CLTE.

Phase	Temperature range (K)	CLTE ($\times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$)		
		X_1	X_2	X_3
I	113 - 133	-18	48	101
II	143 - 193	-74	37	152
III	213 - 293	-105	35	194

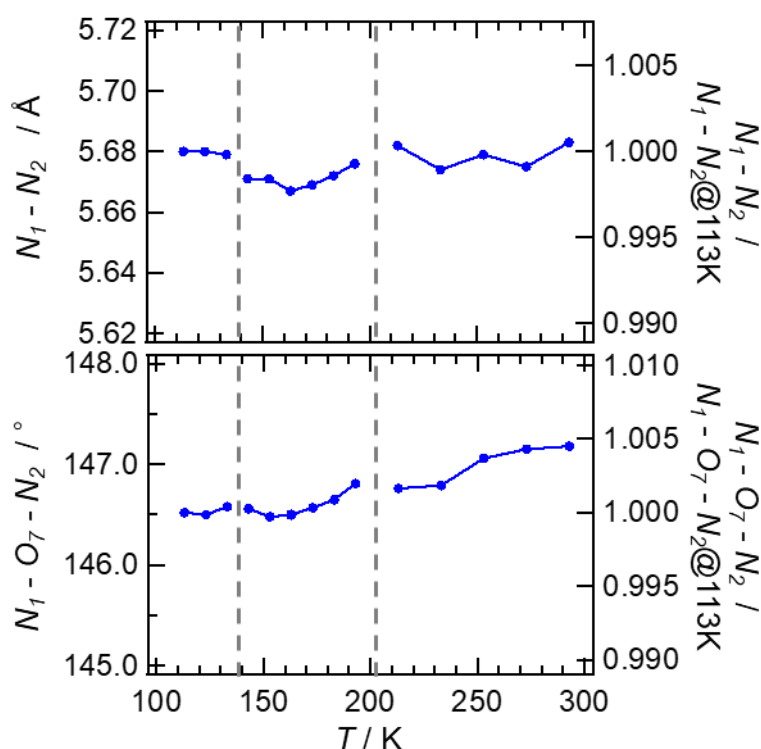


Figure 3-7. 結晶 1 の分子内 N1...N2 原子間距離と N1...O7...N2 角度の温度依存性(left axis)と 113 K での各値との比較 (right axis) .

すべての[18]crown-6 コンフォーマーにおいて、Phase I の傾きは比較的小さいが、Phase II と III では温度が上昇するにつれて傾きが大きくなる。この増加は 2 つの **CE2** コンフォーマーで特に顕著であり、これらのコンフォーマーが X_1 を決定していることを示唆している。実際、Figure 3-3a に示した占有率を考慮して計算した $\cos(\Phi_{CE2A})$ と $\cos(\Phi_{CE2B})$ の平均温度依存性($\cos(\Phi_{CE2})$ と表記)は、 X_1 の変化と一致している(Figure 3-5c top)。NTE を示す X_1 の CLTE は、**CE2** の状態が静的な乱れから面内回転を経て面外運動へと変化するにつれて著しく加速される。PTE を示す X_2 と X_3 は、それぞれ **CE1** と **CE2** の平均面に対してほぼ直交している(Figure 3-6b)。

X_2 と X_3 を決定するために、[18]crown-6 分子間の面間距離を考慮した。**CE1...CE1**, **CE2A...CE2A**, **CE2B...CE2B** 間の平面間距離は、隣接する分子の平均平面間の距離によって定義され、それぞれ d_{CE1} , d_{CE2A} , d_{CE2B} と表記される。**CE2A...CE2A** ペアと **CE2B...CE2B** ペアの間のかみ合わせが観察されているので(Figure 3-3d)、反転中心を含まない **CE2A...CE2B** ペアはコンフォーマーの組み合わせとして考慮しなかった。これらの距離の温度依存性は、 X_2 , X_3 の場合と同様に、相間で不連続であることを示している。分子運動が観察されなかった **CE1...CE1** のペアでは、 d_{CE1} は単調に増加し、113~293K の間で約 1% の増加を示した。 d_{CE1} の温度依存性の傾向は、 X_2 の温度依存性

(Figure 3-5c middle)をほぼ正確に再現しており、 d_{CE1} と X_2 の間に強い関係があることが示唆される。全温度範囲における d_{CE2} の伸びは d_{CE1} の約 4 倍であり、これは X_3 方向の CLTE が X_2 の約 4 倍に相当する。

CE2 の面間距離の温度依存性は、**CE2A** と **CE2B** の組み合わせによって大きく変化した。 d_{CE2A} が全温度範囲にわたって単調増加を示したのに対し、 d_{CE2B} は複雑な温度依存性を示し、Phase II と III の境界で大きなジャンプが見られた(Figure 3-5d bottom)。しかし、 X_1 の場合と同様に、占有率を考慮して計算した d_{CE2A} と d_{CE2B} の平均値(d_{CE2} と表記)は、 X_3 の単調な温度変化をよく再現した(Figure 3-5c bottom)。1 次元鎖に対する [18]crown-6(**CE2**)の傾きは、主に鎖に直交する X_1 方向の NTE に寄与し、**CE1** と **CE2** の各ペア間の距離の変化が、それぞれ X_2 と X_3 を決定する。

また、超分子カチオンと $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ 間の相互作用では多段階的な熱膨張特性が見られない(Table 3-7, 3-8, 3-9, 3-10)。そのため、超分子カチオンのみが熱膨張に影響を及ぼすと考えられる。

Table 3-7. カチオンとアニオン C における C-H...S 相互作用の最近接原子間距離と角度

Contacted atoms C27-H27A...S19			
<i>T</i> / K	C...S distance(Å)	H...S distance(Å)	C-H...S angle(°)
113	3.735(5)	2.852	148.96
123	3.74(5)	2.858	148.8
133	3.742(5)	2.857	149.18
143	3.74(5)	2.853	149.39
153	3.743(5)	2.854	149.71
163	3.749(5)	2.862	149.47
173	3.753(5)	2.863	149.92
183	3.755(5)	2.865	149.98
193	3.764(5)	2.871	150.32

Contacted atoms C27-H27B...S16			
	C...S distance(Å)	H...S distance(Å)	C-H...S angle(°)
213	3.781(5)	2.897	150.45
233	3.798(5)	2.91	151.13
253	3.804(5)	2.914	151.48
273	3.82(5)	2.938	151.83
293	3.831(5)	2.945	152.32

Table 3-8. カチオンとアニオン C における C-H...C 相互作用の最近接原子間距離と角度

Contacted atoms C27-H27A...C11			
<i>T</i> / K	C...C distance(Å)	H...C distance(Å)	C-H...C angle(°)
113	3.765(6)	2.82	159.84
123	3.765(6)	2.821	159.81
133	3.764(6)	2.819	159.69

143	3.759(6)	2.816	159.42
153	3.757(6)	2.814	159.35
163	3.758(6)	2.814	159.45
173	3.759(6)	2.817	159.19
183	3.754(6)	2.811	159.41
193	3.757(6)	2.815	159.13

Contacted atoms C27-H27B...C10			
	C...C distance(Å)	H...C distance(Å)	C-H...C angle(°)
213	3.754(6)	2.818	159.8
233	3.76(6)	2.823	160.09
253	3.752(6)	2.818	159.51
273	3.761(6)	2.836	159.86
293	3.766(6)	2.836	160.78

Table 3-9. CE1 とアニオン A における C-H...S 相互作用の最近接原子間距離と角度

T / K	Contacted atoms C18-H18B...S2			C20-H20A...S10		
	C...S distance(Å)	H...S distance(Å)	C-H...S angle(°)	C...S distance(Å)	H...S distance(Å)	C-H...S angle(°)
113	3.849(4)	2.966	149.08	3.749(5)	2.853	150.8
123	3.851(4)	2.97	148.92	3.75(5)	2.852	151.1
133	3.858(4)	2.974	149.28	3.747(5)	2.85	151.01
143	3.852(4)	2.971	148.85	3.738(5)	2.843	150.64
153	3.855(4)	2.974	148.83	3.737(5)	2.841	150.67
163	3.859(5)	2.981	148.33	3.737(5)	2.843	150.5
173	3.865(5)	2.985	148.62	3.731(5)	2.84	150.11
183	3.864(5)	2.984	148.63	3.728(5)	2.837	150.11
193	3.864(5)	2.982	148.95	3.728(5)	2.836	150.18

T / K	Contacted atoms C23-H23A...S4			C21-H21B...S10		
	C...S distance(Å)	H...S distance(Å)	C-H...S angle(°)	C...S distance(Å)	H...S distance(Å)	C-H...S angle(°)
213	3.869(6)	2.994	149.29	3.718(7)	2.842	149.2
233	3.872(6)	2.996	149.49	3.718(6)	2.845	148.87
253	3.883(7)	3.006	149.54	3.711(6)	2.842	148.35
273	3.882(7)	3.011	150.09	3.706(6)	2.857	146.68
293	3.888(7)	3.018	149.82	3.706(6)	2.857	146.64

Table 3-10. CE2 とアニオン A における C-H...S 相互作用の最近接原子間距離と角度

T / K	Contacted atoms C32-H32B...S10			C35-H35B...S6		
	C...S distance(Å)	H...S distance(Å)	C-H...S angle(°)	C...S distance(Å)	H...S distance(Å)	C-H...S angle(°)
113	3.71(2)	2.983	131.11	3.687(2)	2.81	148.05
123	3.709(2)	2.98	131.32	3.683(2)	2.804	148.29
133	3.711(2)	2.99	130.53	3.694(2)	2.808	149.17
143	3.704(2)	2.984	130.54	3.677(2)	2.792	149.06

153	3.691(2)	2.952	132.21	3.665(2)	2.795	146.89
163	3.699(2)	2.967	131.63	3.665(3)	2.796	146.76
173	3.696(2)	2.961	131.88	3.659(3)	2.764	150.62
183	3.707(2)	2.988	130.41	3.665(3)	2.784	148.56
193	3.702(2)	2.964	132.16	3.674(3)	2.767	152.41

Contacted atoms						
C40-H40B...S10				C36-H36B...S3		
	C...S	H...S	C-H...S		C...S	H...S
	distance(Å)	distance(Å)	angle(°)		distance(Å)	distance(Å)
213	3.72(8)	2.929	138.54	3.348(1)	2.676	126.09
233	3.738(8)	2.95	138.24	3.349(1)	2.656	127.93
253	3.738(7)	2.944	138.83	3.364(1)	2.692	126.19
273	3.754(8)	2.976	138.21	3.359(1)	2.689	126.67
293	3.762(8)	2.97	139.62	3.369(2)	2.684	128

[18]crown-6 には芳香環がなく、分子間相互作用は比較的弱い。そのため、結晶中の分子再配列の程度は、benzo[18]crown-6 や dibenzo[24]crown-8 を用いた結晶よりも相対的に大きくなる。その結果、結晶 **1** では $-100 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 以上の一軸 NTE が得られ、これは (4-amionopyridinium⁺)(benzo[18]crown-6)[Ni(dmit)₂]⁻ (197~282 K : $-72.1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) や (pyridazinium⁺)₂(dibenzo[24]crown-8)₃[Ni(dmit)₂]₂⁻ (186~282 K : $-81.3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) の結晶よりも大きい^{26,27}。

§3-3 磁化率測定

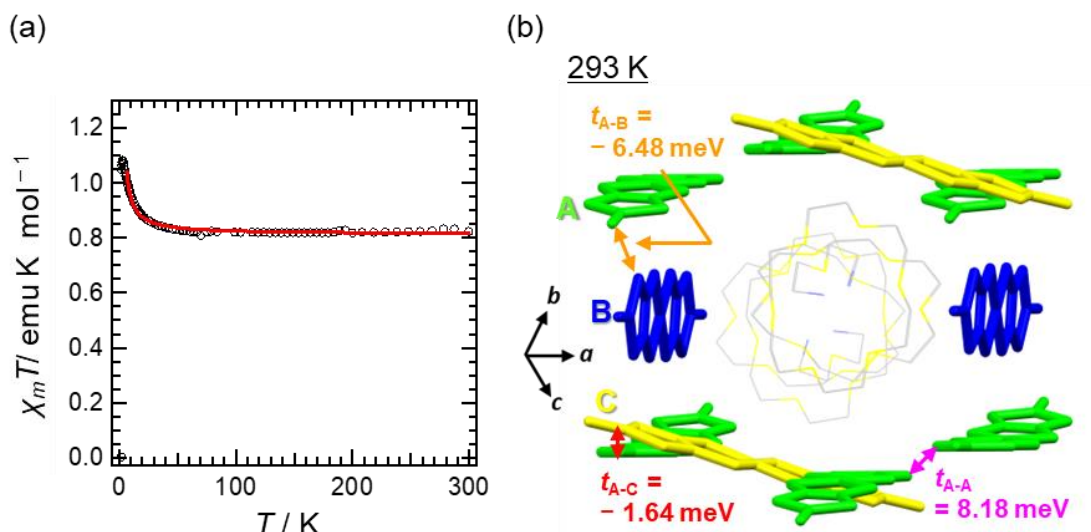


Figure 3-8. (a) 結晶 **1** のモル磁化率の温度依存性($\chi_m T$ versus T plot). 赤線は Curie-Weiss 則によるフィッティング. (b) 293 K における結晶 **1** の $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ 間の移動積分.

