



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	ゲスト分子離脱を利用した分子結晶の機能開拓
Author(s)	金丸, 和矢
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(環境科学)
Dissertation Number	甲第16234号
Issue Date	2025-03-25
DOI	https://doi.org/10.14943/doctoral.k16234
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/95198
Type	doctoral thesis
File Information	KANAMARU_Kazuya.pdf



ゲスト分子離脱を利用した分子結晶の機能開拓

Developing the function of molecular crystals utilising the release of
guest molecules

金丸和矢

目次

第1章 序論

- 1-1. 物質における熱と振動・運動 6
- 1-2. コンフォメーション変化や分子運動による物性 6
- 1-3. ゲスト分子を含む分子性結晶の結晶内分子運動 7
- 1-4. ゲスト分子の脱離を伴っても結晶性を保つ分子設計 9
- 1-5. 無機強誘電材料 10
- 1-6. 有機強誘電材料 10
- 1-7. クラウンエーテル誘導体を導入した結晶中における固相分子運動 11
- 1-8. 直鎖型アルキルアンモニウムを用いた結晶内分子運動を示す系 11
- 1-9. 超分子アプローチによる負の熱膨張特性 12
- 1-10. 有機材料における負の熱膨張 14
- 1-11. 超分子アプローチに基づく負の熱膨張の実現 15
- 1-12. 本研究の分子設計 16
- 1-13. 各章の概論 17
- 1-14. Reference 19

第2章 実験方法

- 2-1. 結晶合成 22
 - 2-1-1. 結晶 **1**•0.4CH₃CN の合成 22
 - 2-1-2. **1**•0.5THF、**1**•0.5AcOEt の合成 23
 - 2-1-3. 結晶 **2**•CH₃CN の合成 24
- 2-2. 結晶構造の決定 25
- 2-3. 磁化率測定 25
- 2-4. 熱重量分析 26
- 2-5. 誘電率測定 26
- 2-6. 元素分析 26
- 2-7. トランスファー積分計算 26
- 2-8. Reference 27

第 3 章 Isobutylammonium (iBA^+) と DB[18]crown-6(DB18C6) からなる超分子カチオンを導入した $[Ni(dmit)_2]$ 塩の構造と物性

- 3-1. 緒言 29
- 3-2. 熱重量分析 34
- 3-3. 温度 143 K 以下の $1 \cdot 0.4CH_3CN$ の結晶構造 35
- 3-4. 温度 200 K 以上の $1 \cdot 0.4CH_3CN$ の結晶構造 37
- 3-5. 結晶内の各分子のディスオーダー 40
- 3-6. 結晶内の空隙の大きさと分子運動 42
- 3-7. $1 \cdot 0.4CH_3CN$ の複素誘電率の温度-周波数依存性 44
- 3-8. $1 \cdot 0.4CH_3CN$ の磁化率の温度依存性 45
- 3-9. 結晶 $1 \cdot 0.5THF$ 、 $1 \cdot 0.5AcOEt$ の結晶学的パラメータ 46
- 3-10. 結晶 $1 \cdot 0.5THF$ の構造 53
- 3-11. 結晶 $1 \cdot 0.5AcOEt$ の構造 54
- 3-12. 結晶 $1 \cdot 0.5AcOEt$ の誘電率の温度依存性と磁化率の温度依存性 56
- 3-13. 多形結晶 $1 \cdot 0.5CH_3CN$ の構造 58
- 3-14. 多形結晶 $1 \cdot 0.5CH_3CN$ の結晶内分子運動 59
- 3-15. まとめ 61
- 3-16. Reference 62

第 4 章 2-hydroxy-2-methylpropane-1-ammonium ($OH-mpa^+$) と DB18C6 からなる超分子カチオンを導入した $[Ni(dmit)_2]$ 塩の構造と物性

- 4-1. 緒言 64
- 4-2. 溶媒和結晶 $2 \cdot CH_3CN$ の熱重量分析 67
- 4-3. 溶媒和結晶 $2 \cdot CH_3CN$ の構造 73
- 4-4. 溶媒和結晶 $2 \cdot CH_3CN$ の熱膨張特性 74
- 4-5. 溶媒和結晶 $2 \cdot CH_3CN$ の負の熱膨張における分子再配列 77
- 4-6. 脱溶媒結晶 **2** 80
- 4-7. 脱溶媒結晶 2_{HTP} の構造 84
- 4-8. 脱溶媒結晶 2_{LTP} の構造 88
- 4-9. 溶媒和結晶 $2 \cdot CH_3CN$ から、脱溶媒結晶 2_{HTP} への変化の分子再配列 91
- 4-10. 脱溶媒結晶 2_{HTP} の熱膨張特性 92
- 4-11. 脱溶媒結晶 2_{LTP} の熱膨張特性 95
- 4-12. 溶媒和結晶 $2 \cdot CH_3CN$ の誘電率の温度-周波数依存性 98
- 4-13. 溶媒和結晶 $2 \cdot CH_3CN$ および脱溶媒結晶 **2** の磁化率の温度依存性 99
- 4-14. まとめ 102
- 4-15. Reference 103

第 5 章 結語、謝辞、業績

5-1. 結語 105

5-2. 謝辞 106

5-3. 研究業績 107

Appendix OH-mpa⁺と Benzo[18]crown-6(B18C6)、18C6 を組み合わせた超分子カチオンからなる結晶の構造と物性

A-1. 緒言 109

A-2. 結晶作製 109

A-3. 結晶 **3**•MeOH の構造 111

A-4. 結晶 **3**•MeOH の抵抗率の温度依存性 112

A-5. 結晶 **3**•acetone の構造 114

A-6. Reference 117

第 1 章

序論

1-1. 物質における熱と振動・運動

物質は熱エネルギーにより動的にふるまう。気体の拡散や液体の流れは、熱エネルギーを含めた外場からの作用によって生じる。固相、特に結晶性材料では最密充填により原子あるいは分子の格子位置・配座が固定され、秩序化している。しかし、材料は温度の上昇とともに構成する分子や原子、イオンの非調和振動が生じる。温度上昇によって非調和振動の振幅が大きくなると、正の熱膨張（positive thermal expansion：PTE）を示す¹⁾。さらに、結晶格子の中のわずかな空隙がある場合や、隣接分子・原子間の立体障壁が小さい場合、結晶中で原子・分子は原子振動だけでなく、原子・分子位置の変化を伴ったコンフォメーション変化や動的な運動を示すこともある。

1-2. コンフォメーション変化や分子運動による物性

コンフォメーション変化や分子運動が起こるような系を実現することができると様々な物性の開拓ができる。例えば、分子結晶における分子のコンフォメーションの変化の導入が、発光特性や吸着特性、磁気特性・超伝導、強誘電性、熱的特性など、様々な物性・機能を引き起こすうえで有効であることが報告されている²⁻⁴⁾。例えば、2-(3,4-Dimethoxyphenyl)-3-(4-(1,2,2-triphenylvinyl)phenyl) acrylonitrile (TPPA-1)では、ゲスト分子脱離で、共有結合した芳香環間の角度が90度回転するメカニズムで生じる、単結晶-単結晶転移に伴う蛍光波長スイッチング機能を持つ蛍光有機分子結晶として報告されている（Fig. 1-1）⁵⁾。

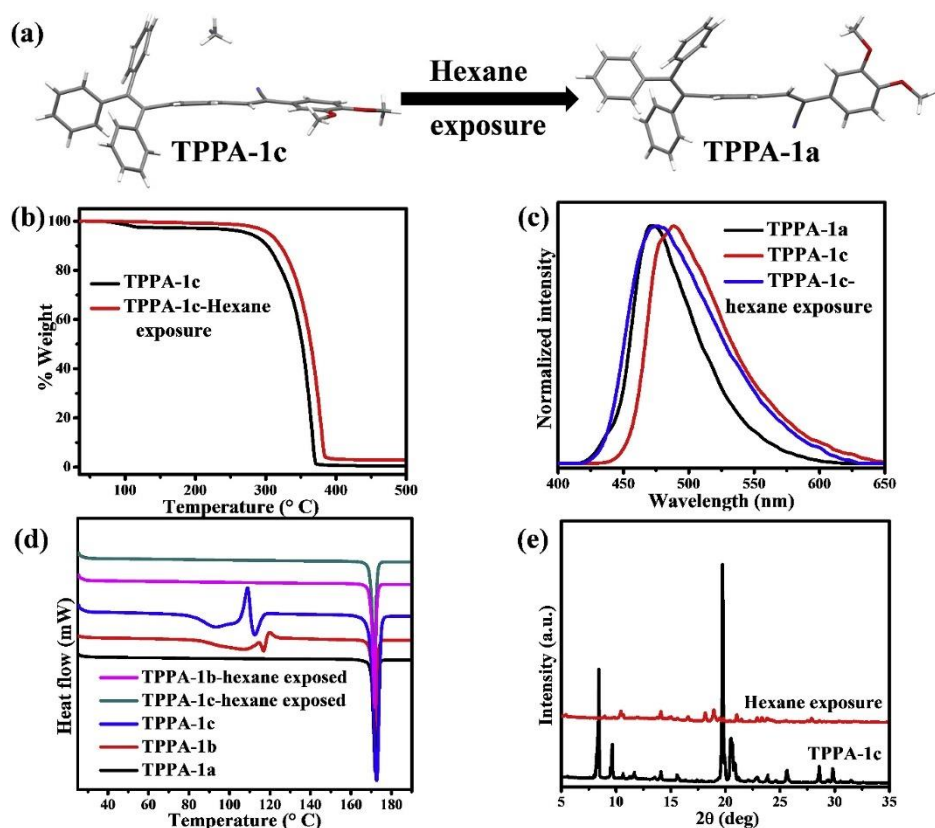


Fig. 1-1 2-(3,4-Dimethoxyphenyl)-3-(4-(1,2,2-triphenylvinyl)phenyl) acrylonitrile (TPPA-1)のゲスト分子脱離による単結晶-単結晶転移に伴う蛍光スイッチング特性。

1-3. ゲスト分子を含む分子性結晶の結晶内分子運動

コンフォメーション変化を伴う例には、ゲスト吸着能をもつ分子性結晶もある。通常、結晶は密に充填されており、結晶中で分子運動を実現するのは容易ではないが、充填分子のサイズと形状のアンバランスのために密に充填された構造を得るのが困難な場合、溶媒分子が残りの空間に入り込み、結晶構造が維持されることが多い⁶⁻⁹⁾。例えば、4-ピリジル-1,3-インダンジオン二量体は、密に詰まった **closed form** とゲスト分子溶媒を包接した **opened form** の2種類の結晶を形成する (Fig. 1-2)⁹⁾。これらは、CH₂Cl₂/EtOH 溶媒系を利用することで選択的に調製することができる。**closed form** は構造内に強い分子間相互作用を持たないが、**opened form** は空气中で安定に存在可能である。**opened form** の結晶粉末試料から溶媒分子を熱的に除去すると、**closed form** の結晶が得られ、試料粉末をヘキサンまたはペンタンに

浸すと、再び **opened form** に可逆的に相転移する。これらの過程は充填構造が大きく変化するが、系は高い結晶性を維持しており、金属有機構造体（Metal Organic Frameworks : MOF）や他の多孔性物質で実現されているような細孔環境や様々な物性の発現が、分子レベルの簡単な修飾によって容易に調整できると期待される。通常分子性結晶は有機金属骨格のような強固な骨格を持たないため、加熱などの処理によって溶媒分子を除去すると、ほとんどの場合、結晶構造は崩壊することが多いが、一方で上記の例のように、ゲスト分子が結晶内の空隙に包接されることが、結晶内分子のコンフォメーション変化のような運動を促進する例も報告されている。

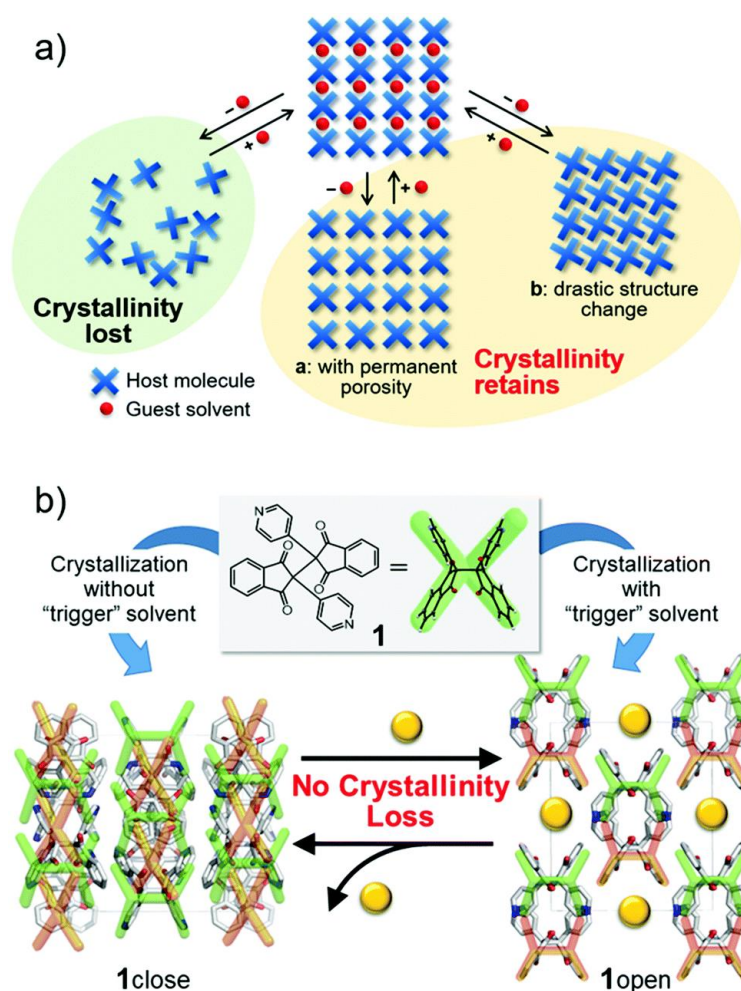


Fig 1-2. (a) 3 種類の溶媒内包分子結晶と、ゲストリリース過程におけるそれらの挙動。(b) 溶媒のゲストリリースによる 2 つの結晶構造、**closed form**、**opened form** の形成とその相互変換。

1-4. ゲスト分子の脱離を伴っても結晶性を保つ分子設計

分子運動可能な空間を構築する中で、溶媒分子がゲスト分子として内部に包接されることがあることは前項で示したが、金属イオンと有機分子イオンが強固に結合した MOF に比べ、分子性結晶においては、そのような系を実現するには、ゲスト分子により占められた空間によって、分子運動が阻害される事、ゲスト分子の脱離による単結晶性の崩壊が問題点として挙げられ、構造と物性の関係を理解するのに困難を要する。そのため、分子運動可能な空間の構築には、ゲスト分子の脱離が生じてでも単結晶性を維持するような分子設計が必要である。例えば、ゲスト分子が脱離してもその空間を補うような分子運動をするシステムを構築することができれば、見かけ上の体積を損なわず単結晶性を維持できる可能性がある。

Diethyl(methyl)(isobutyl)phosphonium hexafluorophosphate ([P1,2,2,4][PF6])は、低温相 PhaseIV から高温相 Phase I の 4 つの相が存在し、温度が上がるにつれて、分子全体の運動が活発になり、回転だけでなく拡散も起こるようになる¹⁰⁾。特に PhaseIII から PhaseII の相転移では、[P1,2,2,4]全体が 1 つの軸を中心に回転していたものが、分子全体が発散回転するようになり、[PF6]の回転と拡散を誘発する。このようなシステムを、ゲスト分子が脱離してもその空間を補うような分子運動をするシステムに応用することができれば、ゲスト分子の脱離が生じてでも単結晶性を維持できる可能性がある⁹⁾。また、MOF や金属錯体の単結晶-単結晶 (SC-SC)転移でみられる分子間相互作用の組み替えや、ゲスト分子リリースによるコンフォメーション変化がある MOF はよくある¹¹⁻¹³⁾。また、MOF や金属錯体では、金属への配位—非配位が conformational change のトリガーとして機能しているケースがある¹¹⁻¹³⁾。このように、溶媒脱離後に比較的強固な分子間相互作用を形成するユニットが結晶中にあれば、溶媒脱離後も隣接分子間の規則性を維持し、単結晶-単結晶転移での構造変化を実現できる可能性がある。

1-5. 無機強誘電材料

固体中において、原子・分子の運動が協調的に生じ、分極が反転すると強誘電性を発現する強誘電体材料となる¹⁴⁻¹⁸⁾。無機強誘電体は Felica や強誘電ランダムアクセスメモリ (FeRAM) など、デバイスを構成する素子として実用化されている¹⁹⁾。しかし、従来の無機強誘電体は、様々な問題がある。例えば、無機強誘電体である PbTiO_3 や BaTiO_3 は、粒子径が、それぞれ 13.8 nm、44 nm 以下になると、分極が失われてしまう²⁰⁾。また、残留分極値の高い PbTiO_3 は鉛を含むため環境負荷が高く、代替材料が求められている¹⁷⁾。さらに無機機能性材料の作製および成型には高温加熱が必要であり、簡便な作製が困難である⁵⁾。

1-6. 有機強誘電材料

前項での問題点を解決するアプローチとして、有機分子を用いた機能性材料が注目されている。有機機能性材料の利点は、常温常圧で製造が可能でありプロセスビリティが高いことである²⁰⁾。有機強誘電体として古くから、強誘電性ポリマーのような優れた有機強誘電体が知られているが、分極処理に高電場が必要であるため消費エネルギー量が多いといった課題があった²¹⁾。そういった背景の中で、低分子化合物に着目した強誘電体の開発がここ 20 年で急速に進展した。例えば、 BaTiO_3 に匹敵する分極値を示すクロコン酸結晶²²⁾や、鉛を含まない分子性ペロブスカイト強誘電体 $\text{Cs}(\text{Bi}_2\text{Sr}_{n-3})(\text{Ti}_{n-1}\text{Nb})\text{O}_{3n+1}$ が発見された²³⁾。

実用に供すには不十分ではあるものの、有機物からなる強誘電体は、無機物では達成困難な分極反転メカニズムに基づく強誘電体が生まれつつある。例えば芥川らは、非平面型の湾曲したボウル型共役分子であるトリチアスマネン誘導体 (hexa-alkoxy trithiasumanenes : C_nSS) を用いて、固体状態における C_nSS のボウル反転現象による双極子モーメントのスイッチングを利用した有機強誘電体の作製に成功した。 C_nSS は、外部電場を印加すると分子の表裏が反転する²⁴⁾。さらに、西原らは、30 個のタングステン、110 個の酸素、5 個のリンからなる籠状分子、Pleyssler 型ポリオキソメタレート $\text{K}_{12}[\text{Tb}^{3+}\text{C}_{12}\text{P}_5\text{W}_{30}\text{O}_{110}]$ ($[\text{Tb}^{3+}\text{C}_{12}\text{P}_5\text{W}_{30}]$) を報告した。この分子は内部に筒状の空洞を持ち、その中に 1 つのテルビウムイオン (Tb^{3+}) が格納され、空洞の中心からずれた 2 箇所の安定サイトのどちらか一方に存在している。室

温域で電場を印加すると、 Tb^{3+} が他方のサイトに移動し、分極反転起こる。そして、室温以上で強誘電体の性質である分極ヒステリシスや自発分極を示す。この Pleyssler 型ポリオキソメタレートは、単一分子であたかも強誘電体の特徴である分極ヒステリシス（メモリ効果）を示す材料として、世界で初めて実現された²⁵⁾。これらのような分極反転の動作機序を利用することで、無機物では達成しがたい高密度記憶素子や低環境負荷を可能とする強誘電材料に結び付く可能性がある。

1-7. クラウンエーテル誘導体を導入した結晶中における固相分子運動

結晶内で分子を動かすためには、分子運動空間の確保が必要である。我々は、固相内での分子回転を実現し、電気・磁気機能を開拓する設計指針として、クラウンエーテルを用いた「超分子アプローチ」を提唱している²⁶⁾。超分子アプローチを通して、イオン・分子に動的空間を確保することが可能である。超分子アプローチに基づく強誘電体の例として、中村・芥川らは超分子ローター構造に基づく分極反転が可能な結晶 $(m\text{-FAni}^+)(\text{DB}[18]\text{crown-6})[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ を報告している（ここで、 $m\text{-FAni} = m\text{-fluoroanilinium}^+$ 、 $\text{DB}[18]\text{crown-6} = \text{dibenzo}[18]\text{crown-6}$ 、 $\text{dmit}^{2-} = 2\text{-thioxo-1,3-dithiole-4,5-dithiolate}$ ）。この結晶では、 $m\text{-FAni}^+$ が C-N 結合を回転軸に phenyl 基が回転可能であり、C-F 基の向きが反転した 2 サイト間で flip-flop 運動を生じる。その結果、 $m\text{-F}$ 基に由来するダイポールが反転する。この運動が結晶内で協調的に生じるため、結晶は強誘電性を示す。クラウンエーテル誘導体として、かさ高い phenylene 基が 2 つ導入された $\text{DB}[18]\text{crown-6}$ を用いたため、phenylene 基間での分子間相互作用により、結晶内で $m\text{-FAni}$ が分子回転可能な空間が確保されている²⁷⁻²⁹⁾。

1-8. 直鎖型アルキルアンモニウムを用いた結晶内分子運動を示す系

結晶内でのカチオンの分子運動を利用することで、結晶内分子運動などの物性開拓が期待できる。一般に結晶内においてカチオンが動的にふるまうことは難しいが、アルキルアンモニウムを用いた場合、アルキルアンモニウムが動的にふるまい、強誘電性を示すことがある。例えば、単純な有機塩であるジイソプロピルアンモニウム塩化物は、大きな自発分極を

持ち、分子ベースの強誘電体の中で最も高い強誘電相転移温度を示す³⁰⁾。アルキルアンモニウムは結晶内で動的にふるまう有力なカチオンであるものの、アルキルアンモニウムが結晶内で動的にふるまう例は限られている。

結晶内においてアルキルアンモニウムの動的性質を引き出す手法として、クラウンエーテル誘導体との組み合わせたアプローチが報告されている。ハロゲン置換アンモニウムである 2-X-ethylammonium ($\text{XC}_2\text{-NH}_3^+$ ($\text{X} = \text{H}, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$)) と [18]crown-6(18C6) からなる超分子カチオンを導入した $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ 塩の結晶 ($\text{XC}_2\text{-NH}_3^+)(18\text{C6})[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ ($\text{X} = \text{H}, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) において、 $\text{XC}_2\text{-NH}_3^+$ が結晶内で分子運動を示す。特に、Br 基を導入した $\text{BrC}_2\text{-NH}_3^+$ は、結晶内で 4 サイトにディスオーダーするとともに、占有率が温度依存し、結晶内分子運動に基づき明確な誘電緩和を示す³¹⁾。このようなアルキルアンモニウムとクラウンエーテルの超分子化は、結晶内分子運動の実現に有用なアプローチである。

1-9. 超分子アプローチによる負の熱膨張特性

猛暑でレールが伸長して大きく曲がり、列車の運行に支障をきたすなどの例のように、熱膨張は日常生活を脅かす問題を引き起こすこともあるが、使用される材料のスケールがきわめて小さいマイクロ・ナノデバイスなどにおいても熱膨張の制御は重要である³²⁾。例えば、宇宙において、日差しと日陰の温度は、それぞれプラスとマイナスの 180°C であり、 360°C の温度差がある。こういった環境において、デバイスは機材間の熱膨張差により変形が生じ、この変形の結果、デバイスに深刻な動作不良を引き起こすことが懸念される。このような熱膨張差による問題を克服する手段として、熱膨張をほとんど示さないゼロ熱膨張 (Zero Thermal Expansion : ZTE) 材料が注目されている。たとえば、ランタン/バリウム/コバルトの酸化物 $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_{3-x}$ は、約 $300\text{-}400\text{ K}$ にかけてほとんど体積膨張を示さない、体積膨張をほぼ示さない材料である (Fig 1-3)³³⁾。熱膨張係数 (Coefficient of Linear Thermal Expansion : CLTE) がゼロ、あるいはほぼゼロの材料は、先に示した宇宙用途だけでなく、精密さが要求される半導体製造工程や精密計測等の用途においても、重要な役割を果たしている。しかし ZTE を示す材料の類例がかなり限られる。そこで、負の熱膨張 (negative

thermal expansion : NTE) を示す材料と PTE を示す材料を複合化し、ゼロ熱膨張を実現するアプローチも模索されている。ZTE だけでなく、NTE を示す材料開発も活発に行われている。

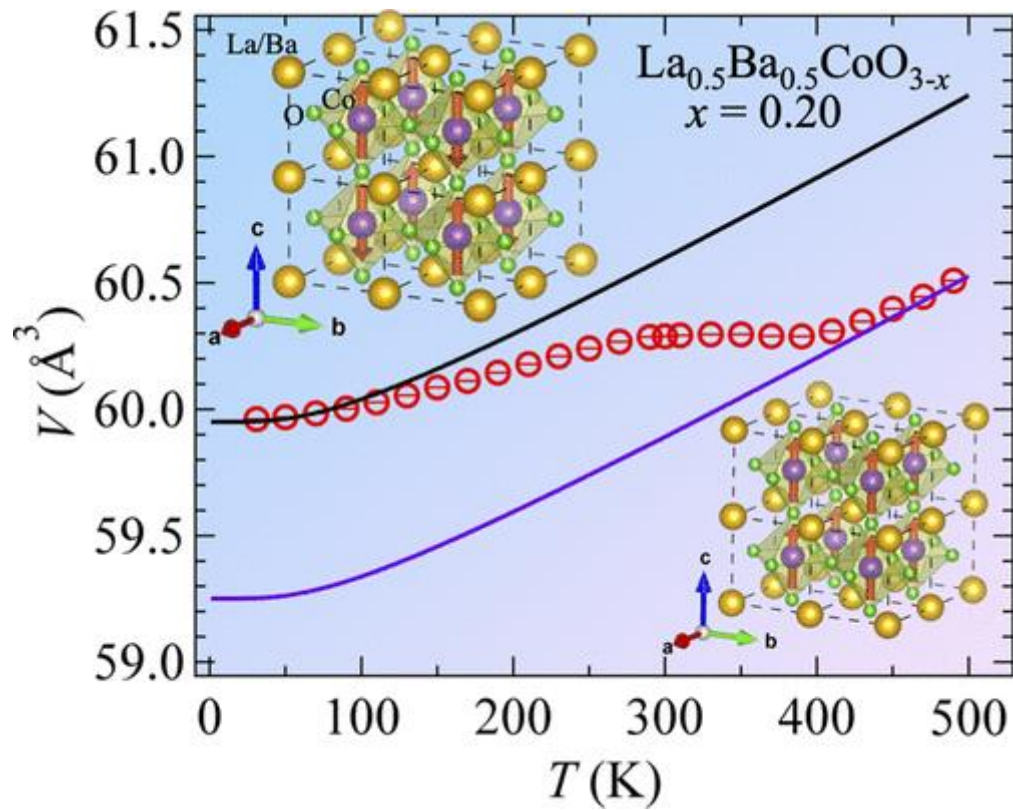


Fig. 1-3 ランタン/バリウム/コバルトの酸化物 $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_{3-x}$ の室温で等方性熱膨張特性。

1-10. 有機材料における負の熱膨張

高分子を含む有機物質の CLTE は通常、 $30\text{--}200\text{ M K}^{-1}$ であり、無機材料の $1\text{--}20\text{ M K}^{-1}$ に比べて 10-100 倍の差がある³²⁾。有機・無機材料がともに用いられるデバイスにおいて、熱膨張差が大きい材料を用いると、熱膨張差によって基材の剥離・断線等が生じることがある。そのため、有機材料の熱膨張を制御する技術の開拓は、デバイスの安定動作を担保する上で重要な問題である。特に近年、有機エレクトロニクスなどの観点からも有機材料は注目を集めている。有機エレクトロニクスに供される材料の中でも分子性結晶は、構造―物性相関を明瞭に示すことができる物質系である。しかし有機エレクトロニクスに供される分子結晶も熱膨張制御という観点から考えると、いまだ研究途上といわざるを得ない。それは、分子結晶の熱膨張には温度上昇に伴う熱振動や分子再配列といった多様な要因が関わるため、分子結晶の熱膨張を制御する系統的な手法は確立されていない³²⁾。分子結晶は van der Waals 相互作用のような比較的弱い相互作用によって規則的に集合した固体であるため、大きな熱膨張を示す材料は広く知られ始めている。一方で無機材料に匹敵する、特に $10\times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ 以下の低熱膨張を示す分子結晶の報告例が限られており、低熱膨張を実現する分子設計はほとんど見出されていない。

1-11. 超分子アプローチに基づく負の熱膨張の実現

我々の研究室では、超分子構造の変形と構造内の分子回転の結果として、それぞれ NTE とその増強を示す結晶性材料を開発するための代替アプローチを提案した³⁴⁾。Dibenzo[24]crown-8 (DB[24]crown-8) を用いた動的分子系を調製するために、ヘテロ芳香族カチオンとしてモノプロトン化ピリダジニウム (pdazH^+) を選択し、 $(\text{pdazH}^+)_2(\text{DB}[24]\text{crown-8})_3[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ を合成し、 pdazH^+ の回転のための空間を提供するために、超分子変形が b 軸に沿って NTE を誘起し、その結果、NTE が増強された (Fig 1-4)。

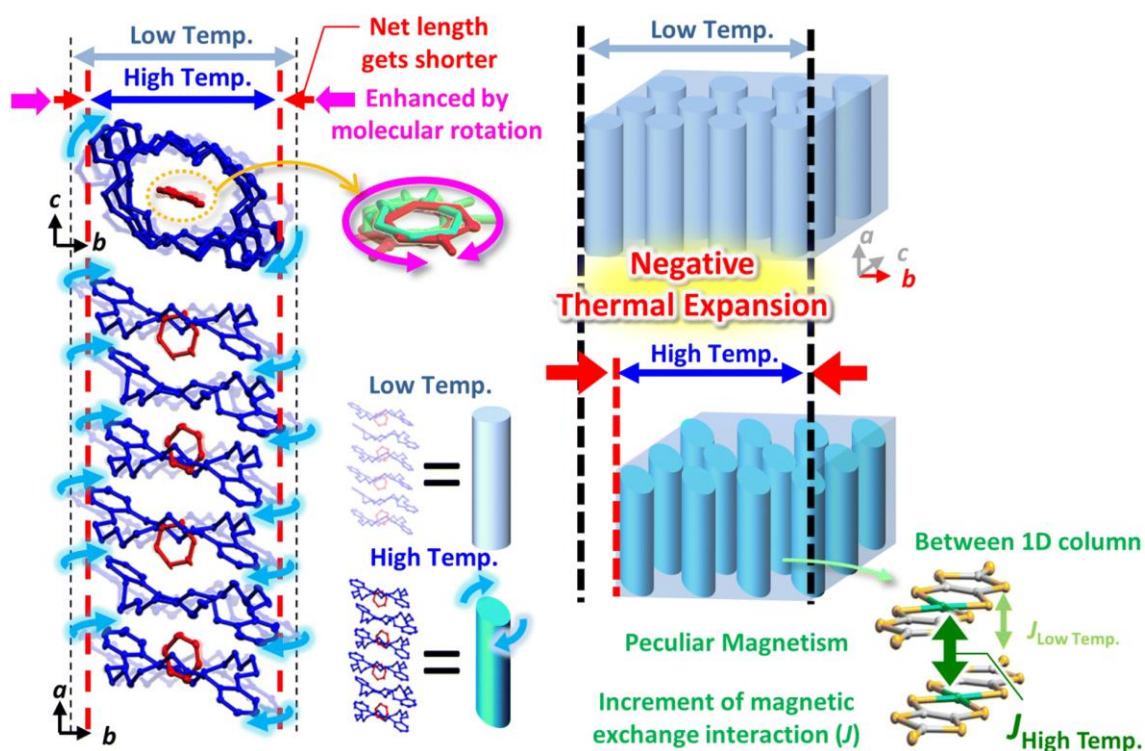


Fig. 1-4 ヘテロ芳香族カチオンによる面内回転によって誘起される超分子柱状構造の回転による負の熱膨張 (NTE) を示す模式図。特異な磁性は、NTE によって引き起こされる $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ アニオンの再配列から生じる。

1-12. 本研究の分子設計

溶媒分子がゲスト分子として包接される系において、分子運動可能な空間の構築には、ゲスト分子の脱離が生じても単結晶性を維持するような分子設計が重要である。例えば、ゲスト分子が脱離してもその空間を補うような分子運動をするシステムを構築することができれば、見かけ上の体積を損なわず単結晶性を維持できる可能性がある³⁵⁾。超分子カチオンを含む溶媒和結晶では、ゲスト分子リリースが誘起するコンフォメーション変化が超分子結晶でも生じる可能性がある。本研究では、ゲスト分子が脱離しても単結晶性を維持することができる分子性結晶作製のために以下の2つの方向からアプローチを行った。

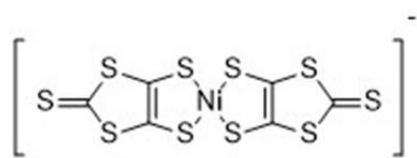
- 1) 先行研究において結晶内分子運動を示す系において有効であった、直鎖型アルキルアンモニウムから発展させ、分岐鎖型のアルキルアンモニウムである Isobutylammonium(iBA^+)とクラウンエーテルである Dibenzo[18]crown-6(DB18C6)を組み合わせた超分子カチオンを $[Ni(dmit)_2]$ に導入した。直鎖型に比べ分岐鎖型のアルキルアンモニウムはその分子の占める体積が大きいため、ゲスト分子を導入する空間を作るのに効果的であると考えた。また、運動による分極反転が強誘電性を誘起する可能性も考慮した。
- 2) iBA^+ に OH 基を導入したカチオンと、コンフォメーション変化期待できるクラウンエーテルからなる超分子カチオンからなる結晶を作製した。OH 基は、隣接分子間と水素結合のような比較的強い相互作用をするため、溶媒の脱離後も隣接分子間と強く相互作用し、単結晶性を維持させることに有効であると考えた。

1-13. 各章の概論

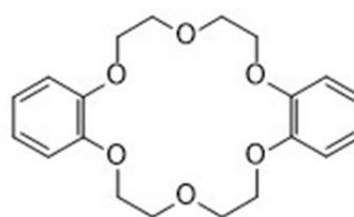
第 1 章では、序論と本研究の目的と背景を論じた。第 2 章では、実験方法をその詳細について論じた。第 3 章では、 $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ 塩に DB18C6 と iBA^+ からなる超分子カチオンを導入した結晶 $\mathbf{1} \cdot 0.4\text{CH}_3\text{CN}$ 、の構造の詳細と誘電性、磁性の評価を行った。結晶 $\mathbf{1} \cdot 0.4\text{CH}_3\text{CN}$ は、約 40 % の占有率で存在し、残りの 60% がアセトニトリルを含まない空隙であったにもかかわらず、単結晶性を維持した。これは、結晶中の空隙に隣接する iBA^+ の動的挙動によるものである。空隙は結晶中でスイスチーズのようにランダムに配置されている。スイスチーズのような空隙における iBA^+ の分子運動に由来する分極は、リラクサー的な誘電異常を示した。第 4 章では、 OH-mpa^+ と DB18C6 からなる超分子カチオンを導入した $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ 塩 $\mathbf{1} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ について溶媒和、脱溶媒における構造、熱的特性、誘電性と磁性について評価した。特に、溶媒和結晶では、分子性結晶としては比較的大きな負の熱膨張特性 (NTE) を示した。また、以下に本研究で用いた物質とその構造式を示した。

Table 1-1. 本研究で検討を行った化合物の一覧

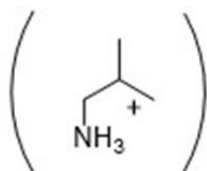
結晶番号	温度範囲	結晶組成
1 •0.4CH ₃ CN	200-293 K	(iBA ⁺)(DB18C6)[Ni(dmit) ₂] ⁻ •0.4CH ₃ CN
2 •CH ₃ CN	93-373 K	(OH-mpa ⁺)(DB18C6)[Ni(dmit) ₂] ⁻ •CH ₃ CN
2 _{HTP}	213-373 K	(OH-mpa ⁺)(DB18C6)[Ni(dmit) ₂] ⁻
2 _{LTP}	93-193 K	(OH-mpa ⁺)(DB18C6)[Ni(dmit) ₂] ⁻



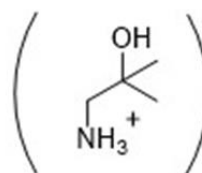
[Ni(dmit)₂]⁻



Dibenzo[18]crown6
(DB18C6)



Isobutylammonium
(iBA⁺)



2-hydroxy-2-propylammonium
(OH-mpa⁺)

Fig .1-5 本研究で使用した分子の構造式

1-14. Reference

- 1) Z. Liu, *et al.* *Chem. Commun.* **54**, 5164 (2018).
- 2) T. Akutagawa, *et al.*, *Nat. Mater.*, 2009, 8, 342–347
- 3) D. Miyajima, *et al.*, *Science*, 2012, 336, 209–213
- 4) S. Furukawa, *et al.*, *Nat. Commun.*, 2021, 12, 768
- 5) P. S. Hariharan *et al.* *Dyes and Pigments*, 174 (2020) 108067. 2020, 142, 6236–6243
- 6) Y. Yakiyama, *et al.*, *Chemical Communications*, 2020, 56, 9687.
- 7) M. Mastalerz, *et al.*, *Chemistry – A European Journal*, 2012, 18, 10082.
- 8) H. Yamagishi, *et al.*, *Science* 2018, 361, 1242.
- 9) S. J. Dalgarno, P. K. *et al.*, *Chem. Soc. Rev.* 2007, 36, 236.
- 10) L. Jin, K. M. Nairn, *J. Am. Chem. Soc.* 2012, 134, 23, 9688–9697
- 11) C. Serre, *et al.*, *Chem. Soc.*, 2002, 124, 13519–13526
- 12) C. Serre, *et al.*, *Science*, 2007, 315, 1828–1831
- 13) G. J. Halder, *et al.*, *Science*, 2002, 298, 1762–1765
- 14) N. Koumura, *et al.*, *Nature volume*, 401, 152–155(1999)
- 15) Gilbert C. *et al.*, *Environmental Health Perspectives* 112 .17. 2004
- 16) M. Shandalova and Paul C. McIntyre, *J. Appl. Phys.* 106, 084322 (2009)
- 17) Xin Chen, Xu Han, and Qun-Dong Shen *Adv. Electron. Mater.* 2017, 3, 1600460
- 18) Juno C. Siu, Gregory S. Sauer, Ambarneil Saha, Reed L. Macey, Niankai Fu, Timothee
- 19) Yasuaki HAMADA, Takeshi KIJIMA, Tetsuya SHIMODA, 表面技術, Vol. 55, No 12, 2004.
- 20) Y. K. Takahashi, T. Koyama, M. Ohnuma, T. Ohkubo, and K. Hono *Journal of Applied Physics* 95, 2690 (2004)
- 21) Xin Chen, Xu Han, and Qun-Dong Shen *Adv. Electron. Mater.* 2017, 3, 1600460
- 22) Wan-Ying Zhang, Yuan-Yuan Tang, Peng-Fei Li, Ping-Ping Shi, Wei-Qiang Liao, Da-Wei Fu, Heng-Yun Ye, Yi Zhang, and Ren-Gen Xiong. *J. Am. Chem. Soc.* 2017, 139, 31, 10897–10902.
- 23) S. Morita, *et al.*: *J. Am. Chem. Soc.* 2024, 146, 36, 25221–25231
- 24) S. Furukawa, *et al.*, *Nature Commun.*, 12, 768-1-9 (2021).
- 25) M. Ohkuma, *et al.*, *Phys. Lett.*, 117, 232403, 2020
- 26) Yun-Fang Zhang, *et al.*, *Chem. Eur. J.* 2022, 28, e
- 27) T. Nakamura, *et al.*, *Nature* 1998, 394, 159-162.
- 28) T. Akutagawa, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 4397-4402.
- 29) T. Akutagawa, T. Nakamura *et al.*, *Nat. Mater.* 2009, 8, 342-347
- 30) D. W. Fu, *et al.* *Adv. Mater.* 2011, 23, 5658–5662
- 31) T. Nakamura *et al.*, *CrystEngComm*, 23, 2756. (2021)
- 32) N. Saba, *et al.*: *J. Ind. Eng. Chem.* 67, 1 (2018).
- 33) T. Kamiyama *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.* **2020**, 11, 6785.