結晶 **1** の磁気構造を調べるために、SQUID 磁束計を用い 1 T の磁場を印加し、多結晶試料の磁化率測定を行った。モル磁化率(χ_m)の温度依存性を Figure 3-8 に示した。 χ_m の温度依存性は、キュリー定数 $0.813 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ 、ワイス温度(θ)+1.41 K の Curie-Weiss の則によって再現される。 θ の正の値は、 $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ アニオンが強磁性的に結合していることを示す。Figure 3-7b は、2 つの $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ アニオン間の移動積分(t)を示している。 $\text{A} \cdots \text{A}$ と $\text{A} \cdots \text{B}$, $\text{A} \cdots \text{C}$ 相互作用の t は、それぞれ $t_{\text{A-A}}$, $t_{\text{A-B}}$, $t_{\text{A-C}}$ と表され、8.18, -6.48, -1.64 meV であった。 $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ の単一占有分子軌道(SOMO)は隣接する $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ の軌道とほぼ直交しており、 $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ アニオンが互いに強磁性的に結合しているという結果とよく一致した^{25,33–35}。

§3-4 結論

結晶中の[18]crown-6 と $(^+\text{H}_3\text{N}-\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{O}$ が形成する wheel-axle 型超分子カチオンの分子運動の変化に基づいて、超分子的アプローチを利用して多段階負の熱膨張(NTE)を達成した。結晶内では、 $(^+\text{H}_3\text{N}-\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{O}$ と [18]crown-6 がそれぞれ剛性の高い車軸と車輪として働き、1次元鎖を形成していた。1次元鎖に対する[18]crown-6 **CE2** の傾きが主に NTE を引き起こした。温度の上昇に伴い、**CE2** は静的な無秩序状態から面内回転を介した面外運動へと変化し、その結果、一軸性 NTE が多段階に増強された。特に、[18]crown-6 が面外乱れを示す温度領域では、一軸性 NTE を示す X_1 軸の線膨張係数が $-100 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ を超えた。この値は、これまでに報告されている超分子アプローチに基づいて設計された $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ 塩の中で最大であった。ハニカム構造を形成する $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ 間に強磁性相互作用が観測された。

分子運動を利用することは、分子性結晶特有のエントロピーを獲得する強力な方法である。超分子構造における分子運動様式の変化は、熱膨張の多段階制御の新たな可能性を提供する。また、超分子アプローチに基づく分子運動は、結晶が示す電氣的・磁氣的特性との結合も可能であり、熱膨張を制御した機能性ハイブリッド材料の開拓が期待される。

第 4 章 相互作用を用いた熱膨張制御

§4-1 序論

ZTE 材料は線熱膨張係数(CLTE)の絶対値が $1.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ より小さい材料と定義される^{36,37}。ZTE 材料は電子機器や光学、航空宇宙などの分野において重要な材料である。しかしながら、ZTE を示す共有結合性結晶や金属結晶の報告例は限られており、シリコンカーバイドやインバー合金などが知られているに過ぎない。通常は PTE 材料と NTE 材料を組み合わせた複合材料が実用化されている。しかし、複合材料は単一成分の ZTE 材料と比べて製造の煩雑さや機械的・熱的な安定性等さまざまな問題がある。

ZTE を示す超分子結晶として、2023 年に Huang らは 3-chloro-1-adamantylamine と [18]crown-6 からなる超分子カチオンを導入した ClO_4^- 塩を報告している。この超分子結晶では、[18]crown-6 と 3-chloro-1-adamantylammonium が 1:1 の組成比で超分子を形成しており、[18]crown-6 の分子運動により ClO_4^- が再配列する。この再配列によって引き起こされる加熱と収縮の 2 つの効果が相殺されることで $-3.4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (250~317 K) の ZTE 並みの CLTE を示したと報告されている。

水素結合や $\text{C-H} \cdots \pi$, $\pi \cdots \pi$ 相互作用のような弱い結合などからなる超分子結晶では、結晶内の分子のコンフォメーションや分子運動に伴い一軸性の NTE を示すことを報告している³⁸。例えば、超分子カチオン 1D 鎖が平面上に並び 2D レイヤーを形成する (4-aminopyridinium)(benzo[18]crown-6)[Ni(dmit)₂] では超分子カチオン 1D 鎖間が収縮するため、一軸性 NTE を示す。また、[18]crown-6 と $(^+\text{H}_3\text{N-C}_2\text{H}_4)_2\text{O}$ からなる wheel-axle 型超分子カチオンを導入した結晶 $((^+\text{H}_3\text{N-C}_2\text{H}_4)_2\text{O})([\text{18}]\text{crown-6})_2[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$ では、1D 鎖状に配列した超分子カチオンの [18]crown-6 が 1D 鎖の伸長方向に傾くため、1D 鎖と直交方向に一軸性 NTE を示す。低熱膨張を実現するために、[18]crown-6 に phenyl 基を導入した benzo[18]crown-6 (B[18]crown-6) と車軸として働くジカチオン $(^+\text{H}_3\text{N-C}_2\text{H}_4)_2\text{O}$ からなる wheel-axle 型超分子カチオンを設計し、[Ni(dmit)₂] 結晶に導入した $((^+\text{H}_3\text{N-C}_2\text{H}_4)_2\text{O})(\text{B}[\text{18}]\text{crown-6})_2[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$ 結晶 **2** を作製した。結晶中では、 $(^+\text{H}_3\text{N-C}_2\text{H}_4)_2\text{O}$ と B[18]crown-6 からなる超分子は超分子 1D 鎖を形成する。隣接する 1D 鎖間では、B[18]crown-6 の phenyl 基と隣接する $-\text{O-CH}_2\text{-CH}_2-$ 基が $\text{C-H} \cdots \pi$ 相互作用することで [18]crown-6 の分子回転と再配列が抑制された結果、結晶一軸方向の熱膨張が抑制され、特に分子間相互作用が大きい低温域において一軸性の ZTE を実現した。

結晶 2 の結晶構造のパラメータを Table 4-1 に示した。

Table 4-1. 結晶 2 の結晶パラメータ

Crystal	2		
<i>Temperature / K</i>	110	130	150
<i>Crystal Dimensions / mm³</i>	0.2×0.4×0.5		
<i>Chemical formula</i>	C ₄₈ H ₆₂ N ₂ Ni ₂ O ₁₃ S ₂₀		
<i>Formula weight</i>	1633.61		
<i>Crystal system</i>	Triclinic		
<i>Space group</i>	$P\bar{1}$		
<i>a / Å</i>	11.4968(10)	11.5030(10)	11.5072(10)
<i>b / Å</i>	12.3410(10)	12.3485(10)	12.3544(10)
<i>c / Å</i>	24.1378(3)	24.1670(3)	24.1929(3)
<i>α / deg</i>	84.1370(10)	84.2050(10)	84.2670(10)
<i>β / deg</i>	80.7420(10)	80.7930(10)	80.8520(10)
<i>γ / deg</i>	83.9660(10)	83.9250(10)	83.8690(10)
<i>V / Å³</i>	3348.68(6)	3357.17(6)	3364.14(6)
<i>Z</i>	2		
<i>D_{calc} / g·cm⁻³</i>	1.620	1.616	1.613
<i>μ(Mo K_α) / cm⁻¹</i>	1.244	1.241	1.238
<i>2θ_{max} / deg</i>	62.422	62.402	62.552
<i>Reflections measured</i>	89076	89410	89551
<i>Independent reflections</i>	18335	18389	18427
<i>Reflections used</i>	18335	18389	18427
<i>R₁^a</i>	0.0318	0.0324	0.0333
<i>R_w(F²)^a</i>	0.0740	0.0739	0.0742
<i>GOF</i>	1.034	1.029	1.032

^a $R_1 = \Sigma ||F_o| - |F_c|| / \Sigma |F_o|$ and $R_w = (\Sigma \omega(|F_o| - |F_c|)^2 / \Sigma \omega F_o^2)^{1/2}$.

Crystal	2		
<i>Temperature / K</i>	170	190	210
<i>Crystal Dimensions / mm³</i>	0.2×0.4×0.4		
<i>Chemical formula</i>	C ₄₈ H ₆₂ N ₂ Ni ₂ O ₁₃ S ₂₀		
<i>Formula weight</i>	1633.61		
<i>Crystal system</i>	<i>Triclinic</i>		
<i>Space group</i>	<i>P</i> $\bar{1}$		
<i>a / Å</i>	11.5120(10)	11.5198(10)	11.5213(10)
<i>b / Å</i>	12.3620(10)	12.3750(2)	12.3840(10)
<i>c / Å</i>	24.2250(3)	24.2580(4)	24.2959(3)
<i>α / deg</i>	84.3120(10)	84.3370(2)	84.3600(10)
<i>β / deg</i>	80.9140(10)	80.9850(10)	81.0690(10)
<i>γ / deg</i>	83.8100(10)	83.7250(10)	83.6880(10)
<i>V / Å³</i>	3372.54(6)	3383.25(9)	3392.09(6)
<i>Z</i>	2		
<i>D_{calc} / g·cm⁻³</i>	1.609	1.604	1.599
<i>μ(Mo K_α) / cm⁻¹</i>	1.235	1.232	1.228
<i>2θ_{max} / deg</i>	62.030	62.608	61.650
<i>Reflections measured</i>	89704	89976	90228
<i>Independent reflections</i>	18464	18507	18568
<i>Reflections used</i>	18464	18507	18568
<i>R₁^a</i>	0.0340	0.0353	0.0362
<i>R_w(F²)^a</i>	0.0760	0.0774	0.0787
<i>GOF</i>	1.031	1.032	1.029

^a $R_1 = \Sigma ||F_o| - |F_c|| / \Sigma |F_o|$ and $R_w = (\Sigma \omega (|F_o| - |F_c|)^2 / \Sigma \omega F_o^2)^{1/2}$.

Crystal	2		
<i>Temperature</i> / K	230	250	270
<i>Crystal Dimensions</i> / mm ³	0.2×0.4×0.5		0.2×0.3×0.4
<i>Chemical formula</i>	C ₄₈ H ₆₂ N ₂ Ni ₂ O ₁₃ S ₂₀		C ₉₆ H ₁₂₄ N ₄ Ni ₄ O ₂₆ S ₄₀
<i>Formula weight</i>	1633.61		3267.22
<i>Crystal system</i>	<i>Triclinic</i>		
<i>Space group</i>	<i>P</i> $\bar{1}$		
<i>a</i> / Å	11.5226(10)	11.5228(2)	11.4302(10)
<i>b</i> / Å	12.3976(2)	12.4159(2)	24.6162(3)
<i>c</i> / Å	24.3366(3)	24.3855(3)	25.2144(3)
<i>α</i> / deg	84.3770(10)	84.3630(10)	82.9690(10)
<i>β</i> / deg	81.1620(10)	81.2760(10)	81.7590(10)
<i>γ</i> / deg	83.6190(10)	83.5310(10)	81.8110(10)
<i>V</i> / Å ³	3402.38(8)	3414.70(9)	6911.91(14)
<i>Z</i>	2		
<i>D</i> _{calc} / g·cm ^{−3}	1.595	1.589	1.570
<i>μ</i> (Mo K _α) / cm ^{−1}	1.225	1.220	1.206
<i>2θ</i> _{max} / deg	61.436	59.850	58.616
<i>Reflections measured</i>	90563	90983	101015
<i>Independent reflections</i>	18634	18713	32327
<i>Reflections used</i>	18634	18713	32327
<i>R</i> ₁ ^a	0.0382	0.0404	0.0510
<i>R</i> _w (<i>F</i> ²) ^a	0.0831	0.0879	0.1204
<i>GOF</i>	1.027	1.026	1.067

^a $R_1 = \Sigma ||F_o| - |F_c|| / \Sigma |F_o|$ and $R_w = (\Sigma \omega (|F_o| - |F_c|)^2 / \Sigma \omega F_o^2)^{1/2}$.

Crystal	2		
<i>Temperature / K</i>	280	290	300
<i>Crystal Dimensions / mm³</i>	0.2×0.4×0.5		
<i>Chemical formula</i>	C ₉₆ H ₁₂₄ N ₄ Ni ₄ O ₂₆ S ₄₀		
<i>Formula weight</i>	3267.22		
<i>Crystal system</i>	<i>Triclinic</i>		
<i>Space group</i>	<i>P</i> $\bar{1}$		
<i>a / Å</i>	11.4299(10)	11.4280(10)	11.4250(10)
<i>b / Å</i>	24.6386(3)	24.6616(3)	24.6870(3)
<i>c / Å</i>	25.2248(3)	25.2379(3)	25.2474(3)
<i>α / deg</i>	83.0120(10)	83.0650(10)	83.1430(10)
<i>β / deg</i>	81.7820(10)	81.8120(10)	81.8620(10)
<i>γ / deg</i>	81.8610(10)	81.9230(10)	81.9990(10)
<i>V / Å³</i>	6922.57(14)	6933.60(14)	6944.49(14)
<i>Z</i>	2		
<i>D_{calc} / g·cm⁻³</i>	1.567	1.565	1.562
<i>μ(Mo K_α) / cm⁻¹</i>	1.204	1.202	1.200
<i>2θ_{max} / deg</i>	58.552	58.820	58.622
<i>Reflections measured</i>	101119	101196	101215
<i>Independent reflections</i>	32371	32410	32451
<i>Reflections used</i>	32371	32410	32451
<i>R₁^a</i>	0.0542	0.0597	0.0668
<i>R_w(F²)^a</i>	0.1279	0.1412	0.1553
<i>GOF</i>	1.062	1.066	1.080

^a $R_1 = \Sigma ||F_o| - |F_c|| / \Sigma |F_o|$ and $R_w = (\Sigma \omega (|F_o| - |F_c|)^2 / \Sigma \omega F_o^2)^{1/2}$.

Crystal	2	
<i>Temperature / K</i>	310	320
<i>Crystal Dimensions / mm³</i>	0.2×0.4×0.5	
<i>Chemical formula</i>	C ₉₆ H ₁₂₄ N ₄ Ni ₄ O ₂₆ S ₄₀	
<i>Formula weight</i>	3267.22	
<i>Crystal system</i>	<i>Triclinic</i>	
<i>Space group</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	
<i>a / Å</i>	11.4167(2)	11.4073(16)
<i>b / Å</i>	24.7178(4)	24.7456(4)
<i>c / Å</i>	25.2552(3)	25.2650(4)
<i>α / deg</i>	83.2800(10)	83.3596(13)
<i>β / deg</i>	81.9670(10)	81.9689(12)
<i>γ / deg</i>	82.1170(10)	82.1983(13)
<i>V / Å³</i>	6955.42(19)	6962.43(18)
<i>Z</i>	2	
<i>D_{calc} / g·cm⁻³</i>	1.560	1.558
<i>μ(Mo K_α) / cm⁻¹</i>	1.198	1.197
<i>2θ_{max} / deg</i>	58.558	58.398
<i>Reflections measured</i>	100676	100924
<i>Independent reflections</i>	32507	32541
<i>Reflections used</i>	32507	32541
<i>R₁^a</i>	0.0744	0.0856
<i>R_w(F²)^a</i>	0.1856	0.2228
<i>GOF</i>	1.009	1.047
<i>CCDC No.</i>		

^a $R_1 = \Sigma ||F_o| - |F_c|| / \Sigma |F_o|$ and $R_w = (\Sigma \omega (|F_o| - |F_c|)^2 / \Sigma \omega F_o^2)^{1/2}$.