- 34) K. Takahashi, *et al*, *Journal of Materials Chemistry C*, 2023, 11, 1891-1898.
- 35) J. E. Clements, *et al*, *Inorganic Chemistry* .57, 14930. (2018)

第 2 章

実験方法

2-1. 結晶合成

購入した試薬はすべてそのまま使用した。(TBA⁺)[Ni(dmit)₂]⁻ (TBA⁺=tetra-*n*-butylammonium⁺)の前駆体は、文献に報告されている手順で調製した¹⁾。

2-1-1. 結晶 **1**•0.4CH₃CN の合成

結晶 **1**•0.4CH₃CN はサンプル管を用いた蒸発法で合成した。Table 2-1 に使用した物質の分量を示した。サンプル管を2つ用意し、一方にアセトニトリル 20 mL に溶かした[Ni(dmit)₂]溶液を、もう一方にメタノール 2 ml で isobutylamine hydrochloride を溶かした溶液とアセトニトリルで溶かした DB18C6 からなる溶液を混ぜ合わせた超分子カチオン溶液を用意した。超分子カチオン溶液を[Ni(dmit)₂]溶液の入ったサンプル管に壁面を伝わせてゆっくりと加えた。サンプル管上部に穴を開けたアルミ箔で蓋をして室温大気下に静置し、できた混合液を少しずつ蒸発させたところ約 7-14 日で黒色の単結晶が得られた。

Table 2-1 結晶作成に用いた原料と溶媒

結晶	Isobutylamine hydrochloride / mmol	DB18C6 / mmol	TBA[Ni(dmit) ₂] / mmol
1 •0.4CH ₃ CN	0.576	0.97	0.0567

元素分析

Calcd : C₃₂H₃₉N₂NiO₆S₁₀、C : 41.46 %、H : 4.24 %、N : 3.02 %、Found : C : 40.73 %、H : 4.11 %、N : 1.65 %

2-1-2. 1•0.5THF、1•0.5AcOEt の合成

1•0.5THF、1•0.5AcOEt はサンプル管を用いた蒸発法で合成した。A-2-1.に使用した物質の分量を示した。サンプル管を2つ用意し、一方にテトラヒドロフランまたは酢酸エチルの各溶媒 10 mL に溶かした[Ni(dmit)₂]⁻ 溶液を、もう一方にメタノール 1 ml で iBA⁺を溶かした溶液とテトラヒドロフランまたは酢酸エチルで溶かした DB18C6 からなる溶液を混ぜ合わせた超分子カチオン溶液を用意した。超分子カチオン溶液を[Ni(dmit)₂]⁻溶液の入ったサンプル管に壁面を伝わせてゆっくりと加えた。サンプル管上部に穴を開けたアルミ箔で蓋をして室温大気下に静置し、できた混合液を少しずつ蒸発させたところ約 7 日で黒色の単結晶が得られた。1•0.5CH₃CN は 1•0.4CH₃CN と同じ作成方法で得られた。

Table 2-2 結晶作成に用いた原料と溶媒

結晶	Isobutylamine hydrochloride	DB18C6 / mmol	TBA[Ni(dmit) ₂] / mmol
	/ mmol		
1•0.5THF	0.288	0.49	0.0288
1•0.5AcOEt	0.288	0.49	0.0288

2-1-3. 結晶 $2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ の合成

2-hydroxy-2-methylpropane-1-ammonium (OH-mpa^+)は市販品の 1-amino-2-methyl-2-propanol を 37%塩酸を用いて塩化物塩にした。結晶 $2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ はサンプル管を用いた蒸発法で合成した。Table 2-2 に使用した物質の分量を示した。サンプル管を 2 つ用意し、一方にアセトニトリル 20 mL に溶かした $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ 溶液を、もう一方にメタノール 2 mL で OH-mpa^+ を溶かした溶液とアセトニトリルで溶かした DB18C6 からなる溶液を混ぜ合わせた超分子カチオン溶液を用意した。超分子カチオン溶液を $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ 溶液の入ったサンプル管に壁面を伝わらせてゆっくりと加えた。サンプル管上部に穴を空けたアルミ箔で蓋をして室温大気下に静置し、できた混合液を少しずつ蒸発させたところ約 7-14 日で黒色の単結晶が得られた。

Table 2-3 結晶作成に用いた原料と溶媒

結晶	1-amino-2-methyl- 2-propanol / mmol	DB18C6 / mmol	TBA $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ / mmol
$2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$	0.576	0.97	0.0567

元素分析

Calcd : $\text{C}_{32}\text{H}_{39}\text{N}_2\text{O}_7\text{NiS}_{10}$ 、C : 40.76 %、H : 4.17 %、N : 2.97 %、Found : C : 40.69 %、H : 4.08 %、N : 2.42 %

2-2. 結晶構造の決定

結晶 $1 \cdot 0.4\text{CH}_3\text{CN}$ の単結晶 X 線構造解析は、Rigaku XtaLAB Synergy-S または Rigaku XtaLAB P200 使用し、X 線源としてグラファイトのモノクロメーターで単色化された Mo-K α 線($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$)あるいは Cu-K α 線($\lambda = 1.54187 \text{ \AA}$)を用いて回折データを集めた。単結晶は MicroMountsTM チップ (MiTeGen) に Paratone 8277 (Hampton Research) を用いてマウントした。反射データについては、結晶にマルチスキャン吸収補正を適用した。測定は、93-373 K の温度範囲で 20 K ごとに行った。 $2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ の測定は同一の結晶を 93-373 K で測定し、脱溶媒結晶 **2** が得られた。データ収集は、CrysAlisPRO インターフェース (Oxford Diffraction、Agilent Technologies UK Ltd) を使用して実行および処理した。初期構造は SHELXT²⁾ を使用して最適化し、構造精密化は OLEX2 ソフトウェアを用いて行われた³⁾。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。

2-3. 磁化率測定

多結晶試料 $1 \cdot 0.4\text{CH}_3\text{CN}$ の磁化率の温度依存性を 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 (アルミ箔) の常磁性成分を同一条件下で測定し、試料ホルダーの帯磁率をグラム帯磁率から差し引いたものを常磁性寄与率とした。試料中の反磁性成分の寄与は、パスカル定数 $-5.124 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ⁴⁾ に基づいて差し引いた。すべての温度依存性測定に 1 T の磁場を印加し、300 K から 1.8 K まで冷却する過程で磁化を測定した。結晶 $1 \cdot 0.4\text{CH}_3\text{CN}$ のモル磁化率の計算には、分子量 902.3 g mol^{-1} ($[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ 1 分子のモル磁化率) を用いた。

2-4. 熱重量分析

熱重量-示差熱分析 (TG-DTA) は、Rigaku Thermo Plus TG8120 を用いた。Al₂O₃ のリファレンスと測定サンプルを Al 製のパンに詰め込み、窒素雰囲気下の昇温速度 10K/min で行った。

2-5. 誘電率測定

擬似 4 端子法による交流インピーダンス法により誘電率の温度—周波数依存性を測定した。結晶を粉末状にした後に加圧形成によって作成したペレットを用いた。単結晶試料の場合は結晶軸を単結晶 X 線構造解析の予備測定から見積もり、結晶内における分子運動を調べるために分極の反転方向と対応する軸方向と垂直に電極を作成した。ペレット、または単結晶サンプルに金ペースト、または銀ペーストを塗布し電極を作成した後、金線を導線として電極と接続した。温度および周波数に依存する誘電率は、インピーダンスアナライザー 4294A (Agilent) を用い、擬似 4 端子法を用いて、周波数範囲 10²-10⁵ Hz で測定した。温度は、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。

2-6. 元素分析

元素分析は北海道大学創成研究機構グローバルファシリティセンター機器分析受託部門に委託し、CE440, Exeter Analytical, Inc.を用いて測定された。

2-7. トランスファー積分計算

拡張ヒュッケル法を用いた強束縛近似により、[Ni(dmit)₂]⁻の LUMO 間における重なり積分を計算した⁵⁾。トランスファー積分の値は、 $t = -10$ S の近似式を用いて見積もった。スレーター型の原子軌道のための半経験的パラメータは、文献から得た⁶⁻⁸⁾。

2-8. Reference

- 1) G. Steimecke, H.-J. Sieler, R. Kirmse, E. Hoyer, *Phosphorous and Sulfur and the Related Elements* **1979**, 7, 49.
- 2) G. M. Sheldrick, *Acta Crystallographica Section A Foundations and Advances* **2015**, 71, 3.
- 3) O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *Journal of Applied Crystallography* **2009**, 42, 339.
- 4) G. A. Bain, J. F. Berry, *Journal of Chemical Education* **2008**, 85, 532.
- 5) T. Mori, A. Kobayashi, Y. Sasaki, H. Kobayashi, G. Saito, H. Inokuchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1984**, 57, 627-633.
- 6) T. A. Albright, P. Hoffmann, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 7546-7557.
- 7) K. A. Jorgensen, R. A. Wheeler, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 3240-3246.
- 8) D. A. Keszler, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 118-124.

第 3 章

Isobutylammonium (iBA^+)と DB[18]crown-6(DB18C6)からなる超分子カチオンを導入した
[Ni(dmit)₂]塩の構造と物性

3-1. 緒言

結晶内でのカチオンの分子運動を利用することで、強誘電性などの物性開拓が期待できる。我々の研究グループでは、ハロゲン置換エチルアンモニウムと[18]crown-6 (18C6) からなる超分子カチオンを導入した[Ni(dmit)₂]塩の結晶で、ハロゲン置換エチルアンモニウムが結晶内で分子運動を示すことを報告した¹⁾。特に、ブロモ基を導入した 2-ブロモエチルアンモニウムは、結晶内で 4 サイトにディスオーダーするとともに、占有率が温度依存し、結晶内分子運動に基づき明確な誘電緩和を示す。このようなアルキルアンモニウムとクラウンエーテルの超分子化は、結晶内分子運動の実現に有用なアプローチである。さらに当研究グループでは、[Ni(dmit)₂]塩に導入した *m*-fluoroanilinium (*m*-FAni⁺) と DB[18]crown-6(DB18C6) からなる超分子カチオンにおいて、*m*-FAni⁺ が flip-flop ローター型の運動に基づいて強誘電体を示すことを報告した²⁾。結晶内で、*m*-FAni⁺ は C-N 結合を軸として分子回転し、フッ素基の配向が反転する。この回転運動は外部電場によって制御可能であるとともに、その回転が協調的に起こるため、結晶は強誘電性を示す。そこで本研究では、アルキルアンモニウムとクラウンエーテルの複合化を通じた超分子アプローチを発展させ、[Ni(dmit)₂]塩に DB18C6 と分岐鎖アルキルアンモニウムである isobutylammonium (iBA⁺)からなる超分子カチオンを導入した結晶を合成し、物性の評価を行った。結果、iBA⁺、DB18C6、[Ni(dmit)₂]からなる結晶は、様々なゲスト分子（アセトニトリル(CH₃CN)、テトラヒドロフラン(THF)、酢酸エチル(AcOEt))を包接した。得られた結晶をそれぞれ、(iBA⁺)(DB18C6)[Ni(dmit)₂]⁻•0.4CH₃CN (**1**•0.4CH₃CN)、(iBA⁺)(DB18C6)[Ni(dmit)₂]⁻•0.5THF (**1**•0.5THF)、(iBA⁺)(DB18C6)[Ni(dmit)₂]⁻•0.5 (**1**•0.5AcOEt)、とする。特に **1**•0.4CH₃CN においては、アセトニトリルがゲスト分子として組成当たり 40 %包接されているが、一方の 60%がアセトニトリルを含まない空隙であったにもかかわらず、単結晶性を維持した。これは、結晶中の空隙に隣接する iBA⁺カチオンの動的挙動によるものである。空隙は結晶中でスイスチーズのようにランダムに配置されている。スイスチーズのような空隙における iBA⁺の分子運動に由来する分極は、リラクサー的な誘電異常を示した。この結晶は、分子運動が溶媒を含まない

欠陥サイトを空間的に占有し、単結晶性を保つ結晶として、分子運動による極性の変化が新たな誘電特性を開く可能性がある。また、結晶組成当たり 0.5 分子のアセトニトリルをゲスト分子として包接する $1 \cdot 0.4\text{CH}_3\text{CN}$ の多形結晶、 $1 \cdot 0.5\text{CH}_3\text{CN}$ は、 iBA^+ 、DB18C6 のフェニレン環、ゲスト分子のアセトニトリルに配向のディスオーダーがみられ、結晶内分子運動が協調的に生じていることに起因するリラクサー強誘電類似の応答が見られた。

Table 3-1. 結晶 $1 \cdot 0.4\text{CH}_3\text{CN}$ の異なる温度での結晶学的パラメータ

Crystal	$1 \cdot 0.4\text{CH}_3\text{CN}$		
Temperature / K	93	123	143
Chemical formula, Formula Weight	$\text{C}_{30.94} \text{H}_{37.42} \text{N}_{1.48} \text{Ni O}_6 \text{S}_{10}, 905.34$		
Crystal system, Space group	triclinic, $P\bar{1}$		
a , Å	8.50023(10)	8.52610(10)	8.54320(10)
b , Å	11.52811(17)	11.5342(2)	11.5362(3)
c , Å	20.4254(2)	20.4429(3)	20.4515(2)
α , deg	86.7756(10)	87.2730(10)	87.7800(10)
β , deg	88.5291(9)	88.7270(10)	88.9570(10)
γ , deg	86.8502(11)	86.757(2)	86.754(2)
V , Å ³	1994.82(4)	2004.51(5)	2010.62(6)
Z	2		
D_{calc} , g·cm ⁻³	1.508	1.499	1.445
μ , (Cu K_α) cm ⁻¹	5.964	5.920	5.878
$2\theta_{\text{max}}$, deg	145.146	144.89	145.078
Reflections measured	22461	28066	27515
Independent reflections	22461	28066	23749
Reflections used	22461	28066	23749
R_1^a	0.0830	0.0549	0.0578
$R_w(F^2)^a$	0.2411	0.1619	0.1696
GOF	1.147	1.111	1.145

Crystal	1•0.4CH ₃ CN		
Temperature / K	200	225	250
Chemical formula, Formula Weight	C _{30.80} H _{37.19} N _{1.40} Ni O ₆ S ₁₀ , 902.26		
Crystal system, space group	Monoclinic, <i>P2₁/m</i>		
<i>a</i> , Å	8.5981(7)	8.6152(2)	8.6462(3)
<i>b</i> , Å	20.4774(17)	20.5252(6)	20.5807(8)
<i>c</i> , Å	11.5423(8)	11.5562(3)	11.5555(4)
<i>α</i> , deg	90	90	90
<i>β</i> , deg	93.495(7)	93.698(2)	93.522(3)
<i>γ</i> , deg	90	90	90
<i>V</i> , Å ³	2028.4(3)	2039.21(9)	2052.36(13)
<i>Z</i>	2		
<i>D</i> _{calc} , g·cm ⁻³	1.477	1.469	1.459
<i>μ</i> , (Mo <i>K</i> _α) cm ⁻¹	1.034	1.029	1.022
2 <i>θ</i> _{max} , deg	58.094	59.594	62.324
Reflections measured	17853	23152	42521
Independent reflections	4279	4301	42521
Reflections used	4279	4301	42521
<i>R</i> ₁ ^a	0.0614	0.0460	0.0639
<i>R</i> _w (<i>F</i> ²) ^b	0.1710	0.1263	0.1926
GOF	1.126	1.169	1.119
CCDC No.	2392008	2392009	2392010

Crystal	1•0.4CH₃CN	
Temperature / K	275	293
Chemical formula, Formula Weight	C _{30.80} H _{37.19} N _{1.40} Ni O ₆ S ₁₀ , 902.26	
Crystal system, space group	<i>Monoclinic, P2₁/m</i>	
<i>a</i> , Å	8.6595(3)	8.6787(3)
<i>b</i> , Å	20.5863(7)	20.6346(6)
<i>c</i> , Å	11.5513(3)	11.5615(3)
<i>α</i> , deg	90	90
<i>β</i> , deg	93.707(3)	93.755(3)
<i>γ</i> , deg	90	90
<i>V</i> , Å ³	2054.91(11)	2066.01(11)
<i>Z</i>	2	
<i>D</i> _{calc} , g·cm ⁻³	1.458	1.449
<i>μ</i> , (Mo <i>K</i> _α) cm ⁻¹	1.021	1.015
2 <i>θ</i> _{max} , deg	58.366	56.23
Reflections measured	23363	37571
Independent reflections	4332	4352
Reflections used	4332	4352
<i>R</i> ₁ ^a	0.0474	0.0355
<i>R</i> _w (<i>F</i> ²) ^b	0.1285	0.0994
GOF	1.162	1.033
CCDC No.	2392011	2392012

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

3-2. 熱重量分析

Fig.3-1 に $1 \cdot 0.4\text{CH}_3\text{CN}$ の熱重量分析の結果を示す。室温から 350 K まで、重量減少が見られなかった。重量減少は 350 K 以上で生じ、430 K で 1.8 wt % に達した。この 1.8 wt % の重量減少は、 $1 \cdot 0.4\text{CH}_3\text{CN}$ の結晶組成あたり、およそ 0.4 分子のアセトニトリルの脱離 45% におおよそ対応する。

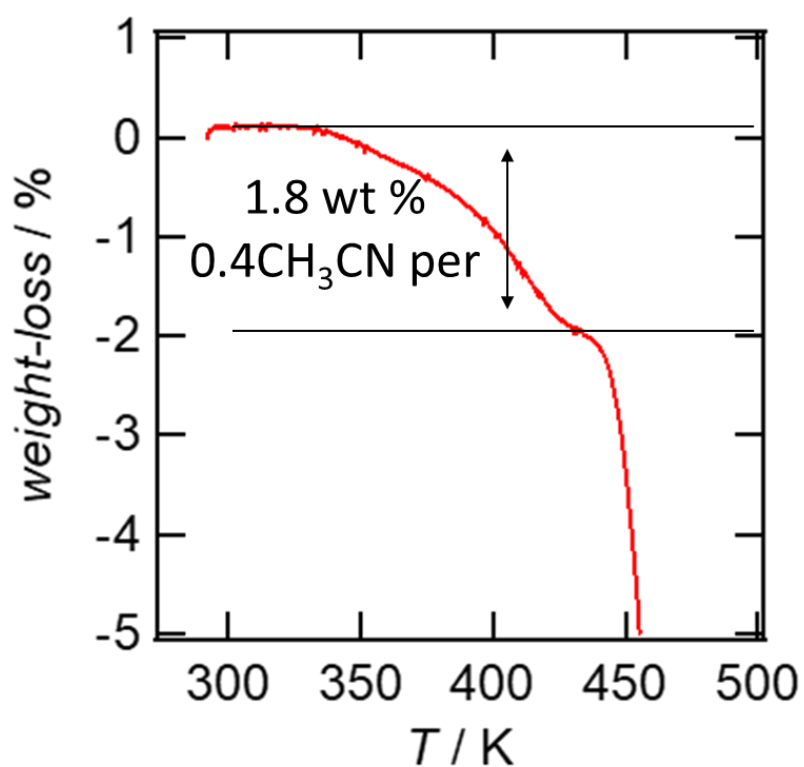


Fig. 3-1 $1 \cdot 0.4\text{CH}_3\text{CN}$ の室温から 500 K までの熱重量分析。

3-3. 温度 143 K 以下の $1 \cdot 0.4\text{CH}_3\text{CN}$ の結晶構造

晶系は *triclinic* で空間群は $P\bar{1}$ であった (Table 3-1)。DB18C6、 $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ 、アセトニトリルがそれぞれ 1、1、2、1 分子が結晶学的に独立であった。Fig.3-2 (a) に 143 K における結晶 $1 \cdot 0.4\text{CH}_3\text{CN}$ の $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ 構造を示す。 $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ は a 軸方向に沿って 1 次元 (1D) に配列していた。 $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ は隣接する他の $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ 、 ac 平面と平行な 2 次元平面上に配列しており、 ac 面と平行に 2 次元 (2D) レイヤーを形成している。 $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ が c 軸方向に沿って垂直にレイヤーを形成しており、その層の間に超分子カチオンが芳香環を合わせるようにして bc 平面と平行に並び結晶構造を形成していた (Fig.3-2 (b))。iBA⁺ は 2 サイトにディスオーダーしており、超分子カチオンのレイヤー内にアセトニトリルが取り込まれていた (Fig.3-2 (c))。

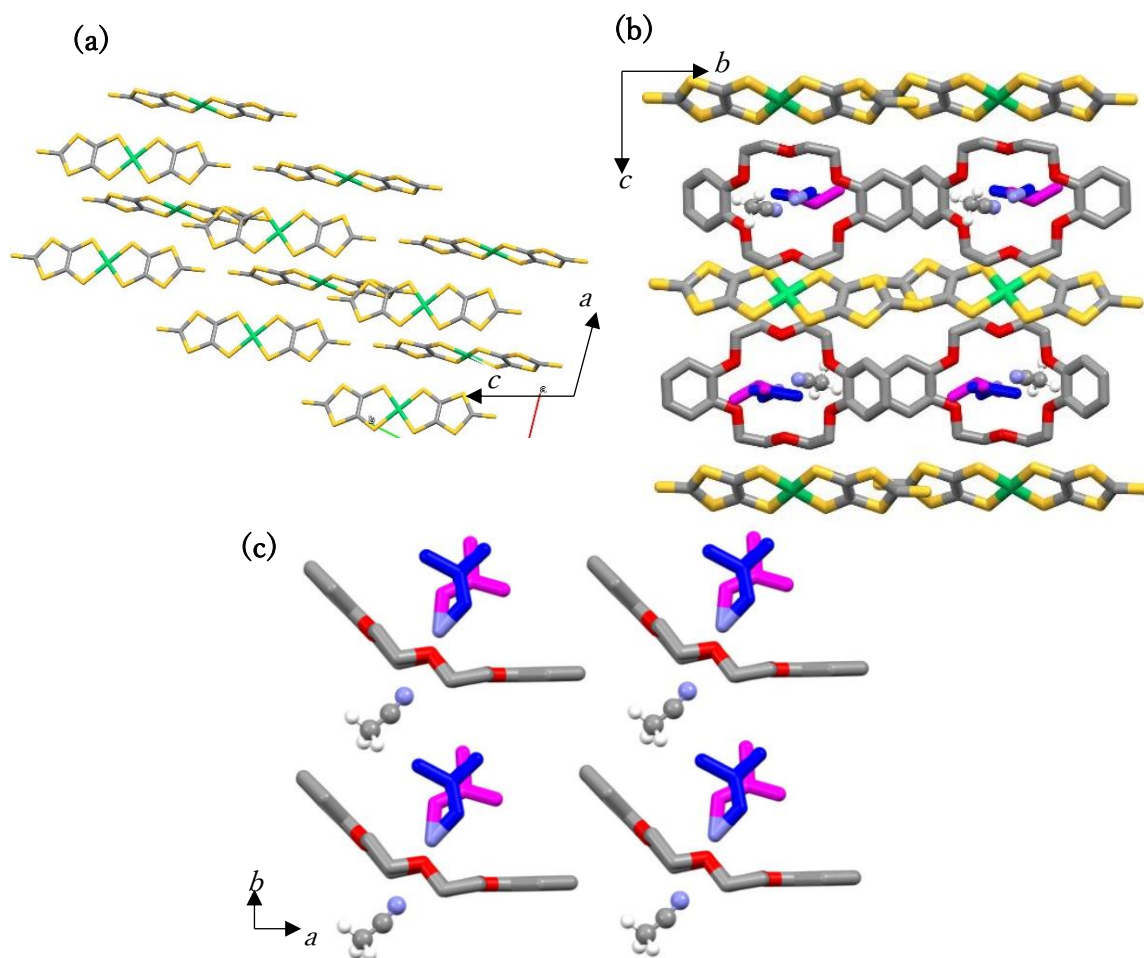
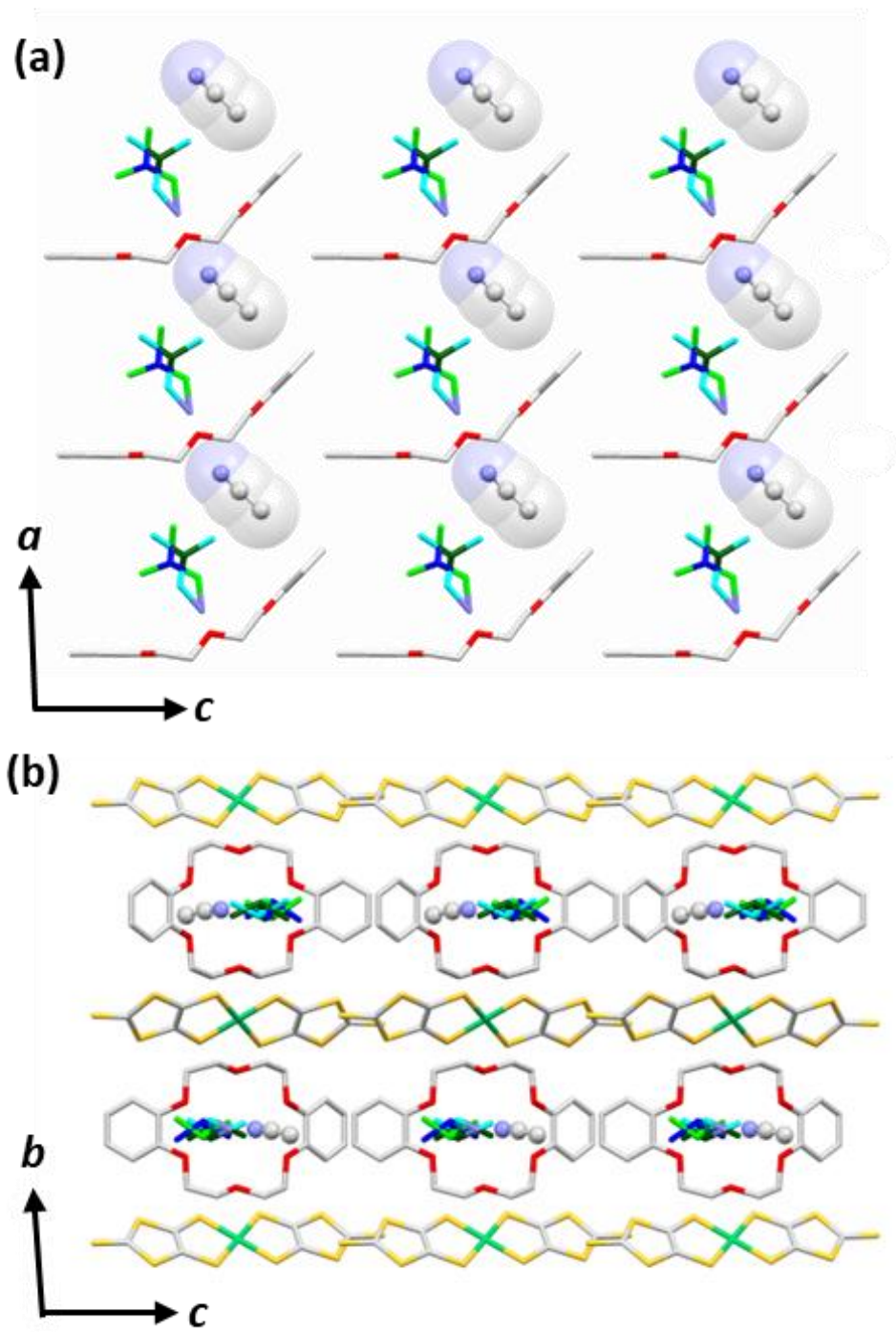


Fig.3-2 143 K における結晶 $1 \cdot 0.4\text{CH}_3\text{CN}$ の構造。溶媒のアセトニトリル分子以外水素原子は省略してある。(a) a 軸方向に 1D に配列する $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ の配列。(b) a 軸投影図。(c) DB18C6 と iBA^+ が 1 : 1 で形成する超分子カチオンの構造及び b 軸方向に伸長する超分子カチオンの配列。

3-4. 温度 200 K 以上の $1 \cdot 0.4\text{CH}_3\text{CN}$ の結晶構造

温度 200 K の単結晶構造解析において、 $1 \cdot 0.4\text{CH}_3\text{CN}$ に構造相転移が見られた。晶系と空間群はそれぞれ *monoclinic* で $P2_1/m$ であった (Table 3-1)。iBA⁺とアセトニトリル (占有率は約 0.4) がそれぞれ 1 分子ずつ、DB18C6 と[Ni(dmit)₂]⁻がそれぞれ 0.5 分子、結晶学的に独立であった。iBA⁺は 4 サイトにディスオーダーしており、iBA⁺と DB18C6 は N-H $\cdots$ O 水素結合を形成し、1:1 の比で超分子カチオンを形成した。超分子カチオンとアセトニトリルは、*a* 軸に沿って交互に積み重なり、一次元鎖状 (1D) に配列していた (Fig.3-3 (a))。1D 鎖は隣接する 1D 鎖と *c* 軸方向に平行に並び、*ac* 面に平行な面上に 2 次元 (2D) 層を形成していた (Fig.3-3 (b))。一方で、ファンデルワールス (vdW) 半径以下の超分子カチオン間の分子接触は見られなかった。[Ni(dmit)₂]⁻は隣接する他の[Ni(dmit)₂]⁻とサイド・バイ・サイドに隣接し (Fig.3-3 (c))、2 次元層を形成していた (硫黄原子間距離 3.380 (2) Å)。超分子カチオンとアセトニトリルからなる二次元層は、*b* 軸に沿って[Ni(dmit)₂]⁻からなる二次元層と交互に並んでいた (Fig.3-3 (b))。



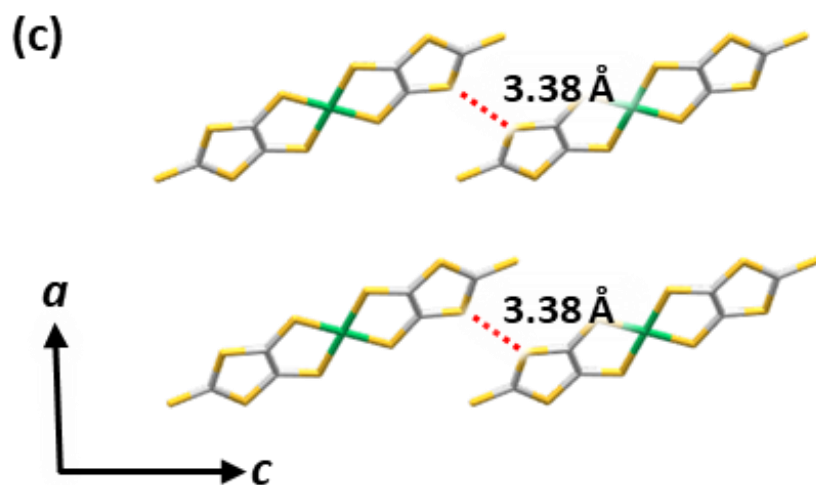


Fig .3-3 200 K における $1 \cdot 0.4\text{CH}_3\text{CN}$ のパッキング構造。 CH_3CN は ball and stick モデル、
 その他は Capped stick モデルで示している。 iBA^+ カチオンの異なる配色はディスオーダーサ
 イトを示している。それ以外の炭素、窒素、酸素、硫黄、ニッケル原子は、それぞれ灰色、
 水色、赤色、黄色、薄緑色で示している。水素原子はわかりやすくするために省略してある。
 (a) b 軸方向に見た超分子カチオン層。(b) a 軸方向に見たパッキング構造。(c) b 軸方向に見
 た $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ のサイド・バイ・サイド配列。

3-5. 結晶内の各分子のディスオーダー

200 K での結晶 $1 \cdot 0.4\text{CH}_3\text{CN}$ のディスオーダーサイトの構造を Fig.3-4 にまとめた。iBA⁺ は 4 サイトでディスオーダーしており、その内 2 つのサイトは結晶学的に独立である。iBA⁺ の占有率は 0.396 (9) と 0.104 (9) であり、それぞれを A サイト、B サイトとし、A サイトと B サイトに結晶学的に等価なサイトをそれぞれ A' サイト、B' サイトとして示した (Fig.3-4 (b))。また、アセトニトリル分子はミラー面を横切って存在しているため、結晶組成あたりのアセトニトリルの占有率は約 0.4 である (Fig.3-4 (c))。B サイト、または B' サイトの iBA⁺ と、アセトニトリルとの間の最近接炭素-炭素原子距離は 2.39(6) Å であり、B サイト、および B' サイトの iBA⁺ とアセトニトリルは、2 つの炭素原子の vdW 半径の和である 3.4 Å よりも約 1 Å 近かった。そのため、アセトニトリルと B サイト iBA⁺ の間の立体障害により、アセトニトリルと iBA⁺ の B および B' サイトは同時に存在できないことが分かる (Fig.3-4 (a))。よって、アセトニトリルに隣接する iBA⁺ は常に A サイト、または A' サイトであると考えられる。

結晶中では、アセトニトリルの占める占有率はおよそ 40 % であり、60 % は空隙であるため、アセトニトリルに隣接する iBA⁺ の A サイト、および A' サイトの占有率はどちらも約 0.2 である (Fig.3-4 (d))。一方、60 % の空隙に隣接する iBA⁺ は、B サイト、および B' サイトを取ることもできる (Fig.3-4. (d))。B サイトの占有率は 200 K で 0.106 (9) であり、空隙に隣接する A サイトの占有率は約 0.2 とみなすことができる。言い換えれば、アセトニトリルに隣接する iBA⁺ の 40 % は A サイトに存在し、空隙に隣接する 60 % は A サイトに存在すると言える (Fig.3-4 (d))。そして、残りの 20 % は B サイトに存在し、アセトニトリルの欠けた空隙を埋めていると考えられる。結晶性溶媒を含む分子性結晶は通常、結晶性溶媒が脱離する際に分子の再配列が起こるため、単結晶性を維持することが困難であるが、結晶 $1 \cdot 0.4\text{CH}_3\text{CN}$ では、溶媒を含まない欠陥サイトが 60 % 存在するにもかかわらず、iBA⁺ が 4 つのサイト間でディスオーダーして空間を埋めているため、単結晶性が維持されている。

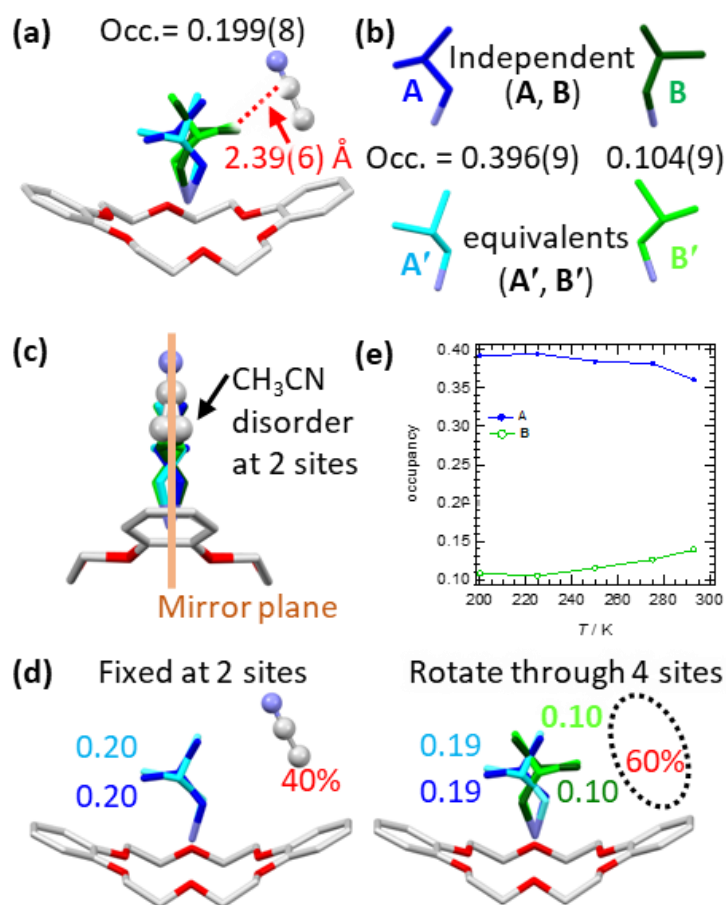


Fig. 3-4 200 K における $1 \cdot 0.4\text{CH}_3\text{CN}$ のディスオーダーサイト。結晶学的に独立した 2 つの iBA^+ を A および B とし、鏡面関係にある等価体をそれぞれ A' および B' とする。A と B のアルキル鎖は青と緑で、A' と B' のアルキル鎖は水色と薄緑で着色されている。アンモニウム部分は水色で着色されている。DB18C6 とアセトニトリルの炭素原子、酸素原子、窒素原子はそれぞれ灰色、赤色、水色で着色されている。(a) 超分子カチオンと最近接するアセトニトリルの構造。赤い点線は CH_3CN と iBA^+ の B サイト間の $\text{C} \cdots \text{C}$ 距離に対応する。(b) iBA^+ のディスオーダーとその占有率。(c) 超分子カチオンと、 c 軸に沿って見たアセトニトリル。アセトニトリルは、横切るミラー面により、2 サイトのディスオーダーを示した。(d) アセトニトリルを含むサイトと含まないサイトのディスオーダー構造。 iBA^+ の 40 % 近くが立体障害により A および A' サイトに固定されている (左側)。一方、 iBA^+ の 60 % は 4 つのサイトにディスオーダーしている (右側)。(e) iBA^+ の A サイトと B サイトの占有率の温度依存性。

3-6. 結晶内の空隙の大きさと分子運動

ディスオーダーした iBA^+ が占める分子体積を評価するため、 iBA^+ が A サイトのみに存在する場合、および iBA^+ がすべてのサイトでディスオーダーしている場合の空隙の大きさを比較した (Fig .3-5)。空隙は Mercury ソフトウェアを用い、プローブ半径 1.2 Å、グリッド間隔 0.1 Å の接触面モードで計算した。 iBA^+ が結晶の A サイトのみに存在する場合、空隙の大きさは結晶組成あたり 77.36 Å³ となり、単位胞の 7.6 % に相当した (Fig .3-5 (a))。一方、 iBA^+ が 4 つのサイトでディスオーダーしている場合では、結晶組成あたりの空隙の大きさは 38.89 Å³ で、単位胞の 3.8% に相当する (Fig.3-5 (b))。ディスオーダーした iBA^+ は約 40 Å³ の余分な空間を占め、空隙部位を安定化する上で重要な役割を果たしていると考えられる。結晶組成あたりの空隙が 40-140 Å³ 程度の分子性イオン結晶の例がいくつか報告されていることを考えると、**1**•0.4CH₃CN の結晶組成あたりの空隙 38.89 Å³ は妥当な範囲内である³⁻⁴⁾。

また、 iBA^+ の分子運動を評価するため、**1**•0.4CH₃CN の単結晶 X 線構造解析を 200-293 K で 25 K ごとに行った。A サイトと B サイトの占有率の温度依存性の結果を Fig 3-5. (c) に示した。アセトニトリルの占有率は温度にほとんど依存せず、293 K までの温度範囲では、X 線回折測定的时间スケールでの、結晶からのアセトニトリルの脱離は無視できるほど小さいと言える。A サイトと B サイトの 占有率は 225 K 以下ではほぼ一定であったが、B サイトの占有率は 225 K 以上で徐々に増加し、293 K で 0.139 (5) に達した。225 K 以上の温度上昇に伴う占有率の変化は、少なくとも 225 K 以上では iBA^+ が運動していることを示唆している。