結晶 **2** における結晶学的に独立な分子を Figure 4-1 に示す原子番号で識別した。

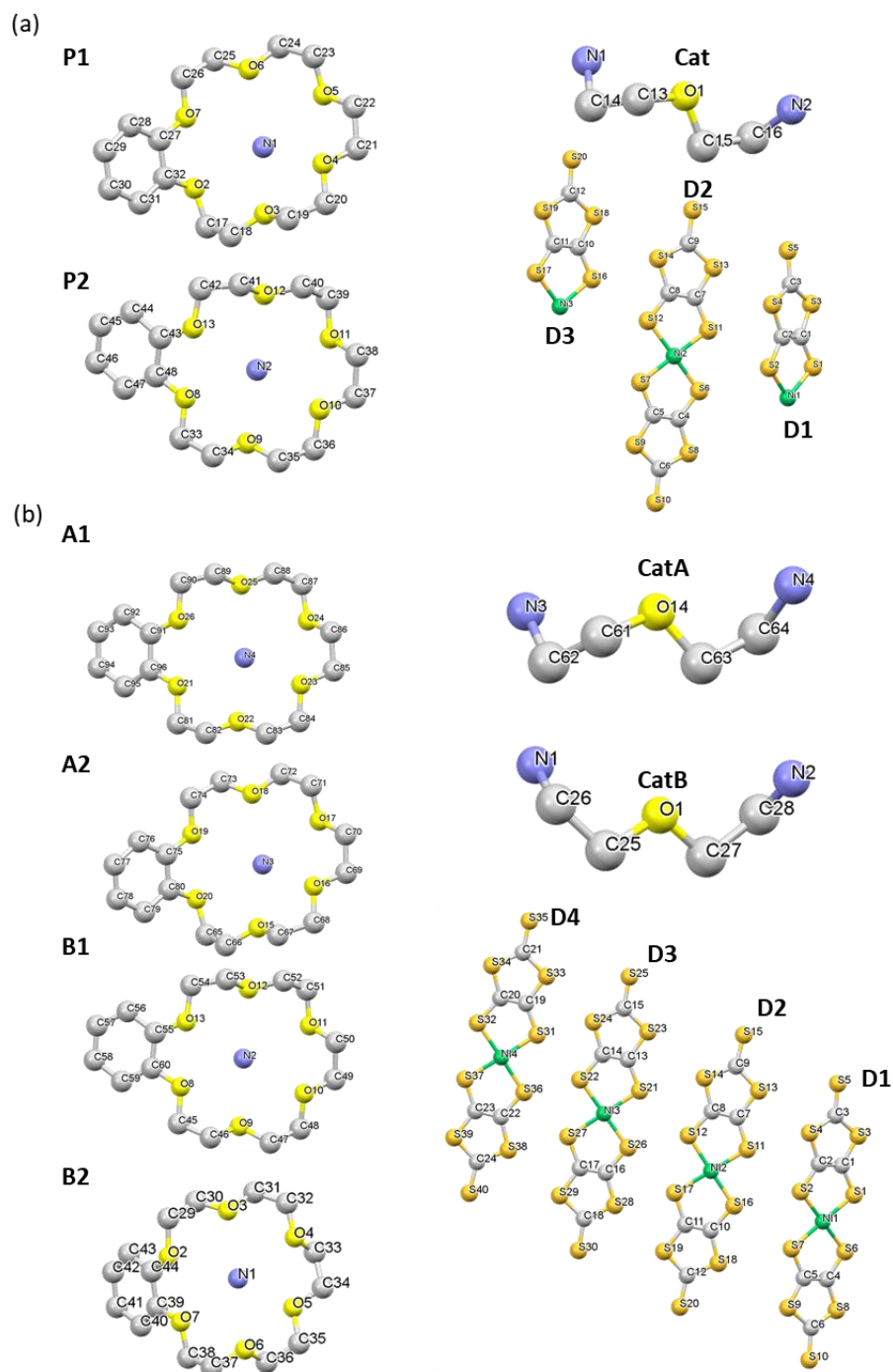


Figure 4-1. (a) 110 K と (b) 270 K における結晶 **2** の結晶学的に独立した構造。Ni, S, C, N, O 原子はそれぞれ緑、オレンジ、灰、青、黄色で描かれている。すべての分子は ball and stick モデルで示されている。水素原子はわかりやすくするために省略している。

§4-2 結晶構造と熱膨張

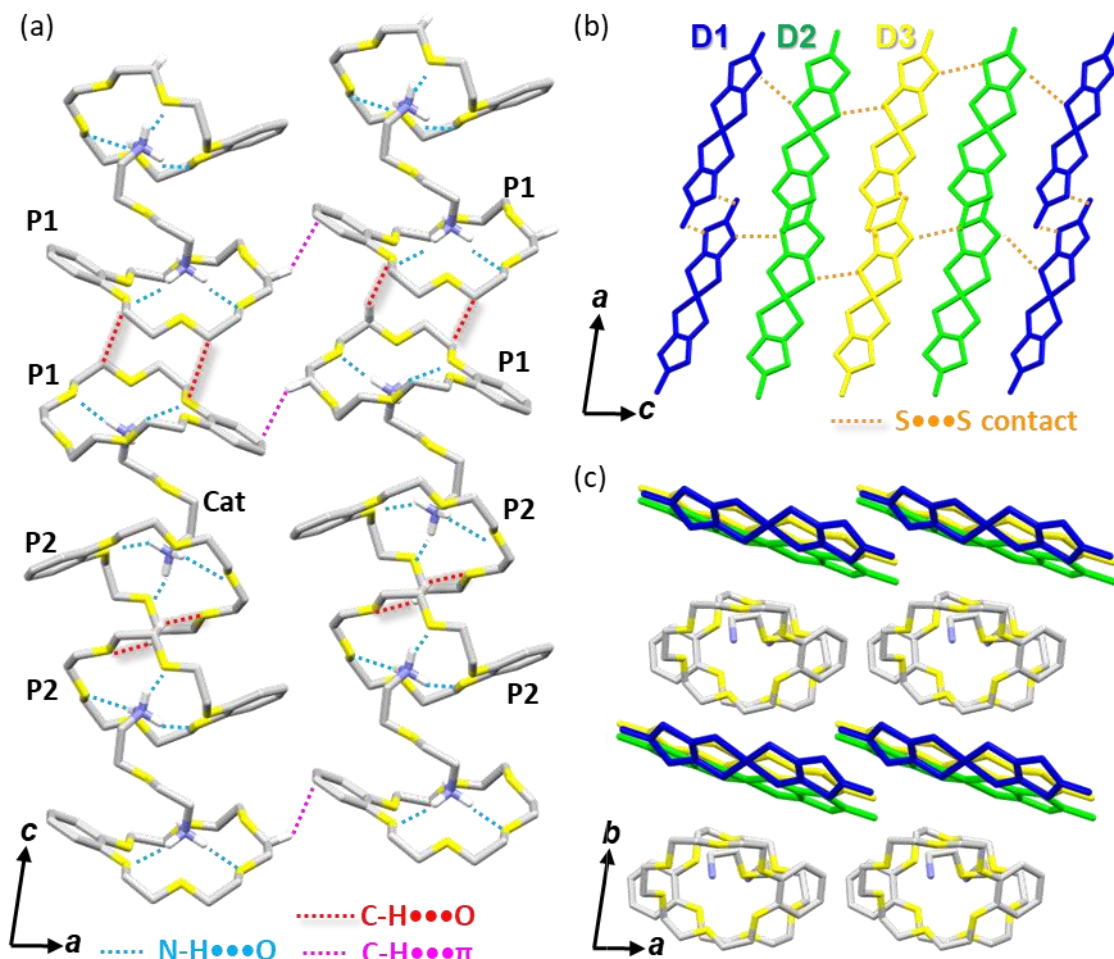


Figure 4-2. 110 K における **2** の結晶構造. 分子は capped stick models として描かれている. 超分子カチオンの炭素、水素、酸素、窒素原子はそれぞれ灰、白、黄、水色で示されている. 水素原子は、水素結合と C-H...O および π 相互作用に関係するもの以外は、わかりやすくするために省略してある. 結晶学的に独立した 3 つの [Ni(dmit)₂] をそれぞれ **D1**, **D2**, **D3** とし、青、緑、黄色で示した. (a) *b* 軸方向から見た超分子カチオンの 2 次元層構造. N-H...O, C-H...O, C-H... π 相互作用は、それぞれ水、赤、紫色の点線で示されている. (b) *b* 軸方向から見たパッキング構造. オレンジ色の点線は、2 つの [Ni(dmit)₂] アニオン間の sulfur...sulfur 接触が、2 つの硫黄原子の van der Waals 半径の和よりも小さいことに対応している. (c) *c* 軸から見たパッキング構造.

110 K における **2** の結晶構造を Figure 4-2 に示した。結晶の晶系は triclinic、空間群は *P*-1 である (Table 4-6)。結晶内には、結晶学的に独立な (⁺H₃N-C₂H₄)₂O と 2 分子の benzo[18]crown-6(B[18]crown-6)が存在し、それぞれ **Cat**, **P1**, **P2** とする。加えて、1 つの [Ni(dmit)₂]⁻ (**D1**)と 2 つの[Ni(dmit)₂]⁻ 半分構造(**D2**, **D3**)は結晶学的に独立している。

(⁺H₃N-C₂H₄)₂O の両末端 NH₃⁺と B[18]crown-6 はそれぞれ N-H⁺⋯O 水素結合し、1:2 の組成比で超分子カチオンを形成した (Table 4-2)。この超分子カチオンは *c* 軸方向に積層することで **P1**⋯**Cat**⋯**P2**⋯**P2**⋯**Cat**⋯**P1** を最小繰り返し単位とする 1 次元鎖(1D)を形成していた (Figure 4-2a)。超分子カチオンの 1D 鎖内では、隣接する B[18]crown-6 は **P1**⋯**P1**, **P2**⋯**P2** いずれも 2 つの歯車がかみ合うように、多点で C-H⁺⋯O 相互作用している (highlighted by the red dotted line, Figure 4-2a, Table 4-2)。また、超分子カチオンの 1D 鎖は、± *a* 軸方向に隣接する超分子カチオン 1D 鎖と **P1**⋯**P1** 間で C-H⁺⋯π 相互作用していた (highlighted by the purple lines, Figure 4-1a, Table 4-3)。結果として、超分子カチオンは *ac* 平面と平行な平面上で 2 次元(2D)レイヤーを形成していた (Figure 4-2b)。

Table 4-2. 110 K から 250 K における N-H⁺⋯O 水素結合の最近接原子間距離と角度

<i>T</i> / K	Contacted atoms			Contacted atoms		
	N1-H1A ⁺ ⋯O3			N1-H1B ⁺ ⋯O7		
	N ⁺ ⋯O distance(Å)	H ⁺ ⋯O distance(Å)	N-H ⁺ ⋯O angle(°)	N ⁺ ⋯O distance(Å)	H ⁺ ⋯O distance(Å)	N-H ⁺ ⋯O angle(°)
110	2.744(2)	1.947	150.2	3.014(2)	2.292	136.1
130	2.777(2)	1.944	151.4	3.020(2)	2.289	137.1
150	2.779(2)	1.953	150.1	3.025(2)	2.298	136.7
170	2.780(2)	1.953	150.1	3.026(2)	2.297	136.9
190	2.782(2)	1.956	150.1	3.031(2)	2.302	136.8
210	2.787(2)	1.978	148.8	3.036(2)	2.317	136.8
230	2.790(2)	1.976	149.6	3.039(2)	2.318	137.0
250	2.796(3)	1.992	147.9	3.041(3)	2.328	136.0

<i>T</i> / K	Contacted atoms			Contacted atoms		
	N1-H1C ⁺ ⋯O5			N2-H2C ⁺ ⋯O8		
	N ⁺ ⋯O distance(Å)	H ⁺ ⋯O distance(Å)	N-H ⁺ ⋯O angle(°)	N ⁺ ⋯O distance(Å)	H ⁺ ⋯O distance(Å)	N-H ⁺ ⋯O angle(°)
110	2.927(2)	2.189	137.7	2.924(2)	2.035	165.4
130	2.922(2)	2.172	139.2	2.927(2)	2.043	163.3
150	2.921(2)	2.177	138.3	2.928(2)	2.052	161.1
170	2.921(2)	2.175	138.7	2.931(2)	2.052	161.8
190	2.923(2)	2.177	138.7	2.934(2)	2.072	157.5
210	2.921(2)	2.187	138.3	2.936(2)	2.107	152.7
230	2.923(2)	2.182	139.1	2.936(3)	2.102	153.7
250	2.920(3)	2.192	137.6	2.937(3)	2.119	150.7

<i>T</i> / K	Contacted atoms					
	N2-H2A...O12			N2-H2B...O10		
	N...O distance(Å)	H...O distance(Å)	N-H...O angle(°)	N...O distance(Å)	H...O distance(Å)	N-H...O angle(°)
110	2.886(2)	2.045	152.9	2.899(2)	2.022	161.6
130	2.888(2)	2.057	159.8	2.907(2)	2.036	151.3
150	2.892(2)	2.069	149.9	2.911(2)	2.047	158.1
170	2.896(2)	2.069	150.5	2.914(2)	2.047	158.9
190	2.901(2)	2.094	147.2	2.923(2)	2.073	154.9
210	2.903(2)	2.128	143.7	2.925(2)	2.109	150.3
230	2.903(3)	2.123	144.5	2.931(3)	2.110	151.2
250	2.907(3)	2.141	142.4	2.932(3)	2.127	148.4

Table 4-3. 110 K におけるクラウンエーテル間の C-H...O の最近接原子間距離と角度

Contacted Units	list of atoms	C...O distance	H...O distance	C-H...O angle
110 K				
P1...P1	^a C19-H19B...O4	3.631(3)	2.708	155.3
P2...P2	^a C35-H35B...O8	3.534(2)	2.601	157.0

^a C-H...O interactions in a complementary manner.