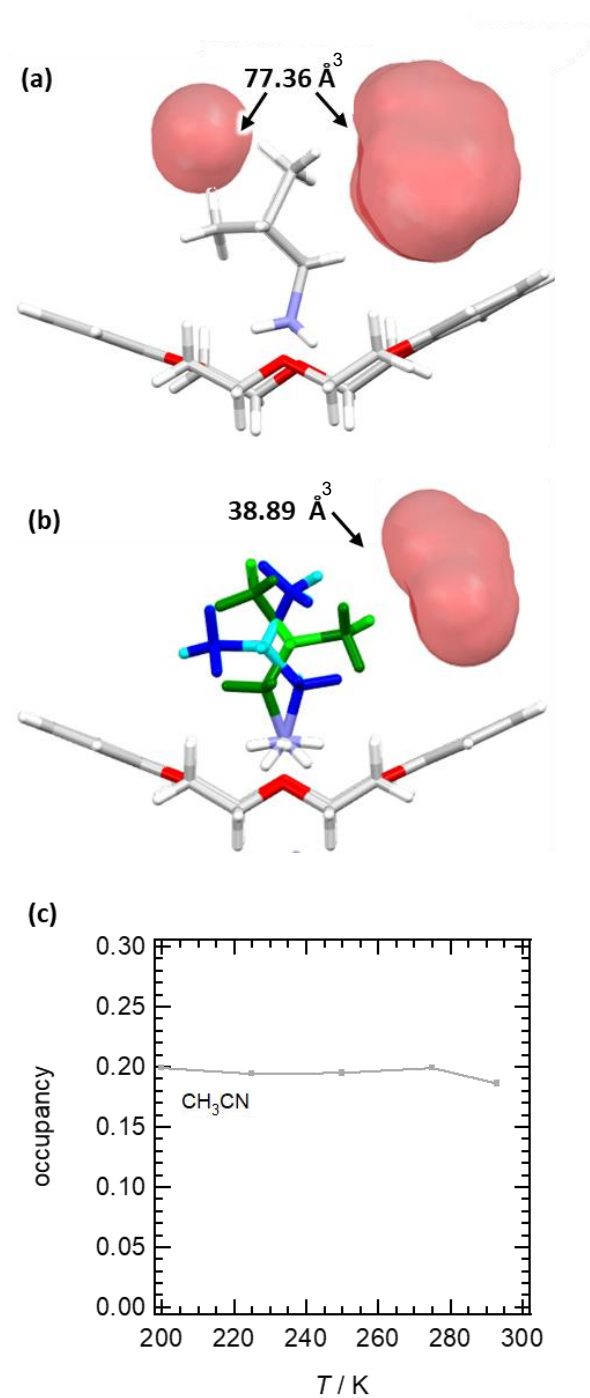


Fig. 3-5 **1**•0.4CH₃CN のアセトニトリルを除去したモデルの空隙の体積。(a) iBA⁺が A サイトのみに存在する場合の空隙の大きさ。(b) iBA⁺がすべてのサイトでディスオーダーしている場合の空隙の大きさ。(c) 結晶 **1**•0.4CH₃CN におけるアセトニトリルの占有率の温度依存性。

3-7. $1 \cdot 0.4\text{CH}_3\text{CN}$ の複素誘電率の温度-周波数依存性

単結晶構造解析にて、結晶 $1 \cdot 0.4\text{CH}_3\text{CN}$ と同定したサンプルを 10 mg 程度用意し、粉末状にした後に加圧形成ペレットを作製し、 $1 \cdot 0.4\text{CH}_3\text{CN}$ の誘電率の温度-周波数依存性測定を行った (Fig. 3-6)。複素誘電率の実数部 (ϵ_1) は、 $i\text{BA}^+$ の占有率の温度依存性に対応する 230 K 付近から急激に増加した。この結果は、結晶中の分子がこの温度以上で運動していることを示している。 ϵ_1 は 270 K 付近にピークがあり、これらのピークは、結晶内のナノメートルサイズの分極ドメインに由来するリラクサー誘電挙動を強く示唆しており、ドメイン内の $i\text{BA}^+$ が協調的に動くことによるナノサイズの分極ドメインの形成を示唆する結果となった。

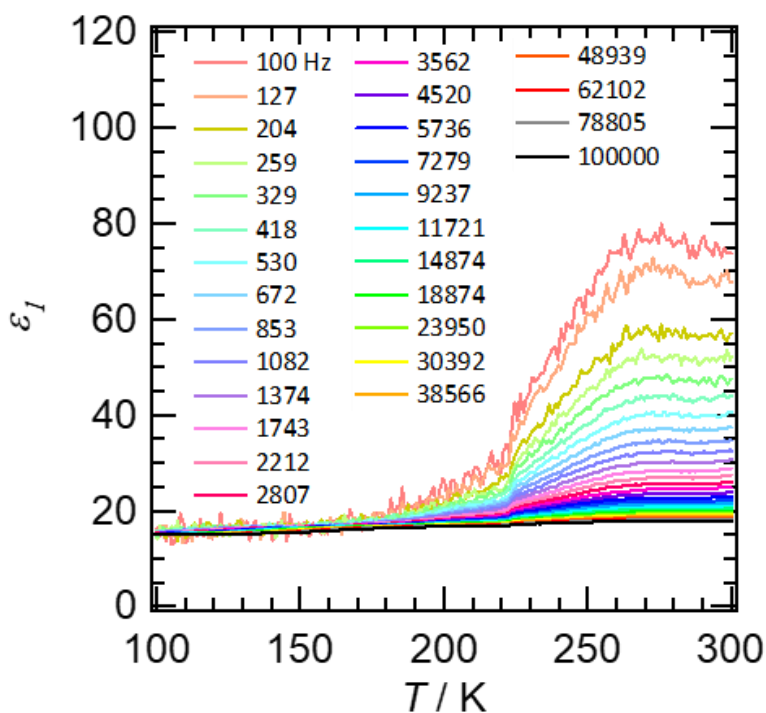


Fig. 3-6 結晶 $1 \cdot 0.4\text{CH}_3\text{CN}$ のペレット状試料の複素誘電率実部の温度-周波数依存。

3-8. $1 \cdot 0.4\text{CH}_3\text{CN}$ の磁化率の温度依存性

$1 \cdot 0.4\text{CH}_3\text{CN}$ の 1 T の静磁場下でのモル磁化率 (χ_m) の温度依存性を 1.8 K から 300 K の範囲で測定した (Fig. 3-7)。低温では温度の低下に伴って $\chi_m T$ の値が減少していることから、 $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ 間の反強磁性的相互作用が示唆される。実際、 $\chi_m T$ の温度依存性は Curie-Weiss 則に従い、キュリー定数は $0.392(1) \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ 、ワイス温度は $-4.96(9) \text{ K}$ であった。

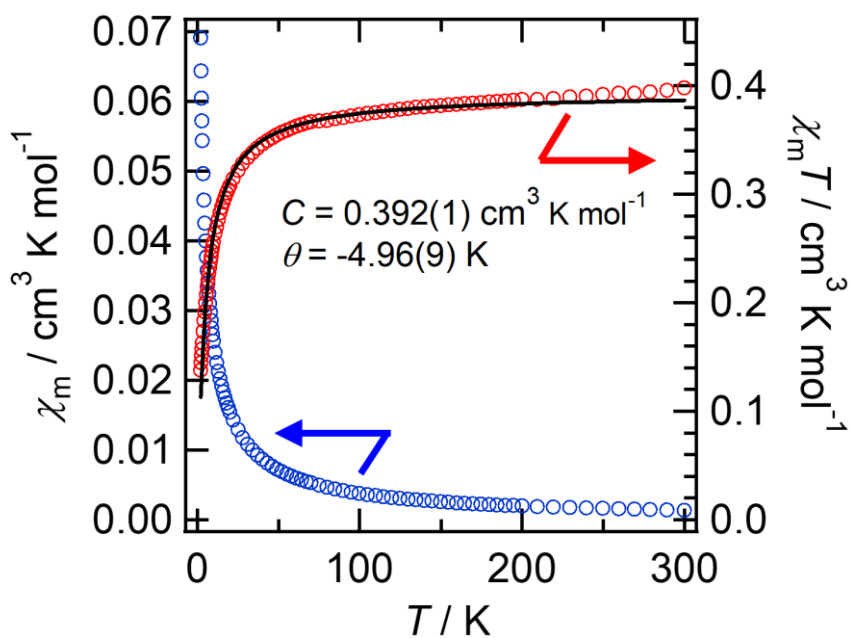


Fig. 3-7 $1 \cdot 0.4\text{CH}_3\text{CN}$ のモル磁化率の温度依存性。青丸と赤丸と黒線は、実験値 χ_m と $\chi_m T$ と本文で述べたフィッティングプロットに対応する。 C と θ はそれぞれキュリー定数とワイス温度である。

3-9. 結晶 **1**•0.5THF、**1**•0.5AcOEt の結晶学的パラメータ

Table 3-2. 結晶 **1**•0.5THF、**1**•0.5AcOEt の結晶学的パラメータ

Crystal	1 •0.5THF
Temperature / K	293
Crystal Dimensions /mm ³	0.099×0.202×0.766
Chemical formula	C ₆₄ H ₇₇ N ₂ Ni ₂ O ₁₃ S ₂₀
Formula weight	1840.89
Crystal system	<i>orthorhombic</i>
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> , Å	16.7394(4)
<i>b</i> , Å	24.0435(5)
<i>c</i> , Å	20.7343(4)
α , deg	89.9249(17)
β , deg	89.9699(18)
γ , deg	90.054(2)
<i>V</i> , Å ³	8200.9(3)
<i>Z</i>	2
<i>D</i> _{calc} , g·cm ⁻³	1.465
μ , (Cu <i>K</i> α) cm ⁻¹	1.008
2 θ _{max} , deg	52.744
Reflections measured	147712
Independent reflections	17071
Reflections used	17071
<i>R</i> ₁ ^a	0.0903
<i>R</i> _w (<i>F</i> ²) ^a	0.2534
GOF	1.093

Crystal	1•0.5AcOEt		
Temperature / K	93	113	133
Crystal Dimensions /mm ³	0.153×0.346×0.728	0.153×0.346×0.728	0.153×0.346×0.728
Chemical formula	C ₆₄ H _{79.49} N ₂ Ni ₂ O ₁₄ S ₂₀	C ₆₄ H _{79.49} N ₂ Ni ₂ O ₁₄ S ₂₀	C ₆₄ H _{79.49} N ₂ Ni ₂ O ₁₄ S ₂₀
Formula weight	1859.41	1859.41	1859.39
Crystal system	<i>monoclinic</i>		
Space group	<i>P 2₁/c</i>		
a, Å	24.0878(5)	24.1070(7)	24.0789(5)
b, Å	16.3590(6)	16.3678(10)	16.3871(5)
c, Å	20.6299(5)	20.6444(6)	20.6485(4)
α, deg	90	90	90
β, deg	93.440(2)	93.391(3)	93.381(2)
γ, deg	90	90	90
V, Å ³	8114.6(4)	8131.6(6)	8133.4(3)
Z	4		
D _{calc} , g·cm ⁻³	1.457	1.519	1.518
μ, (Cu Kα) cm ⁻¹	1.036	1.036	1.036
2θ _{max} , deg	61.648	61.666	61.696
Reflections measured	106036	103226	104038
Independent reflections	21326	21432	21641
Reflections used	21326	21432	21641
R _{1a}	0.0833	0.0950	0.0565
R _w (F ₂) _a	0.2061	0.2575	0.1214
GOF	1.021	0.925	1.122

Crystal	1•0.5AcOEt		
Temperature / K	153	173	193
Crystal Dimensions /mm ³	0.153×0.346×0.728	0.153×0.346×0.728	0.153×0.346×0.728
Chemical formula	C ₆₄ H _{79.49} N ₂ Ni ₂ O ₁₄ S ₂₀	C ₆₄ H _{79.49} N ₂ Ni ₂ O ₁₄ S ₂₀	C ₆₄ H _{79.49} N ₂ Ni ₂ O ₁₄ S ₂₀
Formula weight	1859.41	1859.41	1859.39
Crystal system	<i>monoclinic</i>		
Space group	<i>P 2₁/c</i>		
a, Å	24.1003(4)	24.1044(5)	24.0800(5)
b, Å	16.4366(3)	16.4655(3)	16.4721(3)
c, Å	20.6714(4)	20.7012(5)	20.7044(4)
α, deg	90	90	90
β, deg	93.346(2)	93.485(2)	93.247(2)
γ, deg	90	90	90
V, Å ³	8174.5(3)	8200.9(3)	8199.2(3)
Z	4		
D _{calc} , g·cm ⁻³	1.511	1.506	1.506
μ, (Cu Kα) cm ⁻¹	1.031	1.027	1.027
2θ _{max} , deg	61.886	62.488	61.732
Reflections measured	109557	147122	109585
Independent reflections	21619	22606	21921
Reflections used	21619	22606	21921
R _{1a}	0.0457	0.0566	0.0467
R _w (F ₂) _a	0.1106	0.1380	0.1114
GOF	1.059	1.065	1.065

Crystal	1•0.5AcOEt		
Temperature / K	213	233	253
Crystal Dimensions /mm ³	0.153×0.346×0.728	0.153×0.346×0.728	0.153×0.346×0.728
Chemical formula	C ₆₄ H _{79.49} N ₂ Ni ₂ O ₁₄ S ₂₀	C ₆₄ H _{79.49} N ₂ Ni ₂ O ₁₄ S ₂₀	C ₆₄ H _{79.49} N ₂ Ni ₂ O ₁₄ S ₂₀
Formula weight	1859.41	1859.41	1859.39
Crystal system	<i>monoclinic</i>		
Space group	<i>P 2₁/c</i>		
a, Å	24.0794(4)	24.0986(6)	24.0836(5)
b, Å	16.5102(3)	16.5526(4)	16.5601(4)
c, Å	20.7124(4)	20.7554(5)	20.7484(4)
α, deg	90	90	90
β, deg	93.116(2)	93.025(2)	92.877(2)
γ, deg	90	90	90
V, Å ³	8222.2(3)	8267.7(3)	8264.6(3)
Z	4		
D _{calc} , g·cm ⁻³	1.502	1.494	1.494
μ, (Cu Kα) cm ⁻¹	1.025	1.019	1.019
2θ _{max} , deg	61.986	62.002	61.774
Reflections measured	111125	115730	112175
Independent reflections	22134	22221	22193
Reflections used	22134	22221	22193
R _{1a}	0.0492	0.0468	0.0506
R _w (F ₂) _a	0.1296	0.1113	0.1159
GOF	1.080	1.019	1.021

Crystal	1•0.5AcOEt		
Temperature / K	273	293	313
Crystal Dimensions /mm ³	0.153×0.346×0.728	0.153×0.346×0.728	0.153×0.346×0.728
Chemical formula	C ₆₄ H _{79.49} N ₂ Ni ₂ O ₁₄ S ₂₀	C ₆₄ H _{79.49} N ₂ Ni ₂ O ₁₄ S ₂₀	C ₆₄ H _{79.49} N ₂ Ni ₂ O ₁₄ S ₂₀
Formula weight	1859.41	1859.41	1859.39
Crystal system	<i>monoclinic</i>		
Space group	<i>P 2₁/c</i>		
a, Å	24.0943(4)	24.1134(5)	24.1127(5)
b, Å	16.6066(3)	16.6334(4)	16.6651(4)
c, Å	20.7756(4)	20.7871(4)	20.8030(5)
α, deg	90	90	90
β, deg	92.657(2)	92.761(2)	92.362(2)
γ, deg	90	90	90
V, Å ³	8303.9(3)	8327.8(3)	8352.4(3)
Z	4		
D _{calc} , g·cm ⁻³	1.487	1.483	1.479
μ, (Cu Kα) cm ⁻¹	1.014	1.012	1.009
2θ _{max} , deg	60.182	58.184	58.556
Reflections measured	109199	60655	60706
Independent reflections	21790	19062	19848
Reflections used	21790	19062	19848
R _{1a}	0.0538	0.0406	0.0917
R _w (F ₂) _a	0.1497	0.1001	0.2389
GOF	1.029	1.026	1.100

Crystal	1•0.5AcOEt		
Temperature / K	333	353	373
Crystal Dimensions /mm ³	0.153×0.346×0.728	0.153×0.346×0.728	0.153×0.346×0.728
Chemical formula	C ₆₄ H _{79.49} N ₂ Ni ₂ O ₁₄ S ₂₀	C ₆₄ H _{79.49} N ₂ Ni ₂ O ₁₄ S ₂₀	C ₆₄ H _{79.49} N ₂ Ni ₂ O ₁₄ S ₂₀
Formula weight	1859.41	1859.41	1859.39
Crystal system	<i>monoclinic</i>		<i>orthorhombic</i>
Space group	<i>P 2₁/c</i>		<i>Pbcm</i>
a, Å	24.1161(6)	24.1276(7)	24.1008(14)
b, Å	16.6969(4)	16.7333(5)	16.7678(11)
c, Å	20.8059(5)	20.8226(6)	20.8278(14)
α, deg	90	90	90
β, deg	92.018(2)	91.494(3)	90
γ, deg	90	90	90
V, Å ³	8372.6(4)	8403.9(4)	8416.9(9)
Z	4		
D _{calc} , g·cm ⁻³	1.476	1.466	1.404
μ, (Cu Kα) cm ⁻¹	1.006	1.002	0.998
2θ _{max} , deg	58.74	58.652	58.68
Reflections measured	60612	60324	58877
Independent reflections	19893	19953	10655
Reflections used	19893	19953	10655
R _{1a}	0.0958	0.0934	0.0968
R _w (F ₂) _a	0.2467	0.2248	0.2289
GOF	1.091	1.095	1.067

Crystal	1•0.5CH₃CN		
Temperature / K	213	253	273
Crystal Dimensions /mm ³	0.084×0.172×0.249		
Chemical formula	C ₃₁ H ₃₈ N ₂ NiO ₆ S ₁₀		
Formula weight	913.94		
Crystal system	<i>orthorhombic</i>		
Space group	<i>Pbcm</i>		
a, Å	24.0956(3)	24.1039(3)	24.0994(5)
b, Å	16.6070(2)	16.6586(2)	16.6313(4)
c, Å	20.6382(2)	20.6827(2)	20.7424(5)
α, deg	90		
β, deg	90		
γ, deg	90		
V, Å ³	8258.49(16)	8304.88(16)	8313.6(3)
Z	8		9
D _{calc} , g·cm ⁻³	1.459	1.450	1.643
μ, (Cu Kα) cm ⁻¹	5.750	1.084	1.137
2θ _{max} , deg	145.460	145.308	61.916
Reflections measured	50625	50742	137760
Independent reflections	18479	17613	12063
Reflections used	18479	17613	12063
R _{1a}	0.0477	0.0477	0.0952
R _w (F ₂) _a	0.1685	0.1629	0.2386
GOF	1.036	1.084	1.086

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

3-10. 結晶 $1 \cdot 0.5\text{THF}$ の構造

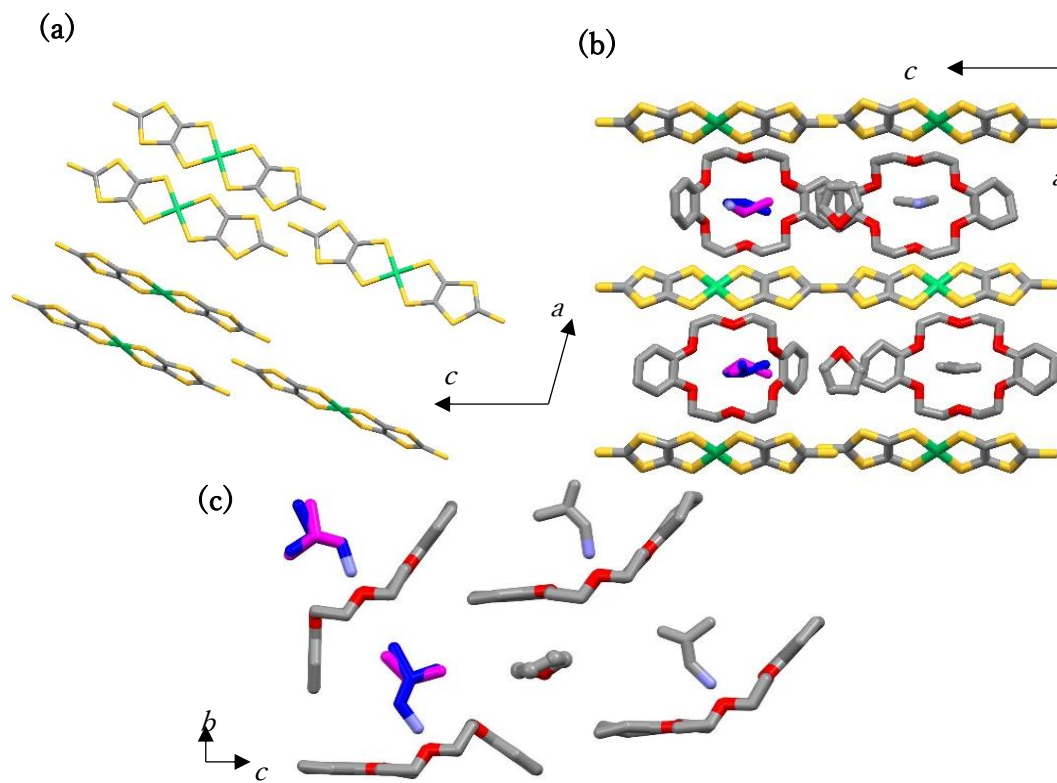


Fig. 3-8 結晶 $1 \cdot 0.5\text{THF}$ の構造。(a) a 軸方向に 1D に配列する $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ の配列。(b) b 軸投影図。(c) DB18C6 と iBA^+ が 1 : 1 で形成する超分子カチオンの構造及び b 軸方向に伸長する超分子カチオンの配列。

Fig. 3-8 (a) において結晶 $1 \cdot 0.5\text{THF}$ の $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ 構造を示す。 $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ は a 軸方向に沿って 1 次元 (1D) に配列していた。この配列には ac 平面と平行な層と垂直な層が交互に存在していた。晶系は温度 293 K で *orthorhombic* であり空間群は $P2_1/c$ であった (Table 3-2)。 iBA^+ 、DB18C6、 $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ 、THF がそれぞれ 3、2、2、1 分子が結晶学的に独立であった。 $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ が a 軸方向に沿って垂直に配列しておりその間に超分子カチオンが ac 平面と平行に配列していた (Fig. 3-8 (b))。超分子カチオンは ac 平面と垂直に b 軸方向にレイヤーを形成しており、 iBA^+ は入り込んでいた THF を避けるように芳香環が折れ曲がった側で 2 サイトにディスオーダーしていた。もう片方の iBA^+ はオーダーしていた (Fig. 3-8 (c))。

3-11. 結晶 $1 \cdot 0.5\text{AcOEt}$ の構造

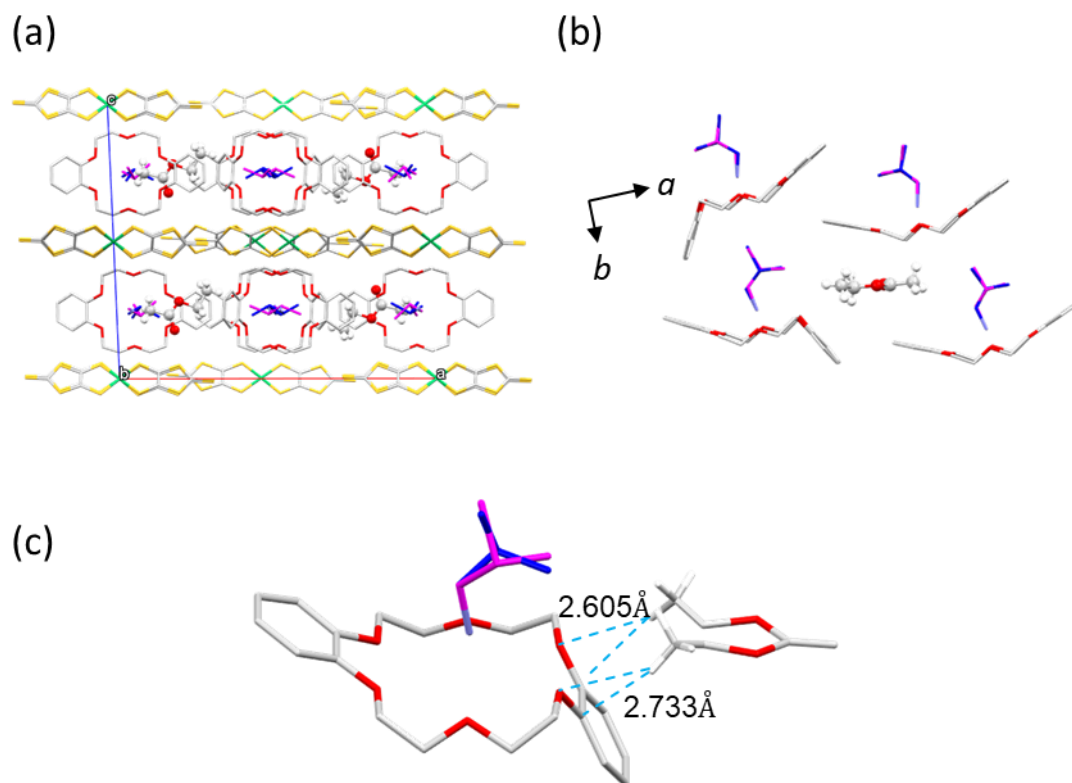


Fig. 3-9 $1 \cdot 0.5\text{AcOEt}$ の構造。水素原子はゲスト分子の酢酸エチルのもの以外は省略してある。(a) $1 \cdot 0.5\text{AcOEt}$ の b 軸投影図。(b) $1 \cdot 0.5\text{AcOEt}$ の c 軸投影図。(b) 温度 393 K における $1 \cdot 0.5\text{AcOEt}$ の超分子カチオンとゲスト分子の酢酸エチル。

Fig. 3-9 に 293 K における結晶 $1 \cdot 0.5\text{AcOEt}$ の構造を示す。 $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ は c 軸方向に沿って平行に 1 次元に配列しており、 ac 平面と平行になるように 2D レイヤーを形成していた。超分子カチオン・アニオンの構造は *monoclinic* で空間群は $P2_1/c$ であった (Table 3-2)。 iBA^+ 、DB18C6、 $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ 、AcOEt がそれぞれ 2、2、2、1 分子が結晶学的に独立であった。 $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ が c 軸方向に沿って垂直にレイヤーを形成しており、超分子カチオンの 2 分子の芳香環を合わせるようにして ac 平面と平行に並び結晶構造を形成していた (Fig. 3-9 (a))。超分子カチオンは ac 平面と垂直に b 軸方向にレイヤーを形成しており、 iBA^+ は 2 サイトにディスオーダーしていた。入り込んでいた AcOEt を避けるように芳香環が折れ曲がり、Z 字

コンフォメーションをとっていた (Fig. 3-9 (b))。また、 $1 \cdot 0.5\text{AcOEt}$ は温度 393 K で構造相転移が見られた。晶系は *orthorhombic* へ、空間群は *Pbcm* へと変化し、対称性が増加した (Table 3-2)。ゲスト分子の酢酸エチル分子には2サイトのディスオーダーが新たに見られ、Z字型のコンフォメーションをとる DB[18]crown-6 の酸素原子、炭素原子間で新たに相互作用が生じていた (Fig. 3-9 (c)) (酸素原子、炭素原子間最近接距離はそれぞれ 2.605、2.733Å)。

3-12. 結晶 $1 \cdot 0.5\text{AcOEt}$ の誘電率の温度依存性と磁化率の温度依存性

結晶 $1 \cdot 0.5\text{AcOEt}$ の iBA^+ および AcOEt の回転による双極子モーメントの変化が期待できる b 軸方向に交互に電場を印加し、誘電率（実部 ϵ_1 、誘電正接 $\tan\delta$ ）の温度—周波数依存性を測定した。結果を Fig.3-10 (a)、(b)に示す。温度上昇とともに誘電率実部 ϵ_1 が増加し、 $\tan\delta$ の極大は測定周波数が高いほど高温側にシフトする誘電緩和が見られた。また、1T における結晶 $1 \cdot 0.5\text{AcOEt}$ の磁化率の温度依存性測定を 1.8 K から 300 K までの範囲で行った。Fig.3-10 (c)に χ_m and $\chi_m T$ vs T plot を示す。低温ほど $\chi_m T$ の値が低下していた。これは $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ -間で反強磁性相互作用が働いていることを示唆している。 χ_m の温度依存性は、 $g=2.14$ 、 $|J|/k_B=4.74$ K をパラメータとする Bonner-Fisher model で再現を試みたが、25-150 K で結果を再現できなかった。

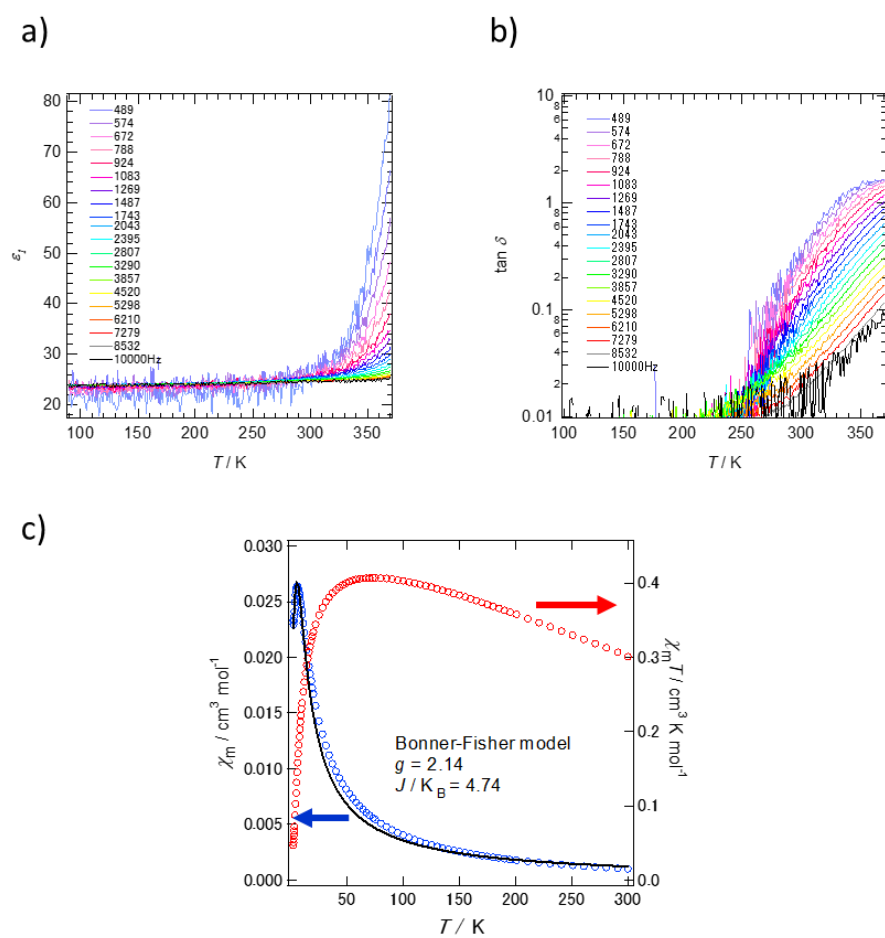


Fig.3-10 (a)、(b) 1•0.5AcOEt のそれぞれ実部 ϵ_1 、誘電正接 $\tan \delta$ の昇温過程における複素誘電率の温度依存性。(c) 1T における結晶 1•0.5AcOEt の磁化率の温度依存性。

3-13. 多形結晶 $1 \cdot 0.5\text{CH}_3\text{CN}$ の構造

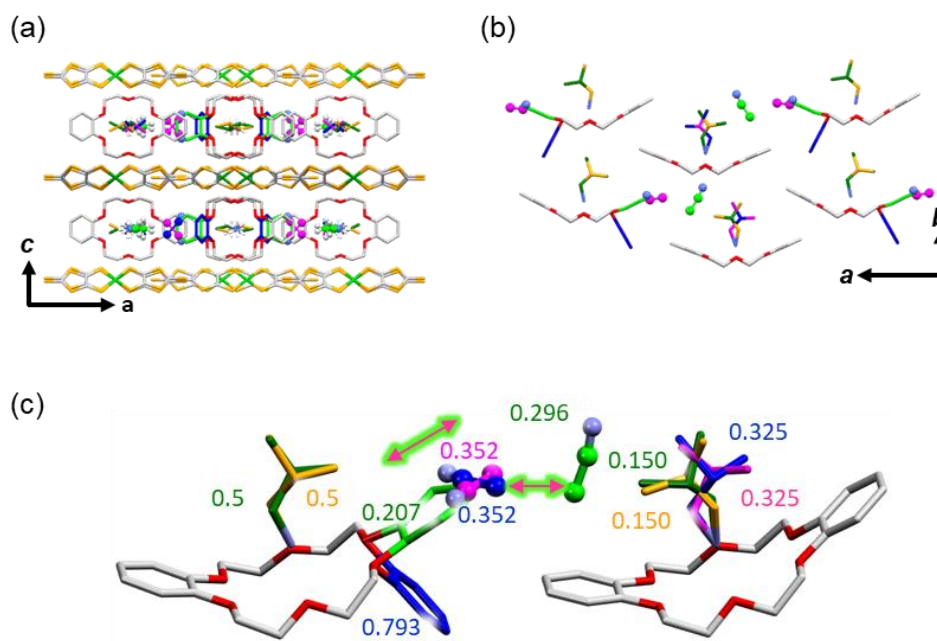


Fig. 3-11 273 K における多形結晶 $1 \cdot 0.5\text{CH}_3\text{CN}$ の構造。溶媒のアセトニトリル分子以外の水素原子は省略してある。(a) 多形結晶 $1 \cdot 0.5\text{CH}_3\text{CN}$ の b 軸投影図。(b) 多形結晶 $1 \cdot 0.5\text{CH}_3\text{CN}$ の c 軸投影図。(c) 多形結晶 $1 \cdot 0.5\text{CH}_3\text{CN}$ の超分子カチオンとゲスト分子のアセトニトリルのディスオーダー。図中の数字は占有率を示している。

晶系は *orthorhombic* で空間群は *Pbcm* であった。(Table 3-2)。多形結晶 $1 \cdot 0.5\text{CH}_3\text{CN}$ の構造を Fig. 3-11 に示す。iBA⁺、DB18C6、[Ni(dmit)₂]⁻、CH₃CN がそれぞれ 2、2、2、1 分子、結晶学的に独立であった。[Ni(dmit)₂]⁻ は c 軸方向に沿って垂直にレイヤーを形成しており、その層の間に超分子カチオンが ac 平面と平行に並び結晶構造を形成していた (Fig. 3-11 (a))。結晶学的に独立なジベンゾ 18 クラウン 6 のうちひとつは、約 20 % が元の V 字型のコンホメーションを維持し、一方約 80 % は部分的に存在するアセトニトリルとの接触を避けるように、フェニレン基が折れ曲がったコンホメーションをとっていた (Fig. 3-11 (c))。また、アセトニトリルは結晶内で 3 サイトでディスオーダーしており、iBA⁺ と隣接する場合は van der Waals 半径よりも近接しており、ディスオーダーサイト間の分子接触を考えると、各分子が連動して動く可能性がある。

3-14. 多形結晶 $1 \cdot 0.5\text{CH}_3\text{CN}$ の結晶内分子運動

前項では iBA^+ だけでなく DB18C6 のフェニレン環、結晶溶媒のアセトニトリルにも配向の運動が見られることを示した。そこで 213、253、273 K で単結晶 X 線構造解析を行い、占有率の温度変化を精査するため、V 字型のコンフォメーションをとる DB18C6 のフェニレン環、フェニレン環との分子接触を避けて iBA^+ に隣接するアセトニトリル、アセトニトリルと接触しない位置にある iBA^+ の占有率を各温度に対してプロットした (Fig. 3-12 (a))。結果、それぞれの占有率は温度上昇に伴ってすべて減少しており、分子接触を避けるディスオーダーサイトの占有率の温度変化が連動していることが分かり (Fig. 3-12 (b))、結晶内分子運動が協調的に生じていることが示唆される。実際に、 $1 \cdot 0.5\text{CH}_3\text{CN}$ 複素誘電率の温度周波数依存性を疑似 4 端子法にて測定すると、複素誘電率の実部 ϵ_1 が極大値を示し、測定周波数が高周波数ほど高温側にシフトする、リラクサー強誘電体に類似した誘電応答を示し、(Fig. 3-12 (c)) 結晶内にナノレベルの分極ドメインが生じている可能性を後づける結果が得られた。

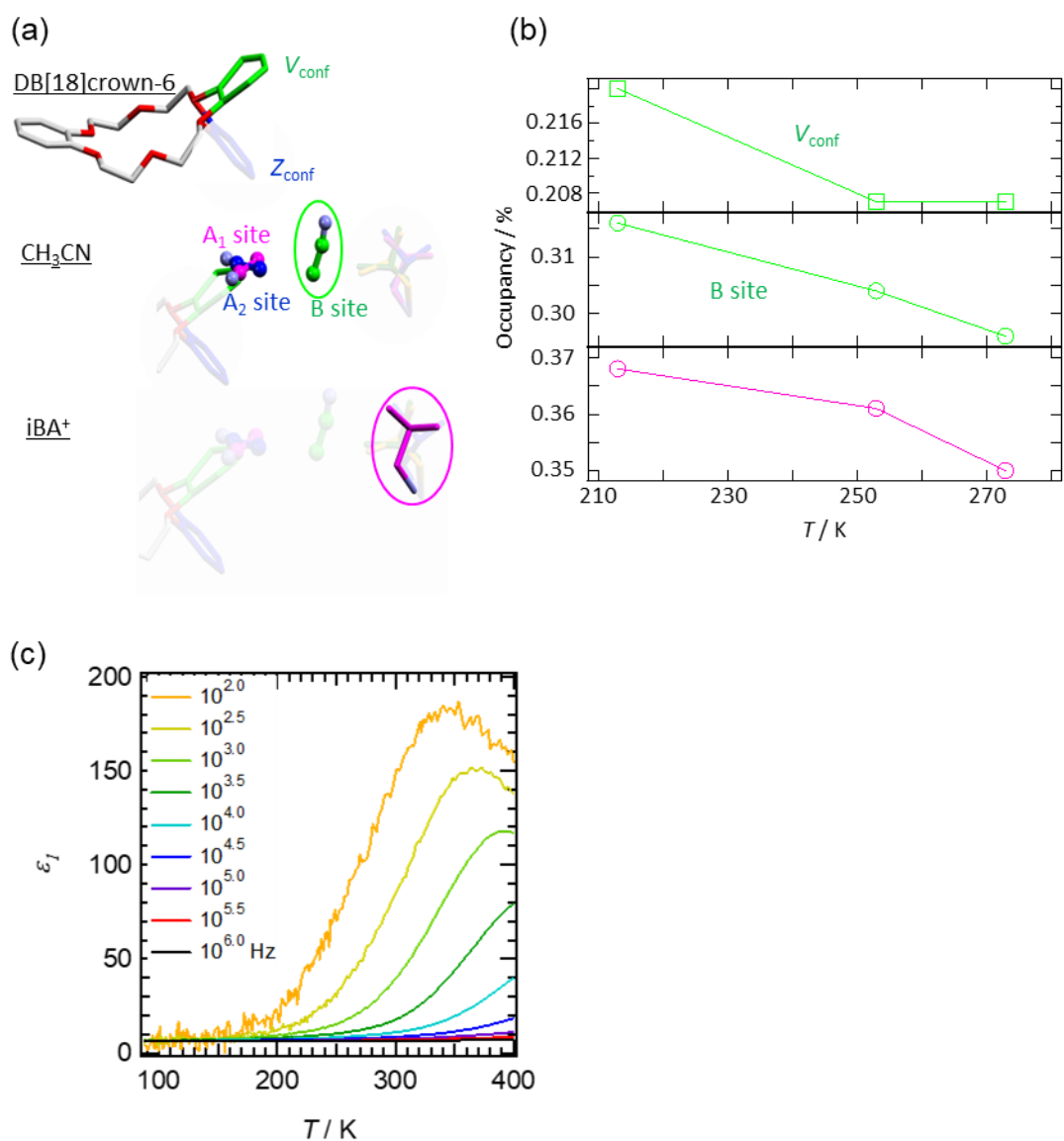


Fig. 3-12 (a)、(b) V字型のコンフォメーションをとる DB18C6 のフェニレン環、フェニレン環との分子接触を避けて iBA⁺に隣接するアセトニトリル、アセトニトリルと接触しない位置にある iBA⁺とその占有率の温度依存性。(b) (c) 多形結晶 **1**•0.5CH₃CN の 93-400 K における誘電率の温度-周波数依存性。