[Ni(dmit)₂]⁻は複数の S 原子が side-by-side でファンデルワールス半径以下の sulfur (S)...S 相互作用することで **D1...D2...D3...D1...D2** の順に *c* 軸方向に沿って 1 次元に配列していた(Table 4-3)。また、[Ni(dmit)₂]⁻ の 1D 配列は *a* 軸方向に沿って平行に配列し、**D1, D2, D3** は±*a* 軸方向にそれぞれ隣接する **D1, D2, D3** と van der Waals 半径以下で接触していた。超分子カチオンおよび[Ni(dmit)₂]⁻からなる 2D レイヤーは *b* 軸方向に沿って交互に配列していた(Figure 4-2b)。S...S 相互作用に関する最近接原子間距離を Table 4-4 に示した。

Table 4-4. 110 K における 2 つの[Ni(dmit)₂]⁻間における van der Waals 半径以下の最近接 S...S 原子間距離

contacted units	list of atoms	S...S distance
110 K		
D1...D1	S3...S5	3.7245(6)
D1...D2	S2...S6	3.5678(6)
	S2...S11	3.4553(7)
	S4...S11	3.3281(6)
	S4...S13	3.3590(7)
D2...D2	S8...S15	3.8010(7)
D2...D3	S12...S16	3.5374(6)
	S14...S16	3.4441(6)
D3...D3	S18...S20	3.7095(7)

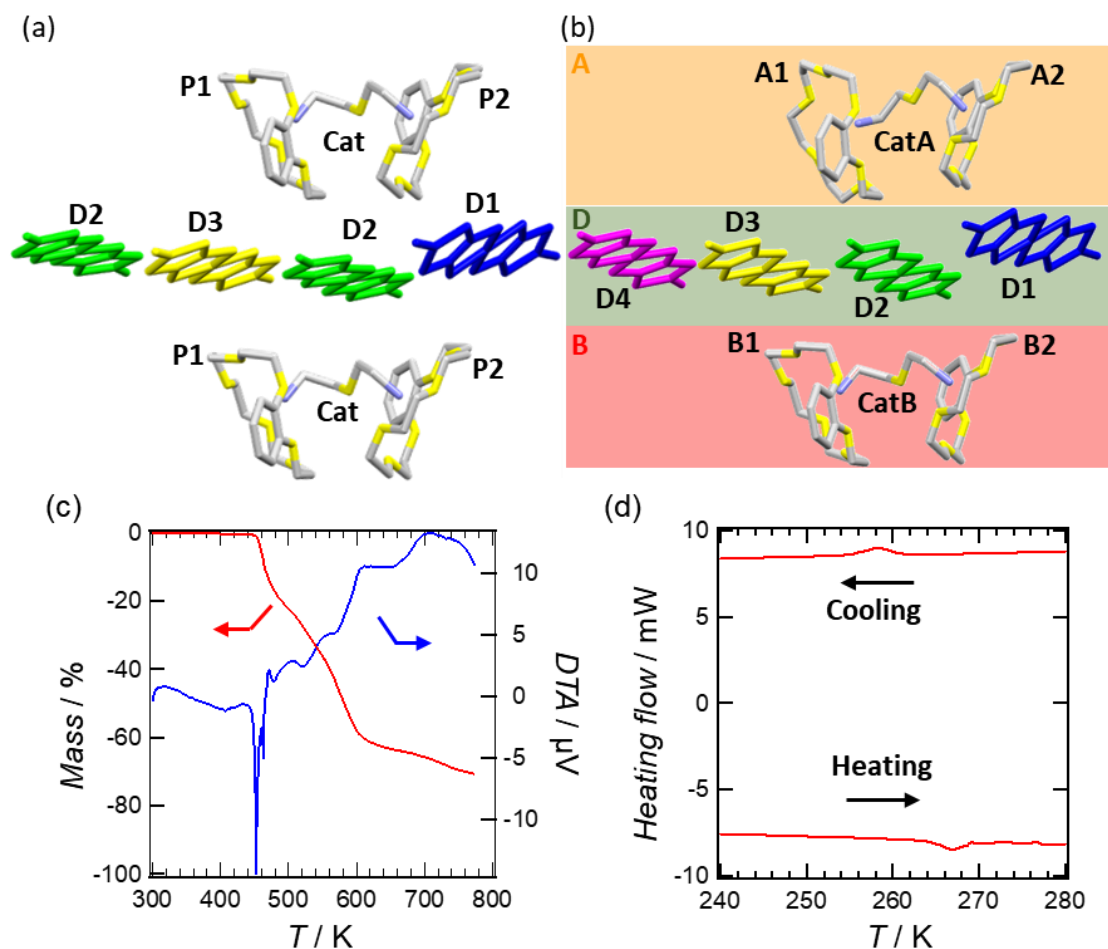


Figure 4-3. (a) LTP における結晶構造. (b) HTP における結晶構造. 分子は capped stick models で示した. ひとつの結晶学的に独立な $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ **D4** はマゼンタ色で示した. **A** と **D**, **B** 層はそれぞれオレンジ、緑、赤色で示した. (c) 結晶 **2** における示唆熱-熱重量測定(TG-DTA). (d) 240 – 300 K における DSC 測定.

DSC の測定から、結晶 **1** は昇温・降温過程で、それぞれ 265, 258 K をピークトップとする可逆な構造相転移を示した(Figure 4-3d)。2 つの相をそれぞれ低温相(LTP), 高温相(HTP)とする。Figure 4-3a, 4-3b には、それぞれ 110 K(LTP), 270(HTP)における分子構造を示している。空間群は LTP, HTP で同じ $P1$ だが、LTP の b 軸長と単位格子体積 V は、HTP ではそれぞれ 2 倍 ($2b$, $2V$) になる(Figure 4-4, Table 4-1)。その結果、HTP では ab 平面に対して平行な **CatA** および **A1**, **A2** からなる超分子カチオンの 2D レイヤー**A** に加えて、**CatB**, **B1**, **B2** からなる超分子カチオンの 2D レイヤー**B** が生じ、これらの分子がそれぞれ結晶学的に独立である。レイヤー**A**, **B** はレイヤー**D** とともに c 軸に沿って $\cdots\text{A}\cdots\text{D}\cdots\text{B}\cdots\text{D}\cdots\text{A}\cdots$ の順に積層している(Figure 4-3b)。また、LTP で見られていた $\pm a$ 軸方向に隣接する超分子カチオン 1D 鎖と $\text{P1}\cdots\text{P1}$ 間での $\text{C-H}\cdots\pi$ 相互作用は、HTP で

は、**A1...A1** 間にのみ見られ、**A2...A2**, **B1...B1**, **B2...B2** の phenylene 基と alkoxy 鎖間は van der Waals 半径より離れていた。さらに、290 K 以上では **A1...A1** 間の距離も van der Waals 半径より離れた。また、310 K と 320 K では **B2** の phenyl 基が 2 サイトにディスオーダーしていた。HTP における N-H...O 水素結合と C-H...O 相互作用、S...S 相互作用に対応する最近接原子間距離とその角度を Table 4-5, 4-6, 4-7 に示した。

Table 4-5. Distances and angles for N-H...O hydrogen bonding at 270 to 320 K

Contacted atoms						
N1-H1A...O3				N1-H1B...O7		
<i>T</i> / K	N...O distance(Å)	H...O distance(Å)	N-H...O angle(°)	N...O distance(Å)	H...O distance(Å)	N-H...O angle(°)
270	2.808(5)	1.966	157.2	3.042(5)	2.408	128.4
280	2.800(6)	1.957	157.6	3.040(6)	2.399	129.2
290	2.798(7)	1.953	158.0	3.040(7)	2.389	130.2
300	2.796(9)	1.956	156.7	3.035(8)	2.384	130.1
310	2.790(9)	2.112	132.3	3.028(9)	2.595	110.8
320	2.810(1)	2.199	124.9	3.030(1)	2.699	103.5

Contacted atoms						
N1-H1C...O5				N2-H2A...O8		
<i>T</i> / K	N...O distance(Å)	H...O distance(Å)	N-H...O angle(°)	N...O distance(Å)	H...O distance(Å)	N-H...O angle(°)
270	2.912(6)	2.129	146.4	2.940(5)	2.090	159.6
280	2.914(6)	2.128	146.9	2.939(5)	2.087	160.0
290	2.913(7)	2.122	147.6	2.943(5)	2.091	159.7
300	2.904(9)	2.123	145.9	2.940(7)	2.116	153.5
310	2.880(1)	2.327	120.4	2.941(7)	2.139	149.6
320	2.880(1)	2.470	108.5	2.950(8)	2.171	146.0

Contacted atoms						
N2-H2B...O12				N2-H2C...O10		
<i>T</i> / K	N...O distance(Å)	H...O distance(Å)	N-H...O angle(°)	N...O distance(Å)	H...O distance(Å)	N-H...O angle(°)
270	2.904(5)	2.125	145.7	2.922(4)	2.107	151.9
280	2.903(5)	2.122	146.1	2.924(4)	2.106	152.4
290	2.901(6)	2.120	146.0	2.926(5)	2.111	151.8
300	2.896(6)	2.141	142.3	2.931(6)	2.147	146.5
310	2.971(7)	2.152	140.0	2.941(6)	2.178	143.4
320	2.887(9)	2.166	137.7	2.942(7)	2.201	140.3

Contacted atoms						
N3-H3A...O15				N3-H3B...O19		
<i>T</i> / K	N...O distance(Å)	H...O distance(Å)	N-H...O angle(°)	N...O distance(Å)	H...O distance(Å)	N-H...O angle(°)
270	2.790(5)	1.987	149.3	3.040(5)	2.329	137.0
280	2.789(5)	1.984	149.8	3.044(5)	2.332	136.9
290	2.793(5)	1.996	148.3	3.049(5)	2.345	136.1

300	2.797(7)	1.987	150.6	3.056(7)	2.348	136.5
310	2.799(8)	2.024	145.0	3.050(8)	2.373	133.0
320	2.810(1)	2.007	148.8	3.030(1)	2.349	133.8

Contacted atoms						
N3-H3C...O17				N4-H4A...O22		
<i>T</i> / K	N...O distance(Å)	H...O distance(Å)	N-H...O angle(°)	N...O distance(Å)	H...O distance(Å)	N-H...O angle(°)
270	2.924(4)	2.199	138.3	2.853(5)	2.197	130.2
280	2.923(4)	2.195	138.6	2.853(5)	2.216	128.1
290	2.922(5)	2.203	137.4	2.855(6)	2.230	126.9
300	2.916(6)	2.180	139.7	2.851(7)	2.213	128.2
310	2.906(8)	2.204	135.5	2.851(7)	2.182	131.6
320	2.880(1)	2.097	146.6	2.843(8)	2.185	130.3

Contacted atoms						
N4-H4B...O26				N4-H4C...O24		
<i>T</i> / K	N...O distance(Å)	H...O distance(Å)	N-H...O angle(°)	N...O distance(Å)	H...O distance(Å)	N-H...O angle(°)
270	3.113(4)	2.522	124.4	2.861(5)	2.209	129.7
280	3.112(5)	2.538	122.8	2.863(6)	2.228	128.0
290	3.110(5)	2.546	122.0	2.861(7)	2.233	127.4
300	3.106(6)	2.529	123.2	2.866(7)	2.223	128.9
310	3.096(6)	2.494	125.4	2.875(8)	2.187	133.7
320	3.083(7)	2.489	124.7	2.879(9)	2.193	133.5

Table 4-6. Distances and angles for C-H...O interactions between crown ethers at 270 K.

Contacted Units	list of atoms	C...O distance	H...O distance	C-H...O angle
270 K				
A2...A2	C47-H47B...O8	3.480(5)	2.514	173.3
B2...B2	C83-H83B...O21	3.632(5)	2.676	168.8

^a C-H...O interactions in a complementary manner.

Table 4-7. 270 K から 320 K における N-H...O 水素結合の最近接原子間距離と角度

contacted units	list of atoms	S...S distance
270 K		
D1...D2	S2...S11	3.488(1)
	S2...S16	3.511(1)
	S4...S11	3.349(1)
	S4...S13	3.435(1)
D1...D4	S1...S32	3.599(1)
	S6...S32	3.576(1)
	S6...S37	3.480(1)
	S8...S37	3.428(1)
	S8...S39	3.430(1)
D2...D3	S12...S26	3.426(1)
	S17...S26	3.548(1)
	S17...S28	3.451(1)
D3...D3	S23...S30	3.669(2)

D3...D4	S22...S36	3.527(1)
	S24...S31	3.464(1)
	S27...S36	3.563(1)
	S27...S38	3.526(1)

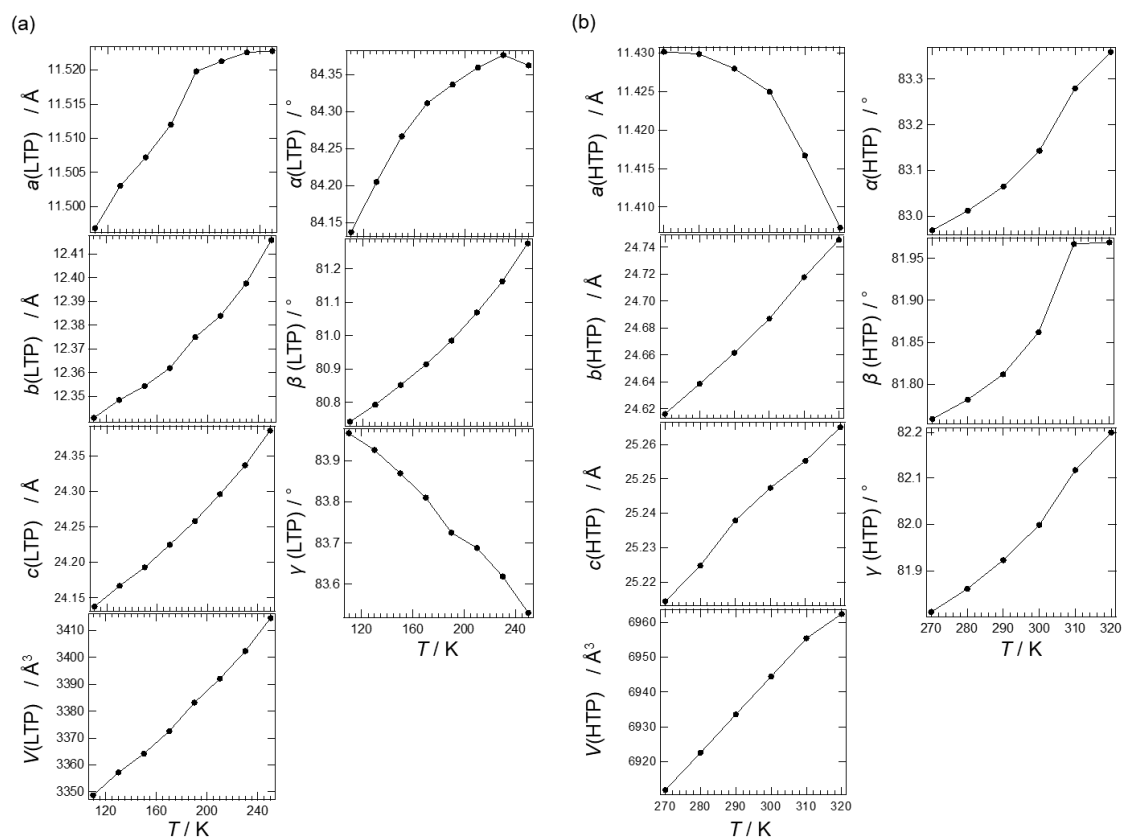


Figure 4-4. (a) LTP と (b) HTP における格子定数と体積.