3-15. まとめ

分岐鎖アルキルアンモニウムである isobutylammonium (iBA^+) と dibenzo[18]crown-6 (DB18C6) からなる超分子カチオンを $[Ni(dmit)_2]^-$ 塩に導入し、 $(iBA^+)(DB18C6)[Ni(dmit)_2]^- \cdot 0.4CH_3CN$ ($1 \cdot 0.4CH_3CN$) を調製した。得られた $(iBA^+)(DB18C6)[Ni(dmit)_2]^- \cdot 0.4CH_3CN$ ($1 \cdot 0.4CH_3CN$) は、アセトニトリルの占有率が約 40 % であり、残りの 60% がアセトニトリルを含まない空隙であったにもかかわらず、単結晶性を維持した。これは、結晶中の空隙に隣接する iBA^+ の動的挙動によるものである。また、誘電率の温度一周波数依存性の測定から、 $1 \cdot 0.4CH_3CN$ はリラクサー的な誘電異常を示し、 iBA^+ の分子運動に由来する分極は、ランダムな空隙を持ち、空隙は結晶中でスイスチーズのようにランダムに配置されていると考えられ、結晶における分子運動の導入が、リラクサー応答を示す分子誘電体の設計に新たな視点を提供する。結晶 $1 \cdot 0.5THF$ 、 $1 \cdot 0.5AcOEt$ は $1 \cdot 0.4CH_3CN$ と比較して、結晶内に占める体積の大きい THF、AcOEt がゲスト分子として包接されたが、カチオン分子の動的空間をゲスト分子が大きく占有するため結晶内分子運動は見られない傾向にあった。 $1 \cdot 0.4CH_3CN$ の多形結晶 $1 \cdot 0.5CH_3CN$ は、DB18C6 のフェニレン環のコンフォメーション変化が見られ、 iBA^+ と DB18C6 からなる超分子カチオンは、ゲスト分子包接とクラウンエーテルのコンフォメーション変化に有効であり、部分的にゲスト分子が脱離した結晶でも単結晶性を維持させることへの新たなアプローチを開拓した。

3-16. Reference

- 1) T. Nakamura et al, CrystEngComm, 2021, 23, 2756-2763.
- 2) T. Akutagawa, T.Nakamura et al, Nat. Mater. 2009, 8, 342.
- 3) J. S. Costa, S. Rodríguez-Jiménez, G. A. Craig, B. Barth, C. M. Beavers, S. J. Teat, G. Aromí, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 3869.
- 4) M. Fujibayashi, Y. Watari, R. Tsunashima, S. Nishihara, S. Noro, C.-G. Lin, Y.-F. Song, K. Takahashi, T. Nakamura, T. Akutagawa, *Angewandte Chemie International Edition* **2020**, 59, 22446.

第 4 章

2-hydroxy-2-methylpropane-1-ammonium (OH-mpa^+)と DB18C6 からなる超分子カチオンを導入した $[\text{Ni(dmit)}_2]$ 塩の構造と物性

4-1. 緒言

有機材料を導入したデバイス開発が注目を集めている。有機物を導入したデバイス開発においては、さらなる機能向上や無機物では実現しがたい機能獲得に向けた新規材料開発も重要である。一方、高分子を含む有機物質の線熱膨張係数 (CLTE) が通常 $30\text{--}200\text{ MK}^{-1}$ であり、無機材料の $1\text{--}20\text{ MK}^{-1}$ に比べて $10\text{--}100$ 倍の差がある¹⁾。デバイスに用いる材料の熱膨張差が大きいと、材料間の熱膨張差によって基材の剥離・断線等の深刻な問題が生じる。デバイスの安定動作を担保するために、機能性有機材料の熱膨張を考慮する必要がある。特に、有機エレクトロニクスなどの観点から、有機材料は注目を集めている。中でも分子結晶は、構造—物性相関を明瞭に示すことができる物質系であることから、きわめて重要な位置にある。しかし分子結晶の熱膨張には温度上昇に伴う熱振動や分子再配列といった多様な要因が関わるため、分子結晶の熱膨張を制御する系統的な手法は確率されていない²⁾。一方で、無機材料に匹敵する、特に $10 \times 10^{-6}\text{ MK}^{-1}$ 以下の低熱膨張を示す分子結晶の報告例が限られており、低熱膨張を実現する分子設計はほとんど見出されていない³⁾。我々は、劇的な分子間相互作用の組み替えと連動した熱膨張特性のスイッチングにより結晶が低熱膨張性を示した場合、有機材料における低熱膨張を実現する分子レベルでの手掛かりが得られると考えた。

分子間相互作用様式の異なる多形間では、熱膨張特性が異なることが知られている。例えば、Panda らは、(フェニルアゾフェニル)パラジウムヘキサフルオロアセチルアセトナート (PHA) の多形結晶 Form $\alpha, \beta, \gamma, \varepsilon$ において、異なる熱応答挙動を示すことを報告した⁴⁾。PHA は、Form α から γ へ、Form α から ε へ可逆的にコンフォメーション変化し、Form α から β へは非可逆的にコンフォメーション変化する (Fig. 4-1)。Head-to-Head 分子スタッキングを持つ Form α は、 c 軸方向に -79.2 MK^{-1} の一軸性の負の熱膨張、NTE を示し、 a 軸方向と b 軸方向に 260.4 MK^{-1} と 39.4 MK^{-1} の二軸性の正の熱膨張、PTE を示した。一方 Form β では、すべての軸が PTE を示し、特に a 軸の方向に異常に大きな線熱膨張係数 124.0 MK^{-1} を示した。

溶媒和—脱溶媒による単結晶—単結晶転移が生じる結晶では、結晶内で分子の再配列と分子のコンフォメーション変化が連動する。この時、劇的な分子間相互作用の組み替えにより、溶媒脱離によって生じた空隙は分子によって充填され、単結晶性を維持する。しかし、通常の結晶化した溶媒分子が脱離すると、結晶性秩序が崩壊したり、多結晶化したりする場合がほとんどである。

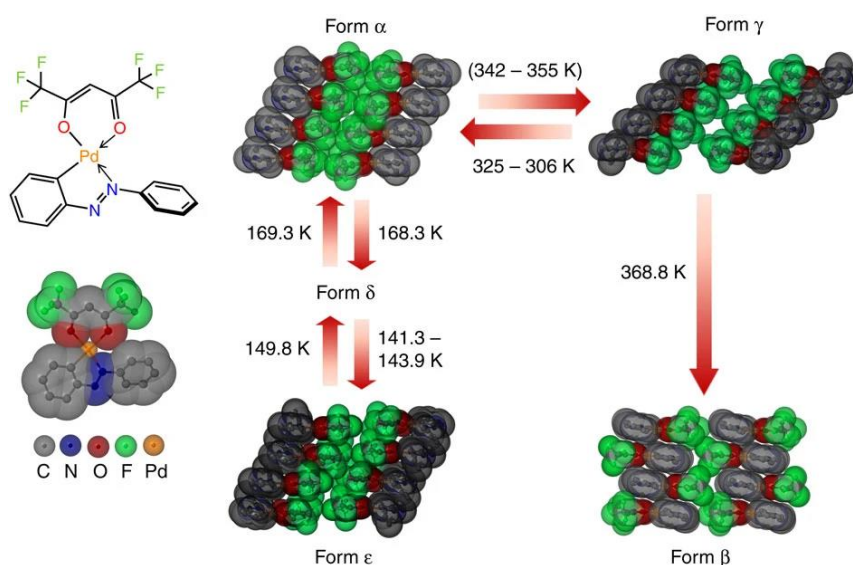


Fig. 4-1 PHA の 5 つの多形のうち 4 つの多形の相転移と結晶構造。

ポリマーに限られるが、Boat-Chair 型のコンフォメーション変化が熱膨張制御に有効な例がある。*s*-ジベンゾシクロオクタジエン (DBCOD) を含むポリマーフィルムは、室温で正味収縮を示し、DBCOD が Boat 型から Chair 型へコンフォメーション変化することによって、線熱膨張係数は最大 -1200 M K^{-1} まで変化する⁵⁾。このような激的なコンフォメーション変化を結晶中のクラウンエーテルが示せば、結晶の CLTE は大きく変化することが期待できる。また、溶媒脱離しても単結晶性を維持することを可能にするコンフォメーション変化は、比較的大きな構造変化を誘起可能である。そこで、DB18C6 のコンフォメーションに着目した。結晶学データベースに掲載された DB18C6 を含む結晶構造約 300 例の報告によると、DB18C6 のコンフォメーションの 99% は、crown ether 環の平均平面に対して、2 つの phenylene 環が同一平面上に配置され、分子全体が V 字型 (boat 型) を採っている。一方、

DB18C6 は crown ether 環の平均平面に対して 2 つの phenylene 環境が上下に配置され、分子全体が Z 字型 (chair 型) を採る場合が数例報告されている⁶⁾。

我々の研究室では、結晶内に crown ether と cation からなる超分子カチオンを導入し、結晶内に超分子カチオンの動的空間を確保し、結晶中での分子運動が生じる物質系を開拓してきた。また、結晶中の分子運動に伴って、超分子カチオンは結晶中で大きくコンフォメーション変化することがある。例えば、 $(2\text{-BrCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+)([18]\text{crown-6})[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ において $2\text{-BrCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+$ は、結晶中で 4 つのコンフォメーション間で揺動する⁷⁾。超分子カチオンは比較的疎な空間を保ったままパッキングするため、結晶中における分子運動が生じやすい分子系であるだけでなく、結晶中でコンフォメーション変化が生じやすい分子系とみなすこともできる。超分子のコンフォメーション変化を利用して、溶媒脱離に伴う結晶性の崩壊を抑制しつつ、分子間相互作用の組み替えに起因した熱膨張特性のスイッチが可能な分子性結晶の実現が可能だと考えた。そこで、先行研究で用いた isobutylammonium (iBA^+) の 2 位に OH 基を導入した 2-hydroxy-2-methylpropane-1-ammonium (OH-mpa^+) をカチオン導入した塩 $(\text{OH-mpa}^+)(\text{DB18C6})[\text{Ni}(\text{dmit})_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ ($2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$) を作製した。 iBA^+ と OH-mpa^+ は iBA の 2 位炭素に結合した H 原子が OH 基に置き換わった構造であるため、似たような分子体積を持つ⁸⁾。また、 OH-mpa^+ の OH 基は、隣接分子間と強く相互作用し、結晶化に用いた溶媒である CH_3CN と $\text{O-H} \cdots \text{N}$ 水素結合を形成する。そのため、 $(\text{iBA}^+)(\text{DB18C6})[\text{Ni}(\text{dmit})_2] \cdot 0.4\text{CH}_3\text{CN}$ と同様、結晶 $2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ は結晶溶媒として CH_3CN を含む。また OH-mpa^+ は比較的強い分子間相互作用が生じる OH 基があるため、脱溶媒後も OH-mpa^+ は隣接分子との相互作用の組み替えが生じることで構造が安定化し、単結晶性を維持することが期待できる。

4-2. 溶媒和結晶 $2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ の熱重量分析

溶媒和結晶 $2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ の熱的安定性を精査するために、300～550 K の温度範囲で熱重量分析を測定した。結果を Fig.4-2 に示す。溶媒和結晶 $2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ は 373 K でおおよそ 5% の重量減少が見られた。この 5 wt % の重量減少は、溶媒和結晶 $2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ の結晶組成あたり、およそ 4.6% を占める CH_3CN の値とおおよそ一致した。また、脱溶媒状態で 390-470 K の温度範囲で重量減少がほとんど見られないことから、脱溶媒状態が 470 K まで熱的に安定である。

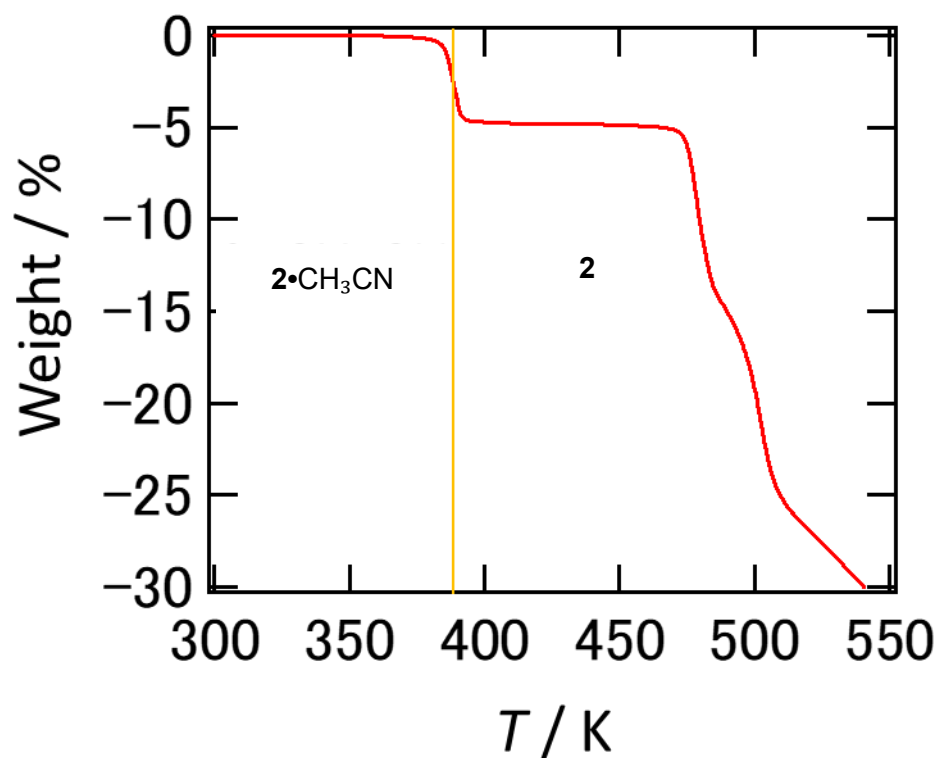


Fig.4-2 溶媒和結晶 $2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ の 300-550 K における熱重量分析。390-470 K までの温度領域は脱溶媒結晶 **2** に対応する。

Table 4-1. 溶媒和結晶 **2**•CH₃CN の異なる温度での結晶学的パラメータ

Crystal	2 •CH ₃ CN		
Temperature / K	93	113	133
Crystal Dimensions /mm ³	0.98×0.269×0.217		
Chemical formula	C ₃₂ H ₃₉ N ₂ Ni O ₇ S ₁₀		
Formula weight	942.96		
Crystal system	<i>triclinic</i>		
Space group	<i>P</i> $\bar{1}$		
<i>a</i> , Å	8.1647(2)	8.18070(10)	8.18989(9)
<i>b</i> , Å	16.0606(3)	16.0592(3)	16.0383(2)
<i>c</i> , Å	16.2849(3)	16.3003(3)	16.31089(19)
α , deg	81.435(2)	81.453(2)	81.4827(10)
β , deg	77.203(2)	77.267(2)	77.3537(10)
γ , deg	88.446(2)	88.479(2)	88.5339(9)
<i>V</i> , Å ³	2059.14(8)	2065.56(6)	2067.39(4)
<i>Z</i>	2		
<i>D</i> _{calc} , g·cm ⁻³	1.521	1.386	1.515
μ , (Cu <i>K</i> α) cm ⁻¹	1.025	1.313	1.021
2 θ _{max} , deg	58.574	58.554	58.696
Reflections measured	41485	41589	41633
Independent reflections	9953	9985	10006
Reflections used	9953	9985	10006
<i>R</i> ₁ ^a	0.0301	0.0331	0.0359
<i>R</i> _w (<i>F</i> ²) ^a	0.0816	0.0920	0.1015
GOF	1.059	1.061	1.055

Crystal	2•CH₃CN		
Temperature / K	153	173	193
Crystal Dimensions /mm ³	0.98×0.269×0.217		
Chemical formula	C ₃₂ H ₃₉ N ₂ Ni O ₇ S ₁₀		
Formula weight	942.96		
Crystal system	<i>triclinic</i>		
Space group	<i>P</i> $\bar{1}$		
<i>a</i> , Å	8.20535(12)	8.21060(10)	8.22330(10)
<i>b</i> , Å	16.0344(3)	16.0085(3)	16.0005(3)
<i>c</i> , Å	16.3379(2)	16.3431(3)	16.3751(3)
α , deg	81.5045(12)	81.521(2)	81.530(2)
β , deg	77.3589(12)	77.415(2)	77.410(2)
γ , deg	88.5421(13)	88.4970(10)	88.4940(10)
<i>V</i> , Å ³	2074.37(5)	2073.56(6)	2079.81(6)
<i>Z</i>	2		
<i>D</i> _{calc} , g·cm ⁻³	1.510	1.510	1.506
μ , (Cu <i>K</i> α) cm ⁻¹	1.017	1.017	1.014
2 θ _{max} , deg	58.620	63.318	63.478
Reflections measured	41759	58509	58218
Independent reflections	10039	11573	11641
Reflections used	10039	11573	11641
<i>R</i> ₁ ^a	0.0399	0.0301	0.0315
<i>R</i> _w (<i>F</i> ²) ^a	0.1159	0.0882	0.0855
GOF	1.064	1.017	1.019

Crystal	2•CH₃CN		
Temperature / K	213	233	253
Crystal Dimensions /mm ³	0.98×0.269×0.217		
Chemical formula	C ₃₂ H ₃₉ N ₂ Ni O ₇ S ₁₀		
Formula weight	942.96		
Crystal system	<i>triclinic</i>		
Space group	<i>P</i> $\bar{1}$		
<i>a</i> , Å	8.2391(2)	8.2554(2)	8.2722(2)
<i>b</i> , Å	15.9936(3)	15.9811(3)	15.9741(3)
<i>c</i> , Å	16.4049(3)	16.4227(3)	16.4553(3)
α , deg	81.563(2)	81.588(2)	81.587(2)
β , deg	77.390(2)	77.387(2)	77.378(2)
γ , deg	88.482(2)	88.491(2)	88.468(2)
<i>V</i> , Å ³	2086.71(8)	2091.58(8)	2099.01(8)
<i>Z</i>	2		
<i>D</i> _{calc} , g·cm ⁻³	1.501	1.497	1.492
μ , (Cu <i>K</i> α) cm ⁻¹	1.011	1.009	1.005
2 θ _{max} , deg	63.298	63.108	63.058
Reflections measured	57577	53129	53545
Independent reflections	11454	11584	11663
Reflections used	11454	11584	11663
<i>R</i> ₁ ^a	0.0310	0.0323	0.0330
<i>R</i> _w (<i>F</i> ²) ^a	0.0847	0.0972	0.1018
GOF	1.019	1.022	1.029

Crystal	2•CH₃CN		
Temperature / K	273	293	313
Crystal Dimensions /mm ³	0.98×0.269×0.217		
Chemical formula	C ₃₂ H ₃₉ N ₂ Ni O ₇ S ₁₀		
Formula weight	942.96		
Crystal system	<i>triclinic</i>		
Space group	<i>P</i> $\bar{1}$		
<i>a</i> , Å	8.2871(2)	8.3183(2)	8.3432(3)
<i>b</i> , Å	15.9553(4)	15.9484(4)	15.9235(5)
<i>c</i> , Å	16.4866(5)	16.5439(5)	16.5858(6)
α , deg	81.607(2)	81.567(2)	81.573(3)
β , deg	77.385(2)	77.356(2)	77.382(3)
γ , deg	88.430(2)	88.386(2)	88.308(3)
<i>V</i> , Å ³	2104.48(10)	2118.38(10)	2127.03(13)
<i>Z</i>	2		
<i>D</i> _{calc} , g·cm ⁻³	1.488	1.478	1.472
μ , (Cu <i>K</i> α) cm ⁻¹	1.003	0.996	0.992
2 θ _{max} , deg	63.310	58.632	58.716
Reflections measured	55266	39228	37333
Independent reflections	11927	10222	10204
Reflections used	11927	10222	10204
<i>R</i> ₁ ^a	0.0341	0.0429	0.0458
<i>R</i> _w (<i>F</i> ²) ^a	0.0962	0.1276	0.1373
GOF	1.032	1.052	0.978