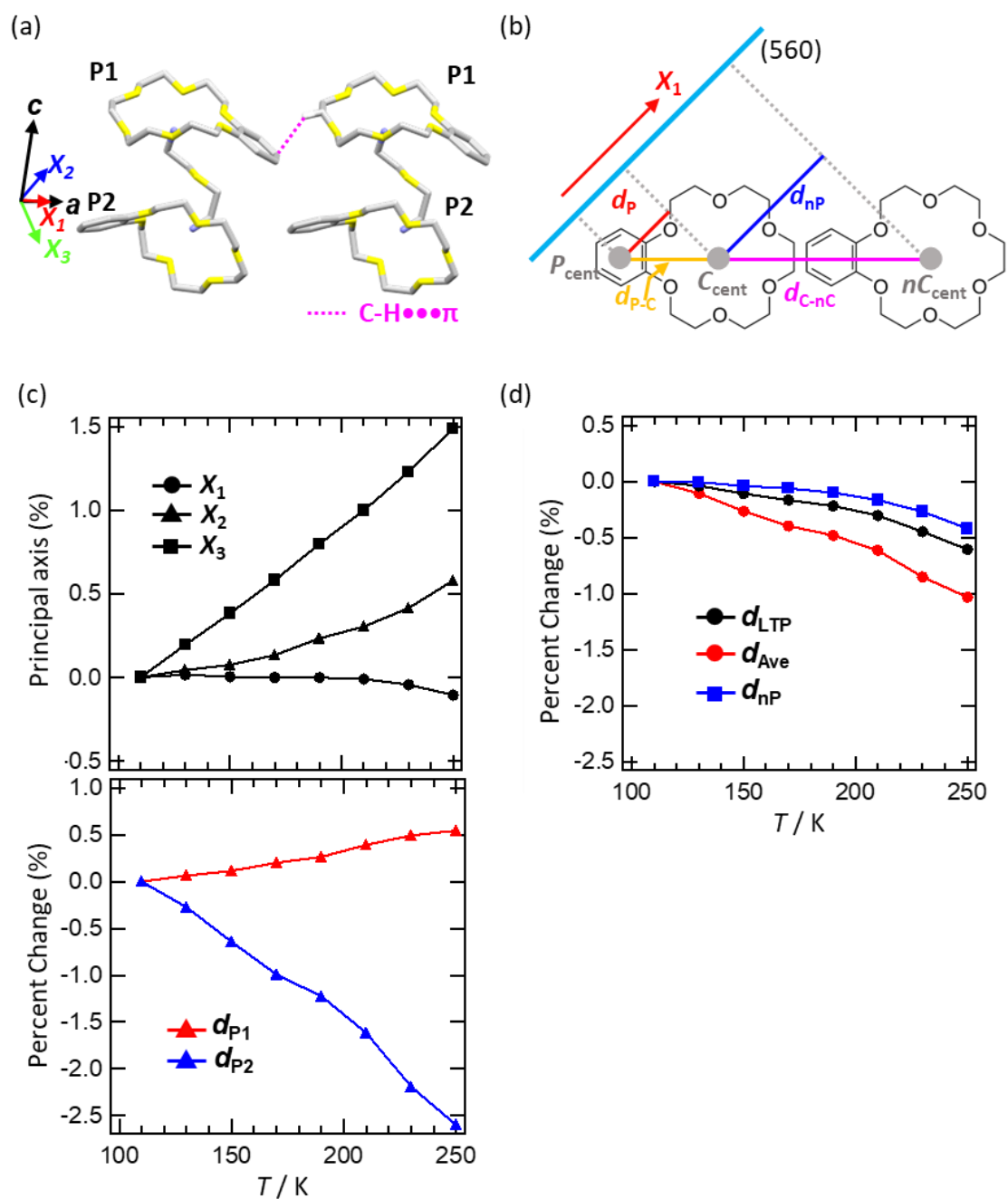


Figure 4-5. (a) 110 K における超分子カチオンの b 軸投影図。 (b) 超分子カチオンの 2D 層と(560)面の概略図。 (c) principal axis(top)と d_{P1} , d_{P2} (bottom)と (d) d_{Ave} , d_{nP} , d_{LTP} の温度依存性。

2 の晶系は triclinic であるため、PASCAL program を用いて直交座標系 X_1, X_2, X_3 for LTP, and $X_1', X_2',$ and X_3' for HTP に変換した。結晶 2 の熱膨張は、LTP と HTP にわけ、結晶構造に基づいて解析した。110 K を基準とする X_1, X_2, X_3 for LTP の温度変化率を Figure 4-5c に示した。 X_2 と X_3 の CLTE は、単調な PTE を示した。一方で、 X_1 の CLTE は 110-250 K(LTP) の温度範囲で、 $-6.42 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ だった (Figure 4-5c top)。この値は $[(^+\text{H}_3\text{N}-\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{O}][[18]\text{crown-6}]_2[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$ 結晶より小さく、特に 200 K 以下では極めて小さい。

そこで、LTP における超分子構造の温度依存性を詳細に検討した。LTP における X_1 方向は、単位格子軸に対して $X_1 = 0.77a - 0.6381b - 0.0032c$ である。 X_1 方向は c 軸成分をほとんど含まず、 ab 面と (560) 平面が交わる直線とほぼ平行である (Figure 4-5a, 4-5b)。

B[18]crown-6 は、剛直な phenylene 環と flexible な [18]crown-6 環でからなる比較的対称性の低い分子構造を持つ。従って、個々の分子におけるコンフォメーション変化が、結晶構造に大きく影響を与える。さらに、対称性の低い B[18]crown-6 の相対位置、すなわち結晶におけるパッキングも同様に影響を与える。 $[(^+\text{H}_3\text{N}-\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{O}][[18]\text{crown-6}]_2[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$ 結晶において、 $\cdots[18]\text{crown-6}\cdots\text{Cat}\cdots[18]\text{crown-6}\cdots$ カラムにおける [18]crown-6 の面内回転により、カラムと垂直方向に NTE が誘発された。そこで、LTP の温度範囲においてコンフォメーション変化にともなう X_1 方向への結晶伸縮の影響を結晶学的に独立な B[18]crown-6 P1, P2 それぞれについて評価した。[18]crown-6 を構成する 12 個の C 原子と 6 個の O 原子の中心点 (C_{cent})、フェニレン部位を構成する 6 個の C 原子の中心点 (P_{cent}) 間の距離 ($d_{\text{P-C}}$) を分子の大きさの目安とした。 $d_{\text{P-C}}$ は 110 K – 250 K の温度範囲でほぼ一定であることから、B[18]crown-6 はこの温度範囲でコンフォメーション変化をほとんど起こさず、rigid と見なして良いことが判明した (Figure 4-7a)。そこで、P1 および P2 それぞれについて ab 面内において距離 $d_{\text{P-C}}$ の X_1 方向への射影 $d_{\text{P1}}, d_{\text{P2}}$ をとり、これらの温度変化を検討した。110 K を基準として 250 K では、 $d_{\text{P1}}, d_{\text{P2}}$ はそれぞれ 0.54, 2.60 % 伸張、収縮した (Figure 4-5c bottom)。 $d_{\text{P1}}, d_{\text{P2}}$ の変化は Figure 4-5b の方向から見て B[18]crown-6 P1, P2 がそれぞれ時計回りに $0.25^\circ, -1.78^\circ$ 回転することに対応する。LTP において、隣接する $\text{P1}\cdots\text{P1}$ 間に vdW 半径以下の距離で $\text{C-H}\cdots\pi$ 相互作用が存在する。その結果、分子の回転が抑えられ d_{P1} にはほとんど温度変化が見られなかったと考えられる (Figure 4-7d)。一方、隣接する $\text{P2}\cdots\text{P2}$ 間は $\text{C-H}\cdots\pi$ 相互作用が存在しないため、 X_1 方向への収縮をもたらす回転が生じた。

超分子 1D 鎖間で隣接する B[18]crown-6 は a 軸方向への並進により生成するため、B[18]crown-6 への並進ベクトルの X_1 方向への射影 d_{nP} の温度変化から分子間のパッキング変化による影響を検討した。110 K を基準として 250 K では、 d_{nP} が 0.43 % (0.036 Å) 減少した (Figure 4-5c bottom)。この間、 a 軸の長さは 0.026 Å 増加するが、 a 軸と (560) 面とのなす角が Figure 4-5b の方向から見てともに時計回りに 0.39° 回転するため、 d_{nP} はや

や減少する。この動きに伴って、P1 間の C-H $\cdots\pi$ 相互作用に対応する距離および P2 間の対応する位置間の距離はそれぞれ 0.062, 0.059 Å 大きくなっているが、結晶の熱膨張への寄与は相対的に小さい。

d_{P1} , d_{P2} の平均値を d_{Ave} とし、 d_{Ave} , d_{nP} の温度変化を両者の平均である d_{LTP} とともに、Figure 4-5d にプロットした。 d_{Ave} の減少量と d_{nP} の増加量が拮抗しているため、 d_{LTP} はほとんど温度変化を示さない。この結果は、LTP における X_1 の変化と対応する。温度上昇にともなう P2 の回転は、NTE の方向に寄与するが、**P1 $\cdots$ P1** の C-H $\cdots\pi$ 相互作用が働くため CLTE の絶対値が小さくなったものと考えられる。

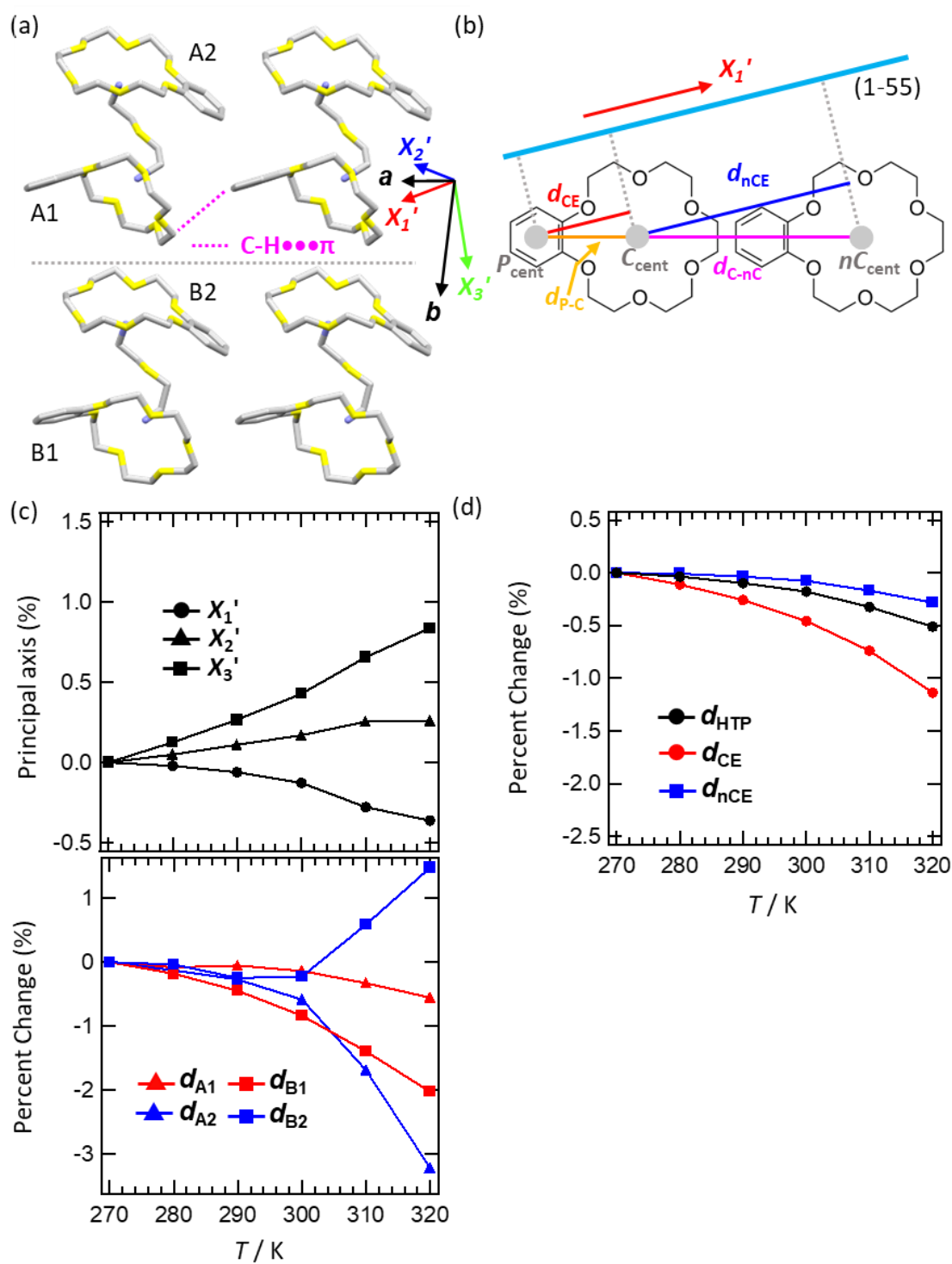


Figure 4-6. (a) 270 K における超分子カチオンの c 軸投影図.(b) 超分子カチオンの 2D 層と (1-55) 面の概略図.(c) principal axis(top)と d_{A1} , d_{A2} , d_{B1} , d_{B2} (middle)と (d) d_{CE} , d_{nCE} , d_{HTP} の温度依存性.

X_2' と X_3' の CLTE は、単調な PTE を示した一方で、 X_1' の CLTE は、 $-75.6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ だった。結晶 **1** は HTP において、 X_1' 方向に沿って一軸 NTE を示した。270–320 K (HTP) における X_1' 方向は、単位格子軸に対して $X_1' = 0.971 a + 0.179 b + 0.158 c$ である。 X_1' 方向は a 軸の方向をかなり向いており、おおむね(1–55)平面上を通る(Figure 4-6a)。

まず、LTP と同様にコンフォメーション変化にともなう X_1' 方向への結晶伸縮の影響を A1, A2, B1, B2 それぞれについて ab 面内における d_{p-c} の X_1' 軸への射影 d_{A1} , d_{A2} , d_{B1} , d_{B2} により評価した。 d_{p-c} は 270–320 K の温度範囲においてもほぼ一定であり、LTP と同様に rigid と見なして良い (Figure 4-7a)。270 K を基準として 320 K では、 d_{A1} , d_{A2} , d_{B1} , d_{B2} はそれぞれ–0.55, –3.22, –2.03, 1.48 %の伸長を示した(Figure 4c middle)。 d_{A1} , d_{A2} , d_{B1} の変化は Figure 4-6b の方向から見て B[18]crown-6 A1, A2, B1 がそれぞれ反時計回りに 0.68° , 0.77° , 2.46° 回転することに対応する。一方、B2 は時計回りに 1.52° すなわち X_1' が大きくなる方向に回転し、 d_{B2} は増加した。いずれの場合も、290 K 以下での変化は小さく、A1…A1 間の水素結合により熱収縮が抑えられていることが示唆された。

次に、分子間のパッキング変化による影響を検討するため、超分子 1D 鎖間で隣接する B[18]crown-6 の相対位置の変化を評価した。

次に、分子間のパッキング変化による影響を、LTP の場合と同様に a 軸方向への並進ベクトルの X_1 方向への射影 d_{nCE} の温度変化を検討した。270 K を基準として 320 K での収縮率は約 0.28%であり ($0.032 \text{ \AA}$)、 a 軸がこの間 $0.023 \text{ \AA}$ 収縮していることと対応する。この変化も 290 K 未満では変化は小さく 290 K 以上で加速されている。

d_{A1} , d_{A2} , d_{B1} , d_{B2} の平均値を d_{CE} とし、 d_{CE} , d_{nCE} の温度変化を両者の平均である d_{HTP} とともに、Figure 4-6d にプロットした。 d_{CE} と d_{nCE} がともに減少することで、 d_{HTP} は高温になるにつれて大きく減少し、特に 290 K 以上で加速しており、HTP における X_1' 方向の NTE の挙動と一致する。

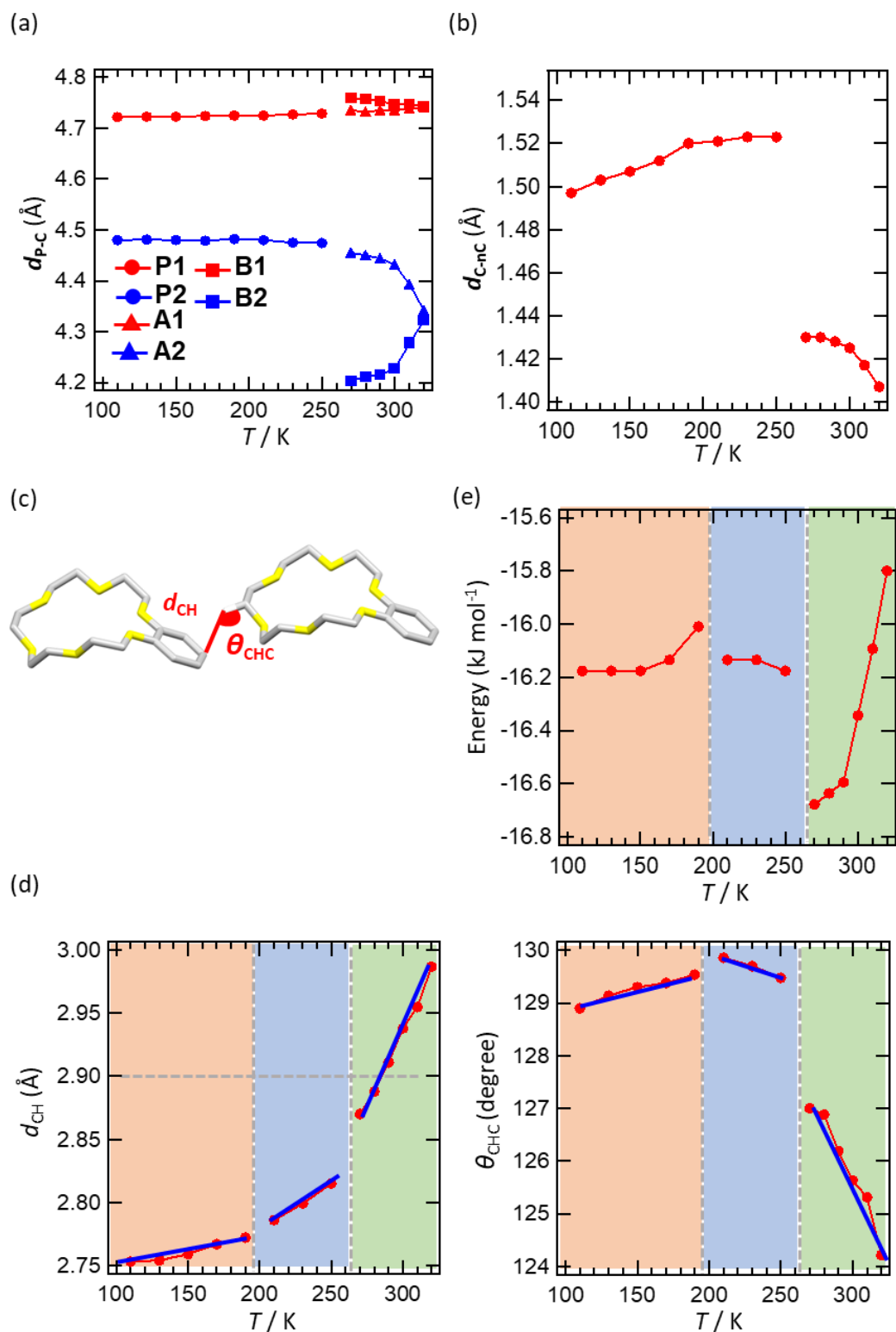


Figure 4-7. LTP と HTP における(a) d_{P-C} と(b) d_{C-nc} の温度依存性. (c) C-H... π 相互作用に
関与する B[18]crown-6 のフェニレン基の炭素原子とクラウンエーテル環の水素原子と
の最近接距離 d_{CH} と対応する原子間の角度 θ_{CHC} の概要図. (d) P1...P1 間(LTP)と A1...A1

間(HTP)の d_{CH} (left)と θ_{CHC} (right)の温度依存性.(e) 分子間力に対応する P1...P1 間(LTP)と A1...A1 間(HTP)の安定化エネルギーの温度依存性.

X_1 と X_1' 方向の熱膨張は三相に分けることが出来る。110-190 K の温度範囲において、 X_1 方向の CLTE が $-0.99 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ときわめて小さくこの温度範囲で ZTE を示すことがわかる。それ以上の 210-250 K 間では $-26.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ と NTE を示すものの絶対値は小さい。相転移後の HTP では X_1' 方向の CLTE の温度変化は著しくなり、270-320 K 間で $-75.6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ と NTE が促進された。

B[18]crown-6 が回転することで X_1 あるいは X_1' 方向に、NTE が生じる。したがって、B[18]crown-6 の 1D 鎖間に生じる C-H... π 相互作用が NTE に大きく影響を与えることを示した。そこで、NTE の段階的な変化を詳細に検討するため、C-H... π 相互作用と熱膨張の関係性について検討した。

C-H... π 相互作用の大きさは、B[18]crown-6 のフェニレン基の炭素原子とクラウンエーテル環の水素原子との最近接距離 d_{CH} と対応する原子間の角度 θ_{CHC} により決まる (Figure 4-7c)。 d_{CH} と θ_{CHC} の温度依存性を Figure 4-7d に示す。原子間距離 d_{CH} は、110-190 K の温度範囲において単調に増加し、210-250 K 間では変化率がおおきくなる。相転移後の HTP では、 d_{CH} の温度変化は著しくなり NTE が三段階で変化することと対応している (Figure 4-7d left)。

d_{CH} の変化に対応して、110-190 K の温度範囲において d_{CH} と同様に単調に増加した。 θ_{CHC} は、210-250 K 間で減少した。X 線構造解析で空間群等の変化が見られなかったが、190 K と 210 K 間で水素結合様式の変化を伴う相転移が存在する可能性がある。一方、相転移後の HTP では LTP との不連続性が見られ、 d_{CH} と θ_{CHC} のいずれもより著しい変化した (Figure 4-7d right)。これらの相における P1...P1 あるいは A1...A1 間の分子間相互作用を評価するため、隣接する分子について density functional theory (DFT) 計算を行った。DFT 計算に使用した汎関数と基底関数は、一般的な中性有機化合物に使われる B3LYP/6-31g(d,p)を用い、分散力補正に Grimme の D3 を採用した。結果を Figure 4-7e に示す。

110-190 K で d_{CH} と θ_{CHC} が単調に増加したのに対し、エネルギーは 110 -170 K でほぼ温度変化がなく 190 K においてやや不安定化している。この不安定化に起因して、190-210 K 間で θ_{CHC} が不連続に変化し、その結果、210 K で分子間相互作用の安定化エネルギーは大きくなった。210-250 K の温度範囲では、エネルギーが安定化しており、 θ_{CHC} の減少傾向と対応している。一方、270-320 K では、構造相転移により安定化後、温度上昇とともに急激に d_{CH} が大きくなり、また θ_{CHC} が小さくなることで、全体は不安定な方向、すなわち、C-H... π 相互作用が減少する方向に変化した。

同様のカラム構造を持つ $(^+H_3N-C_2H_4)_2O$ ([18]crown-6) $_2$ [Ni(dmit) $_2$] $_2$ においては、超分子構造の再配列に伴い $-105 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ と極めて大きな NTE を観測したが、[18]crown-6 にベ

ンゼン環を置換して、B[18]crown-6 間に C-H $\cdots\pi$ 相互作用を導入することで、分子回転等に伴う NTE を抑制し、ZTE を実現することが出来た。

§4-3 磁化率測定

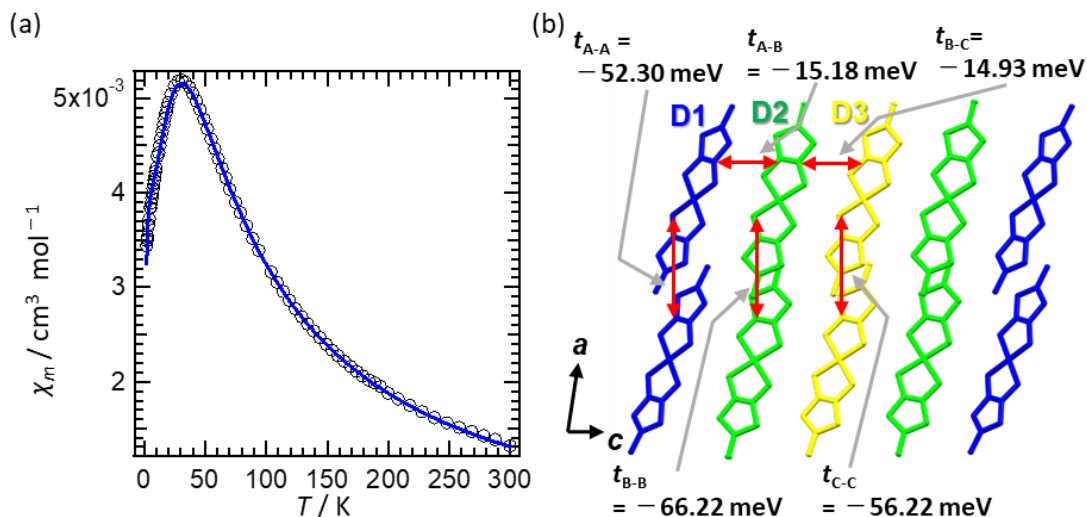


Figure 4-7. (a) 結晶 1 のモル磁化率の温度依存性(χ_m versus T plot). 青線は 2D AF モデルを用いて Curie 定数 $0.43 \text{ cm}^3 \text{K mol}^{-1}$, 磁気交換相互作用 $J_1/k_B = 47.9 \text{ K}$, $J_2/k_B = 2.63 \text{ K}$ をパラメータで再現したフィッティング曲線. (b) 110 K における結晶 1 の $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ 間のトランスファー積分.

LTP の磁化率の温度依存性を Figure 4-7 にまとめた(HTP は Figure 4-10 に示した). $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ 間の磁気交換相互作用 (J) は、トランスファー積分 (t) の 2 乗と比例関係にある。磁化率の温度依存性を再現するモデルを検討するため、 $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ 間の t に着目した。結晶 2 における $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ 間の t を Figure 5b に示した。結晶 2 では、 $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ による 1D 鎖方向の t (t_1 and t_2) がそれぞれ -15.18 , -14.93 meV , 1D 鎖間方向の t (t_3 , t_4 , and t_5) はそれぞれ -52.30 , -66.22 , -56.22 meV だった。結晶 2 の磁化率の温度依存性はキュリー一定数 $0.43 \text{ cm}^3 \text{K mol}^{-1}$ 、磁気交換相互作用 $J_1/k_B = 47.9 \text{ K}$, $J_2/k_B = 2.63 \text{ K}$ をパラメータとする 2D ハイゼンベルグ反強磁性モデルで再現できた。このとき $J_1: J_2$ の比が 0.055 であり、 $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ の鎖内・鎖間の t の 2 乗の比 $(t_{\text{intra-chain}})^2 : (t_{\text{inter-chain}})^2 = 0.067$ とおおむね一致する。

§4-4 相互作用の強さによる熱膨張変化

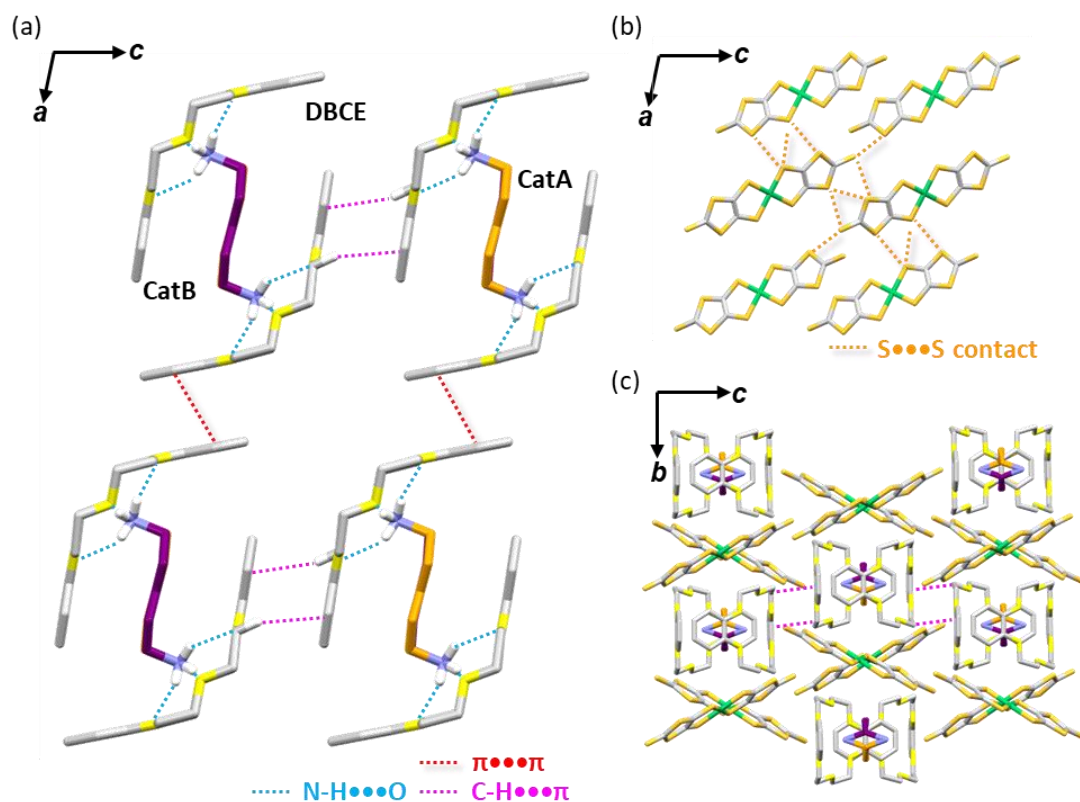


Figure 4-11. 93 Kにおける**3**の結晶構造。分子は capped stick models として描かれている。超分子カチオンの炭素、水素、酸素、窒素原子はそれぞれ灰、白、黄、水色で示されている。水素原子は、N-H...O と C-H... π および π ... π 相互作用に関係するもの以外は、わかりやすくするために省略してある。結晶学的に独立した1つの[Ni(dmit)₂]⁻を **D**で示した。(a) *b* 軸方向から見た超分子カチオンの2次元層構造。N-H...O, C-H... π , π ... π 相互作用は、それぞれ水、マゼンタ、赤色の点線で示されている。(b) *b* 軸方向から見たパッキング構造。オレンジ色の点線は、2つの[Ni(dmit)₂]⁻アニオン間の sulfur...sulfur 接触が2つの硫黄原子の van der Waals 半径の和よりも小さいことに対応している。(c) *a* 軸から見たパッキング構造。

B[18]crown-6 を利用した結晶 **2** では、超分子カチオンの 1D 鎖間に生じた **C-H... π** 相互作用の強い温度域で、ZTE を示した。そこで、超分子間の分子間相互作用を **C-H... π** 相互作用よりも強い相互作用にすることで、得られる熱膨張変化を評価した。

C-H... π 相互作用よりも強い相互作用をもつ結晶を作製するため、B[18]crown-6 に phenyl 基を導入した dibenzo[18]crown-6(DB[18]crown-6)に着目した。DB[18]crown-6 は phenyl 基をふたつ持つため、超分子 1D 鎖間に強い相互作用が得られると考えた。DB[18]crown-6 と $(^+\text{H}_3\text{N}-\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{O}$ を導入した $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ 塩を $((^+\text{H}_3\text{N}-\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{O})(\text{DB}[18]\text{crown-6})_2[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$ 結晶 **3** とした。

93 K における **3** の結晶構造を Figure 5-1 に示した。結晶の晶系は monoclinic、空間群は $C2/c$ である(Table 5-1)。結晶内には、結晶学的に独立な 2 サイトにディスオーダーしている $(^+\text{H}_3\text{N}-\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{O}$ の半分構造と 1 分子の DB[18]crown-6 が存在し、それぞれ **CatA**、**CatB**、**DBCE** とする。加えて、1 つの $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ (**D**)が結晶学的に独立している。

$(^+\text{H}_3\text{N}-\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{O}$ の両末端 NH_3^+ と DB[18]crown-6 はそれぞれ **N-H...O** 水素結合し、1:2 の組成比で超分子カチオンを形成した(Table 5-2)。この超分子カチオンは a 軸方向に隣接する DB[18]crown-6 の Phenyl 基間で $\pi\cdots\pi$ 相互作用することで **DBCE...Cat...DBCE** を最小繰り返し単位とする 1D 鎖を形成していた。超分子カチオンの 1D 鎖は、 $\pm c$ 軸方向に隣接する超分子カチオン 1D 鎖と **DBCE...DBCE** 間で **C-H... π** 相互作用していた結果として、超分子カチオンは ac 平面と平行な平面上で 2 次元(2D)層を形成していた(Figure 5-1a)。

$[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ は複数の S 原子が side-by-side でファンデルワールス半径以下の sulfur (S) $\cdots$ S 相互作用することで a 軸方向に沿って交互に列していた(Figure 5-1b)。超分子カチオンおよび $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ からなる 2D 層は c 軸方向に沿って交互に配列していた(Figure 5-1c)。さらに、DB[18]crown-6 のエチレン部位と $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ は b 軸方向に沿って **C-H...S** 相互作用している。

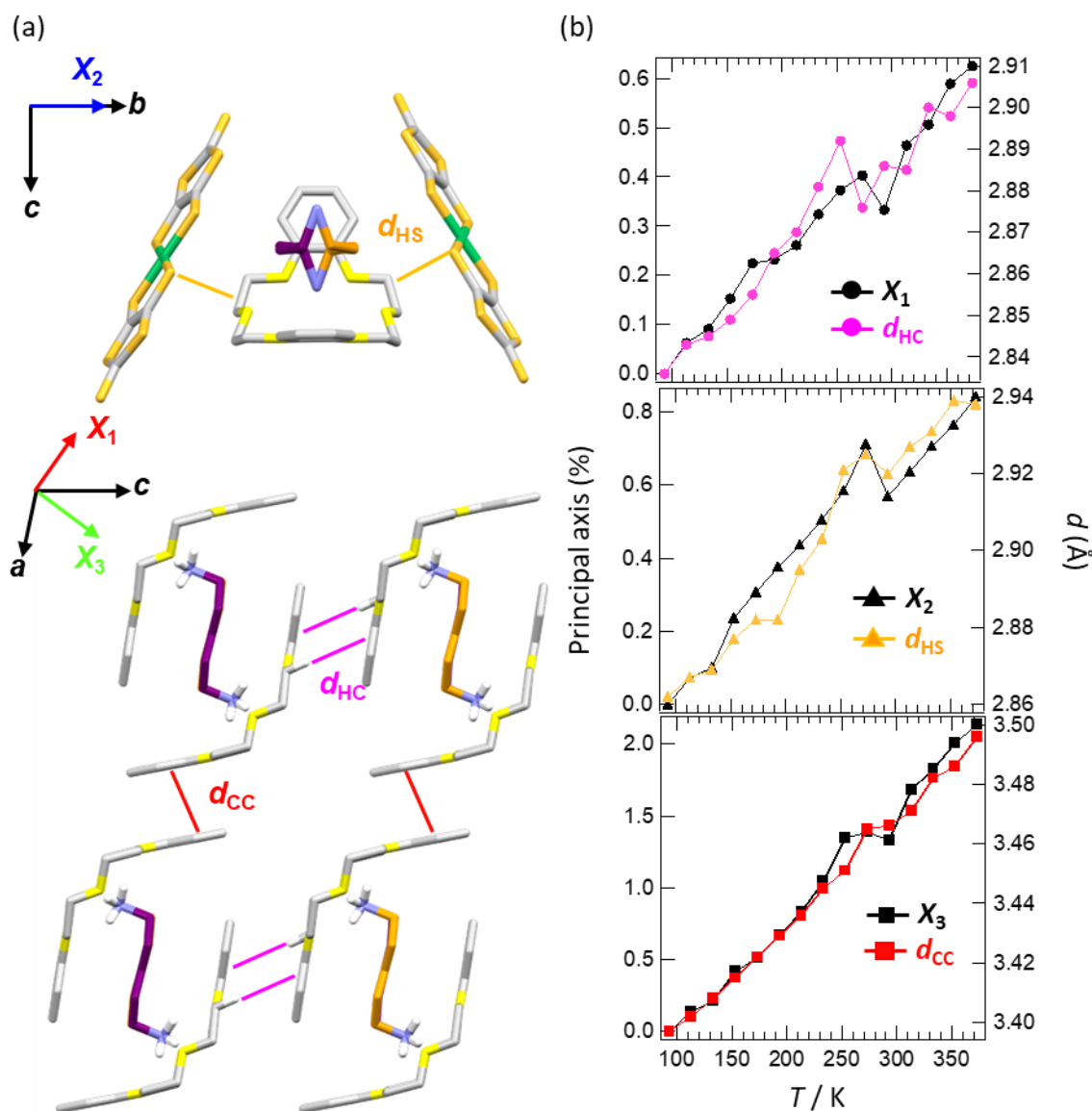


Figure 4-12. (a) 93 K における超分子カチオンと $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ の a 軸投影図(top)と超分子カチオンの b 軸投影図(bottom)。 (b) 主軸(X_1 , X_2 , X_3)の長さの温度依存性。 d_{HC} , d_{HS} , d_{CC} の温度依存性をそれぞれ X_1 , X_2 , X_3 に重ねて示した。

結晶 **3** の晶系は monoclinic であるため、PASCAL program を用いて直交座標系 X_1 , X_2 , X_3 に変換し熱膨張を評価した。温度上昇に伴う X_1 , X_2 , X_3 の変化率を Figure 4-12b に示した。 X_1 , X_2 , X_3 の CLTE は、単調な PTE を示した。

X_1 , X_2 , X_3 はそれぞれ $\text{C-H}\cdots\pi$, $\text{C-H}\cdots\text{S}$, $\pi\cdots\pi$ 相互作用に対応している。 $\text{C-H}\cdots\pi$, $\text{C-H}\cdots\text{S}$, $\pi\cdots\pi$ 相互作用に対応する最近接原子間距離をそれぞれ d_{HC} , d_{HS} , d_{CC} と定義し

た。 d_{HC} , d_{HS} , d_{CC} の温度変化を Figure 4-12b に示した。 d_{HC} , d_{HS} , d_{CC} の温度依存性の傾向は、それぞれ X_1 , X_2 , X_3 の CLTE をほぼ正確に再現した。

[18]crown-6 を利用した結晶 **1** では、1D 鎖状に配列した超分子カチオンの[18]crown-6 の回転、揺動により 1D 鎖の伸長方向に傾くため、1D 鎖と直交方向に一軸性 NTE を示した。ZTE あるいは低熱膨張を実現するために、B[18]crown-6 を利用した結晶 **2** では、[18]crown-6 に phenylene 基を導入した B[18]crown-6 は、超分子 1D 鎖を形成し、隣接する B[18]crown-6 と phenyl 基が C-H $\cdots\pi$ 相互作用することで [18]crown-6 の分子回転が抑制されて NTE の絶対値が小さくなり、特に分子間相互作用が大きい低温域において ZTE が実現した。DB[18]crown-6 を利用した結晶 **3** では、直交座標系 X_1 , X_2 , X_3 すべてにおいて PTE を示した。

分子間相互作用の強さを制御することで、それぞれ NTE, ZTE, PTE の熱膨張をもつ超分子結晶を作製することに成功した。

§4-5 結論

B[18]crown-6 と $(^+H_3N-C_2H_4)_2O$ が形成する wheel-axle 型超分子カチオンの分子運動の変化に基づいて、超分子的アプローチを利用して一軸性 NTE を達成した。結晶内では、 $(^+H_3N-C_2H_4)_2O$ と B[18]crown-6 がそれぞれ車軸と車輪として働き、1D 鎖を形成していた。[18]crown-6 に phenyl 基を導入することで、1D 鎖間に C-H $\cdots\pi$ 相互作用が生じることで、2D 層を形成していた。隣接する B[18]crown-6 間の C-H $\cdots\pi$ 相互作用の強さにより熱膨張を制御できた。特に、相互作用が強固な 110–190 K 間では、 $-0.99 \times 10^{-6} K^{-1}$ ときわめて小さくこの温度範囲で ZTE を示した。この値は、これまでに報告されている超分子結晶の[(3-chloro-1-adamantylammonium)(18-crown-6)]ClO₄ ($-3.4 \times 10^{-6} K^{-1}$: 250–317 K)³⁸ やセラミック (-2.0 – $2.0 \times 10^{-6} K^{-1}$)³⁹ よりも低い値となった。2D 構造を形成する [Ni(dmit)₂] 間では、反強磁性相互作用が観測された。

分子結晶において超分子相互作用を適切に導入することで、熱膨張制御の可能な機能性ハイブリッド材料の開拓が期待される。

第 5 章 結論

本論文では、分子結晶における熱膨張の多段階制御と低熱膨張を実現する超分子アプローチの開拓を目的とした。 $[18]\text{crown-6}$ 誘導体と直鎖 alkoxy 鎖を持つ $(^+\text{H}_3\text{N-C}_2\text{H}_4)_2\text{O}$ からなる wheel-axle 型超分子カチオンを設計し、これを $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ 結晶に導入し熱膨張特性と物性評価を行った。本研究で得られた成果を以下にまとめる。

1. $(^+\text{H}_3\text{N-C}_2\text{H}_4)_2\text{O}$ ($[18]\text{crown-6}$) からなる wheel-axle 型超分子カチオンを導入した $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ 結晶において、結晶内の分子運動を利用した熱膨張の多段階制御を行った。結晶学的に独立な 2 分子の $[18]\text{crown-6}$ と 1 分子の $(^+\text{H}_3\text{N-C}_2\text{H}_4)_2\text{O}$ をそれぞれ **CE1**, **CE2**, **Cat** とすると **CE2** は **CE2A** と **CE2B** の 2 つの異なる部位でディスオーダーしている。結晶 **1** は、車軸として働くジカチオン $(^+\text{H}_3\text{N-C}_2\text{H}_4)_2\text{O}$ と車輪として働く 2 分子の $[18]\text{crown-6}$ が両末端 NH_3^+ 基の $\text{N-H}\cdots\text{O}$ 水素結合を介して相互作用し、超分子カチオンを形成する。これらの超分子カチオンは $[111]$ 方向に沿って積み重なり、鎖内に **CE1** $\cdots$ **Cat** $\cdots$ **CE2** $\cdots$ **Cat** $\cdots$ **CE1** からなる鎖構造を形成する。 $\text{C-H}\cdots\text{O}$ 相互作用により、隣接する **CE1** 分子は、2 つの歯車が噛み合うようなインターロッキング・パターンを示す同様の噛み合わせは、隣接する **CE2A** $\cdots$ **CE2A** および **CE2B** $\cdots$ **CE2B** のペア間でも観察される。 $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ アニオンは超分子鎖の周囲に配置されており、各超分子鎖は結晶内で孤立している。 $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ **A**, **B** および **C** が超分子鎖を囲むようにハニカム状に配列していた。1 次元鎖に対する $[18]\text{crown-6}$ **CE2** の傾きが主に NTE を引き起こした。温度の上昇に伴い、**CE2** は静的な無秩序状態から面内回転を介した面外運動へと変化し、その結果、一軸 NTE が多段階に増強された。特に、 $[18]\text{crown-6}$ が面外乱れを示す温度領域では、一軸 NTE を示す X_1 軸の線膨張係数が $-100 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ を超えた。この値は、これまでに報告されている超分子アプローチに基づいて設計された $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ 塩の中で最大であった。ハニカム構造を形成する $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ 間に強磁性相互作用が観測された。
2. 分子運動を抑制することで、熱膨張の制御可能な分子結晶の実現を目的とした。そこで、 $[18]\text{crown-6}$ に phenyl 基を導入した **B** $[18]\text{crown-6}$ に着目した。**B** $[18]\text{crown-6}$ と $(^+\text{H}_3\text{N-C}_2\text{H}_4)_2\text{O}$ を組み合わせることで結晶 **1** 同様に 1D 鎖を形成すると考えた。さらに、phenyl 基を導入することで 1D 鎖間に π 相互作用が生じ 2D 層を形成することで強固な構造をもち ZTE を示すと考えた。実際に、結晶 **2** では結晶内に 1 分子の $(^+\text{H}_3\text{N-C}_2\text{H}_4)_2\text{O}$ と 2 分子の **B** $[18]\text{crown-6}$ が存在し、wheel-axle 型超分子カチオンを形成していた(それぞれ **Cat**, **P1**, **P2** とする)。この超分子カチオンは c 軸方向に積層することで **P1** $\cdots$ **Cat** $\cdots$ **P2** $\cdots$ **P2** $\cdots$ **Cat** $\cdots$ **P1** を最小繰り返し単位とする 1 次元鎖を形成して

いた。また、超分子カチオンの 1D 鎖は、 $\pm a$ 軸方向に隣接する超分子カチオン 1D 鎖と $P1 \cdots P1$ 間で $C-H \cdots \pi$ 相互作用していた結果として、超分子カチオンは ac 平面と平行な平面上で 2 次元(2D)レイヤーを形成していた。 $[Ni(dmit)_2]^-$ は複数の S 原子が side-by-side でファンデルワールス半径以下の sulfur (S) $\cdots S$ 相互作用することで 2 次元に配列していた。超分子カチオンおよび $[Ni(dmit)_2]^-$ からなる 2D レイヤーは b 軸方向に沿って交互に配列していた。隣接する B[18]crown-6 間の $C-H \cdots \pi$ 相互作用の強さにより熱膨張を制御できた。特に、相互作用が強固な 110–190 K 間では、 $-0.99 \times 10^{-6} K^{-1}$ ときわめて小さくこの温度範囲で ZTE を示した。この値は、これまでに報告されている超分子結晶の $[(3\text{-chloro-1-adamantylammonium})(18\text{-crown-6})]ClO_4$ ($-3.4 \times 10^{-6} K^{-1}$; 250–317 K) やセラミック ($-2.0\text{--}2.0 \times 10^{-6} K^{-1}$) よりも低い値となった。2D 構造を形成する $[Ni(dmit)_2]^-$ 間では、反強磁性相互作用が観測された。

分子結晶において超分子相互作用を適切に導入することで、熱膨張制御の可能な機能性ハイブリッド材料の開発の重要な足がかりを得たと考えられる。

謝辞

本研究は、北海道大学大学院環境科学院 環境物質科学専攻において、北海道大学電子科学研究所 中村貴義教授のご指導の下に進められたものです。

中村貴義教授には、修士課程、博士後期課程における5年間の歳月にわたり、常に暖かいご支援を賜るとともに、実験内容に関わる助言のみならず、研究発表の仕方や論文執筆など多岐にわたるご指導、ご鞭撻を賜りました。大変感謝する次第であります。

高橋仁徳助教には、実験の進め方やセミナーでのご指摘など直接的なご指導および学会発表等における要旨、スライド、ポスターの校閲等で並々ならぬご協力を賜りました。また、呉佳冰助教には、学生時代から結晶作製のご指導や分析機器の取り扱い、研究外のことで大変お世話になっておりました。黄瑞康助教と薛晨助教には、有機合成での相談や論文執筆等で大変お世話になりました。この場を借りて深く感謝いたします。

北海道大学大学院環境科学院 小野田晃教授、野呂真一郎教授と北海道大学触媒科学研究所 中島清隆教授には、本論文の副査を快諾していただきました。先生方の助言により博士論文がさらに良いものとなりました。深く感謝いたします。

TG-DTA, DSC, PXRD 測定など様々な測定において、北海道大学大学院環境科学院 野呂真一郎教授、鄭助教にご協力いただきました。また、DFT 計算において東京大学工学研究科 都築誠二先生には多くのご助言をいただきました。深く感謝いたします。

中村研究室におきまして、これまで関わりのあった先輩や後輩方、また、同期である金丸和矢氏と吉田和矢氏には研究生活や研究内容の相談などに乗っていただきとても有意義な時間を過ごすことが出来ました。また、秘書の野口絵美氏にも大変お世話になりました。深く感謝いたします。

最後に、進学のお機会を与えくださり、いつも暖かい励ましの言葉を送ってくれた両親と兄弟に深く感謝いたします。

本研究を進めるにあたり、多くのご指導およびご支援していただきました全ての方々に感謝し、御礼申し上げます。

2025.1.27 羽田 将人

参考文献

1. Chen, J., Hu, L., Deng, J. & Xing, X. Negative thermal expansion in functional materials: controllable thermal expansion by chemical modifications. *Chem. Soc. Rev.* **44**, 3522–3567 (2015).
2. Ge, X. *et al.* Negative thermal expansion and broad band photoluminescence in a novel material of ZrScMo₂VO₁₂. *Sci Rep* **6**, 24832 (2016).
3. Singh, Th. B. *et al.* High-Performance Ambipolar Pentacene Organic Field-Effect Transistors on Poly(vinyl alcohol) Organic Gate Dielectric. *Advanced Materials* **17**, 2315–2320 (2005).
4. Okahisa, Y., Yoshida, A., Miyaguchi, S. & Yano, H. Optically transparent wood–cellulose nanocomposite as a base substrate for flexible organic light-emitting diode displays. *Composites Science and Technology* **69**, 1958–1961 (2009).
5. Yang, X. *et al.* Synthesis of ZrO₂/ZrW₂O₈ composites with low thermal expansion. *Composites Science and Technology* **67**, 1167–1171 (2007).
6. Liu, Z. *et al.* Negative thermal expansion in molecular materials. *Chem. Commun.* **54**, 5164–5176 (2018).
7. Takenaka, K., Kuzuoka, K. & Sugimoto, N. Matrix-filler interfaces and physical properties of metal matrix composites with negative thermal expansion manganese nitride. *Journal of Applied Physics* **118**, 084902 (2015).

8. Takenaka, K., Hamada, T., Kasugai, D. & Sugimoto, N. Tailoring thermal expansion in metal matrix composites blended by antiperovskite manganese nitrides exhibiting giant negative thermal expansion. *Journal of Applied Physics* **112**, 083517 (2012).
9. Guillaume, C. E. Invar and Its Applications. *Nature* **71**, 134–139 (1904).
10. Liu, Q., Yang, J., Cheng, X., Liang, G. & Sun, X. Preparation and characterization of negative thermal expansion Sc₂W₃O₁₂/Cu core–shell composite. *Ceramics International* **38**, 541–545 (2012).
11. Miller, W., Smith, C. W., Mackenzie, D. S. & Evans, K. E. Negative thermal expansion: a review. *J Mater Sci* **44**, 5441–5451 (2009).
12. Cliffe, M. J. & Goodwin, A. L. PASCAL: a principal axis strain calculator for thermal expansion and compressibility determination. *J Appl Cryst* **45**, 1321–1329 (2012).
13. Evans, J. S. O., Mary, T. A., Vogt, T., Subramanian, M. A. & Sleight, A. W. Negative Thermal Expansion in ZrW₂O₈ and HfW₂O₈. *Chem. Mater.* **8**, 2809–2823 (1996).
14. Lightfoot, P., Woodcock, D. A., Maple, M. J., Villaescusa, L. A. & Wright, P. A. The widespread occurrence of negative thermal expansion in zeolites. *J. Mater. Chem.* **11**, 212–216 (2001).
15. and, D. A. W. *et al.* Negative Thermal Expansion in the Siliceous Zeolites Chabazite and ITQ-4: A Neutron Powder Diffraction Study. *ACS Publications* <https://pubs-acscs->

- org.ezoris-hokudai.idm.oclc.org/doi/full/10.1021/cm991047q (1999) doi:10.1021/cm991047q.
16. Woodcock, D. A., Lightfoot, P., Wright, P. A., Villaescusa, L. A. & Cambor, M. A. Strong negative thermal expansion in the siliceous zeolites ITQ-1, ITQ-3 and SSZ-23. *J. Mater. Chem.* **9**, 349–351 (1999).
 17. Greve, B. K. *et al.* Pronounced Negative Thermal Expansion from a Simple Structure: Cubic ScF₃. *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 15496–15498 (2010).
 18. Tao, J. Z. & Sleight, A. W. The role of rigid unit modes in negative thermal expansion. *Journal of Solid State Chemistry* **173**, 442–448 (2003).
 19. Dove, M. T. & Fang, H. Negative thermal expansion and associated anomalous physical properties: review of the lattice dynamics theoretical foundation. *Rep. Prog. Phys.* **79**, 066503 (2016).
 20. Attfield, J. P. Mechanisms and Materials for NTE. *Front. Chem.* **6**, 371 (2018).
 21. Lee, A. van der & Dumitrescu, D. G. Thermal expansion properties of organic crystals: a CSD study. *Chem. Sci.* **12**, 8537–8547 (2021).
 22. Wendt, D. *et al.* Entropic elasticity and negative thermal expansion in a simple cubic crystal. *Science Advances* **5**, eaay2748 (2019).
 23. Liu, Z.-K., Wang, Y. & Shang, S. Thermal Expansion Anomaly Regulated by Entropy. *Sci Rep* **4**, 7043 (2014).

24. Yao, Z.-S. *et al.* Molecular motor-driven abrupt anisotropic shape change in a single crystal of a Ni complex. *Nature Chem* **6**, 1079–1083 (2014).
25. Akutagawa, T. *et al.* Ferroelectricity and polarity control in solid-state flip-flop supramolecular rotators. *Nature Mater* **8**, 342–347 (2009).
26. Takahashi, K. *et al.* Uniaxial negative thermal expansion induced by molecular rotation in a one-dimensional supramolecular assembly with associated peculiar magnetic behavior. *J. Mater. Chem. C* **11**, 1891–1898 (2023).
27. Li, S. *et al.* Multifunctional Triggering by Solid-Phase Molecular Motion: Relaxor Ferroelectricity, Modulation of Magnetic Exchange Interactions, and Enhancement of Negative Thermal Expansion. *Chem. Mater.* **35**, 2421–2428 (2023).
28. Steimecke, G., Sieler, H.-J., Kirmse, R. & Hoyer, E. 1,3-Dithiol-2-Thion-4,5-Dithiolat Aus Schwefelkohlenstoff Und Alkalimetall. *Phosphorus and Sulfur and the Related Elements* **7**, 49–55 (1979).
29. Dolomanov, O. V., Bourhis, L. J., Gildea, R. J., Howard, J. a. K. & Puschmann, H. OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program. *J Appl Cryst* **42**, 339–341 (2009).
30. Sheldrick, G. M. SHELXT – Integrated space-group and crystal-structure determination. *Acta Cryst A* **71**, 3–8 (2015).

31. Bain, G. A. & Berry, J. F. Diamagnetic Corrections and Pascal's Constants. *J. Chem. Educ.* **85**, 532 (2008).
32. Mori, T. *et al.* The Intermolecular Interaction of Tetrathiafulvalene and Bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene in Organic Metals. Calculation of Orbital Overlaps and Models of Energy-band Structures. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **57**, 627–633 (1984).
33. Awaga, K., Sugano, T. & Kinoshita, M. Ferromagnetic intermolecular interaction in the galvinoxyl radical: Cooperation of spin polarization and charge-transfer interaction. *Chemical Physics Letters* **141**, 540–544 (1987).
34. Nishijo, J., Numao, S., Judai, K. & Nishi, N. Ferromagnetic interaction between [Ni(bdt)₂][–] anions in [Mn₂(Saloph)₂(μ-OH)][Ni(bdt)₂](CH₃CN)₂. *Polyhedron* **28**, 1664–1667 (2009).
35. Akutagawa, T., Sato, D., Ye, Q., Noro, S. & Nakamura, T. Ferromagnetic coupling of [Ni(dmit)₂][–] anions in (m-fluoroanilinium)(dicyclohexano[18]crown-6)[Ni(dmit)₂]. *Dalton Trans.* **39**, 2191–2193 (2010).
36. Wang, L. & Wang, C. Negative/zero thermal expansion in black phosphorus nanotubes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20**, 28726–28731 (2018).
37. Zhu, H. *et al.* Twin Crystal Induced near Zero Thermal Expansion in SnO₂ Nanowires.

J. Am. Chem. Soc. **140**, 7403–7406 (2018).

38. Ge, S.-Y. *et al.* Planar Positive–Zero–Negative Thermal Expansion Transition in Crystalline Supramolecular Rotors. *Chem. Mater.* **35**, 4311–4317 (2023).
39. Dejneka, M. J., Chapman, C. L. & Misture, S. T. Strong, Low Thermal Expansion Niobate Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society* **94**, 2249–2261 (2011).