Crystal	2•CH₃CN		
Temperature / K	333	353	373
Crystal Dimensions /mm ³	0.98×0.269×0.217		
Chemical formula	C ₃₂ H ₃₉ N ₂ Ni O ₇ S ₁₀		
Formula weight	942.96		
Crystal system	<i>triclinic</i>		
Space group	<i>P</i> $\bar{1}$		
<i>a</i> , Å	8.3664(3)	8.3946(2)	8.4263(2)
<i>b</i> , Å	15.8927(5)	15.8597(4)	15.8294(4)
<i>c</i> , Å	16.6252(6)	16.6814(4)	16.7534(5)
α , deg	81.602(3)	81.577(2)	81.534(2)
β , deg	77.407(3)	77.463(2)	77.497(2)
γ , deg	88.240(3)	88.147(2)	88.031(2)
<i>V</i> , Å ³	2134.25(13)	2144.55(9)	2157.85(10)
<i>Z</i>	2		
<i>D</i> _{calc} , g·cm ⁻³	1.467	1.460	1.451
μ , (Cu <i>K</i> α) cm ⁻¹	0.989	0.984	0.978
2 θ _{max} , deg	58.746	58.680	58.872
Reflections measured	35676	37253	38858
Independent reflections	10180	10259	10359
Reflections used	10180	10259	10359
<i>R</i> ₁ ^a	0.0664	0.0801	0.0543
<i>R</i> _w (<i>F</i> ²) ^a	0.1953	0.2175	0.1720
GOF	0.931	0.927	0.9770

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

4-3. 溶媒和結晶 $2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ の構造

Fig. 4-3 に 93 K における溶媒和結晶 $2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ の構造を示した。晶系は *triclinic* で、空間群は $P\bar{1}$ であった (Table 4-1.)。OH-mpa⁺、V 字型コンフォメーションをとる DB18C6、[Ni(dmit)₂]、ゲスト分子の CH₃CN がそれぞれ 1 分子、結晶学的に独立であった。

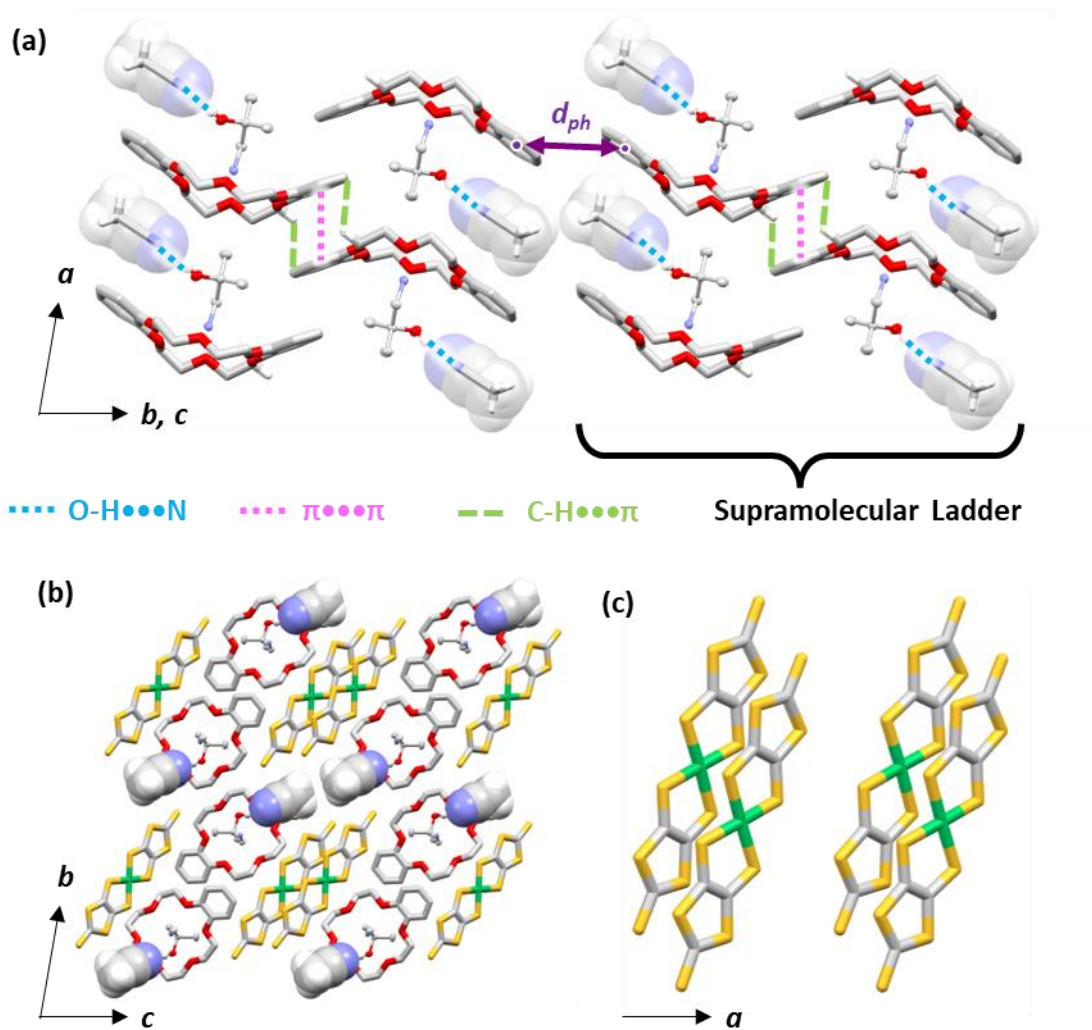


Fig.4-3 93 K における溶媒和結晶 $2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ の構造。水素原子は水素結合及び C-H... π 相互作用に関連するもの以外は省略してある。(a) OH-mpa⁺と DB18C6 からなる超分子カチオンのラダー構造。(b) 溶媒和結晶 $2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ の a 軸投影図。(c) $2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ の [Ni(dmit)₂] の二量体構造とその配列。

OH-mpa⁺のNH₃基とDB18C6のO原子間でN-H...O水素結合し、超分子カチオンを形成している（対応するN...O間距離: 2.839-3.059 Å、N-H...O角度: 157.99-162.01°）。超分子カチオンは、隣接するCH₃CNのN原子とOH-mpa⁺のOH基間でO-H...N水素結合している（最近接N...O間距離: 2.88 Å）。超分子カチオンとCH₃CNは*a*軸方向に沿って交互に配列し、1D鎖状に配列している（Fig.4-3 (a)）。超分子カチオンとCH₃CNによる1D鎖は、反平行に配列した1D鎖が[011]方向に隣接し、超分子ラダーを形成している。超分子ラダー内でDB18C6は、隣接するDB18C6とC-H... π 、 π ... π で相互作用し、ラダー配列を安定化させている。超分子ラダーは、[011]方向に超分子ラダーが隣接し、(0-11)面と平行な平面上に超分子カチオンの2D配列を形成している（Fig.4-3 (b)）。超分子ラダー間にはvdW半径以下の相互作用は見られず、最近接したDB18C6のphenylene環中心間距離 d_{ph} は5.749 Å離れている。超分子カチオンの2Dレイヤー間に生じた1Dの空間において[Ni(dmit)₂]は2量体を形成し、*a*軸方向に対して一次元（1D）配列していた（Fig.4-3 (c)）。

4-4. 溶媒和結晶 2•CH₃CN の熱膨張特性

溶媒和結晶 2•CH₃CN の単結晶 X 線回折測定を 93-373 K の温度範囲で 20 K おきに行った。Fig.4-4 に単位格子パラメータの温度依存性をまとめた。溶媒和結晶 2•CH₃CN の単位格子体積および単位格子 *a*、*c* 軸長は PTE を示した一方、単位格子 *b* 軸方向に NTE を示した。溶媒和結晶 2•CH₃CN は、三斜晶系の結晶であるため、熱膨張を評価するため Pascal プログラム⁹⁾を用いて直交座標系の principal axis *X*₁, *X*₂, *X*₃ に変換した。単位格子に対し *X*₁, *X*₂, *X*₃ は、それぞれ $X_1 = -0.016a + 0.997b + 0.079c$ 、 $X_2 = 0.427a - 0.208b + 0.88c$ 、 $X_3 = -0.976a - 0.032b + 0.218c$ と対応する。Fig 4-3. に *X*₁, *X*₂, *X*₃ の温度依存性を示す。溶媒和結晶 2•CH₃CN において、*X*₂、*X*₃ は PTE を示す一方、*X*₁ は 93 K に比べ 373 K 1.2 % 減少し、NTE を示した。*X*₁ は *a*, *c* のベクトルが小さい一方で、*b* ベクトルが大きいことから、三斜晶系の *b* 軸方向とほぼ対応する（Fig.4-4 (b)）。*X*₂, *X*₃ の CLTE は 93-293 K の温度範囲において、それぞれ $79.26 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 、 $95.56 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 、313-373 K の温度範囲では、それぞれ $83.39 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 、 $116.7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ だった。*X*₂, *X*₃ の CLTE は室温前後でほとんど変化がない一方、*X*₁ 方向の CLTE は、

93-293 K で、 $-30.21 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 、313-373 K では $-126.9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ だった。313-373 K における X_1 方向の CLTE は、93-293 K に比べて約 4 倍増加した (Fig.4-5)。

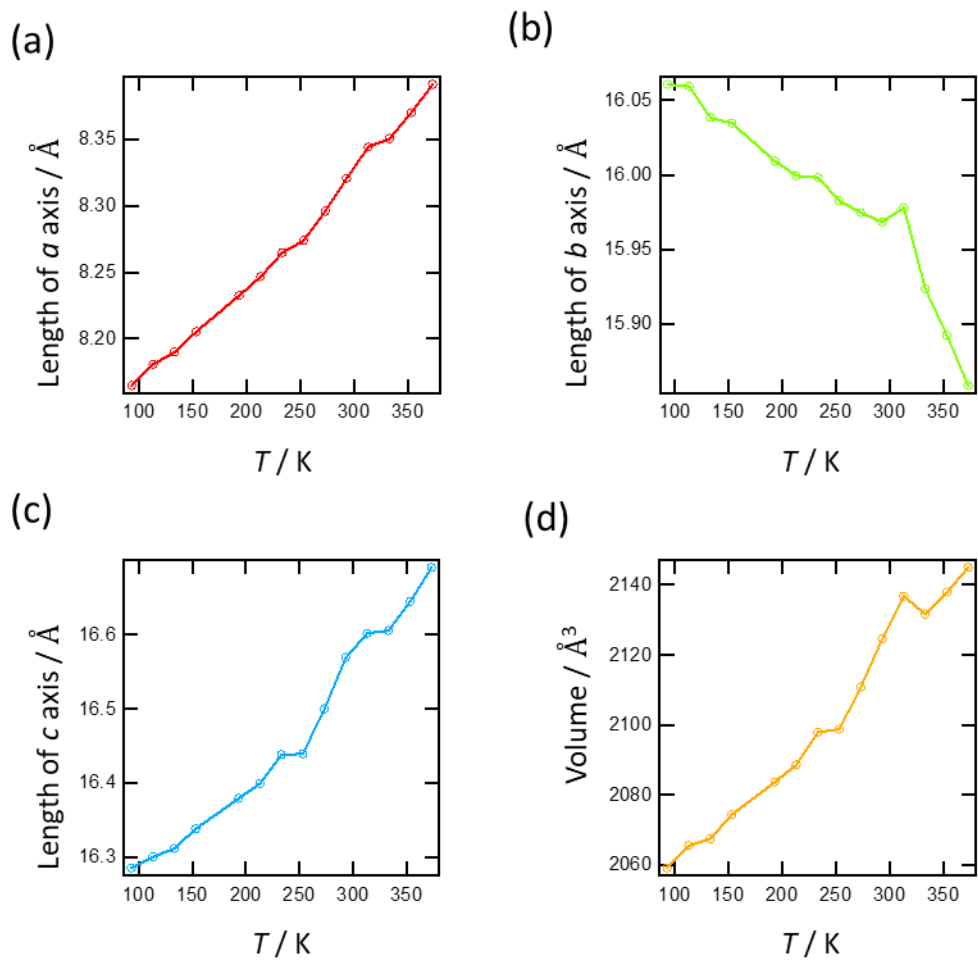


Fig.4-4 溶媒和結晶 $2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ の 93-373 K における単位格子パラメータと cell volume の温度依存性。(a)、(b)、(c)、(d)がそれぞれ a 軸長、 b 軸長、 c 軸長、cell volume を示している。

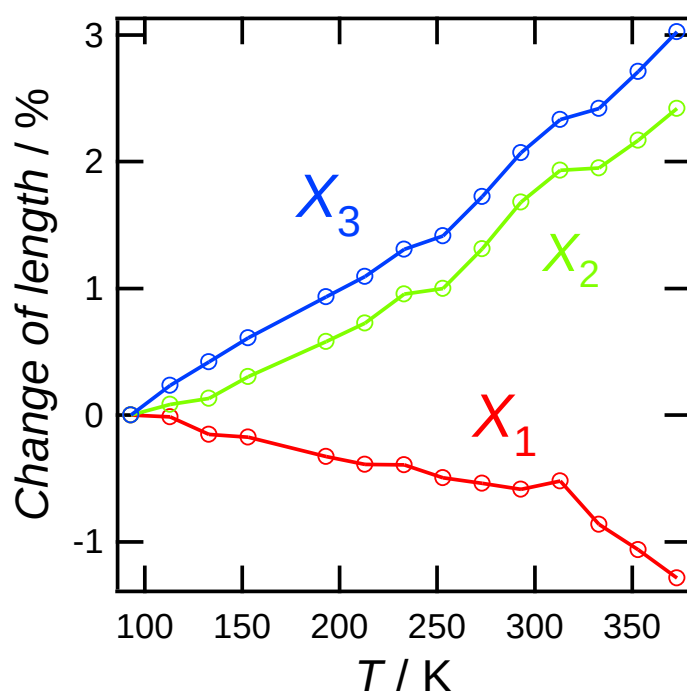


Fig.4-5 溶媒和結晶 $2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ の各直交座標系 X_1 、 X_2 、 X_3 の 93-373K における温度依存性。

4-5. 溶媒和結晶 $2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ の負の熱膨張における分子再配列

溶媒和結晶 $2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ に関し、 X_1 方向の CLTE が室温以下に比べ、室温より高温側で増加した。そのメカニズムを精査するため、超分子カチオンの分子再配列に着目した。 X_1 方向とほぼ垂直面である (010) 面と、 OH-mpa^+ の酸素原子と 2 位の炭素原子をつなぐ C-O 結合とのなす角 ϕ を定義し、93-373 K の温度依存性を評価した。113、373 K において ϕ は、それぞれ 20.06、12.28° である。温度上昇に伴って ϕ は約 8° 減少している (Fig. 4-6 (a) の赤色プロット)。OH-mpa⁺ の C-N 結合を回転軸とし、NH₃ 基が奥行方向になる向きから OH 基を見たとき、反時計回りに約 8° 回転したことに対応する。また、OH-mpa⁺ と CH₃CN との水素結合に相当する O...N 間距離に着目すると、93-373 K で 1.03 % 程度の増加にとどまっております (Fig. 4-6 (a) の青色プロット)、OH-mpa⁺ の回転に CH₃CN が追随する (Fig. 4-6 (b)) とみなすことができる。通常、分子間相互作用の弱い、あるいは見られない分子間で、熱膨張に伴う分子再配列が顕著であることから、温度上昇に伴う超分子ラダー間の配列変化が顕著

だと示唆される。そこで、超分子ラダー間 DB18C6 の phenylene 環間距離 d_{ph} の温度依存性に着目した。93-373 K における d_{ph} の温度依存性を精査すると、93 K に比べて、373 K では、約 1.8 %短くなっている (Fig. 4-6 (d))。このことから、OH-mpa⁺の回転に CH₃CN が追隨して、超分子カチオンの方向に移動するラダー間に生じた空隙を埋めるように超分子カチオンのラダーが再配列し、 X_1 方向に 1.2 %の NTE を生じる。

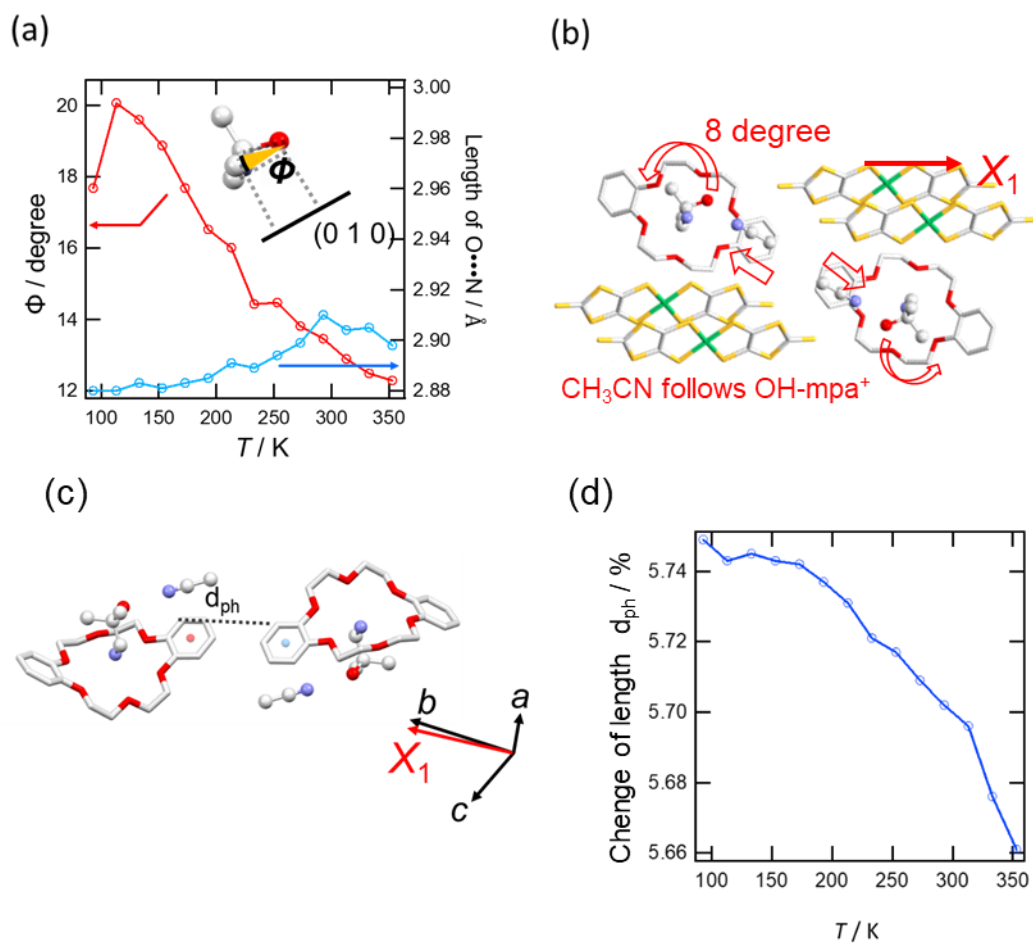


Fig. 4-6 (a) b 軸と垂直な面 (010) と OH-mpa^+ の酸素原子と炭素原子とのなす角 ϕ と CH_3CN の N 原子と隣接する OH-mpa^+ の酸素原子と形成する水素結合長の 93-373 K の温度依存性。(b) X_1 方向の分子再配列模式図。(c) b 軸方向長に隣接するジベンゾ[18]クラウン-6 のフェニレン環中心間距離 d_{ph} 。(d) フェニレン環中心間距離 d_{ph} の 113-373 K の温度依存性。

4-6. 脱溶媒結晶 **2**

393 K において、単結晶性が維持された脱溶媒結晶 **2** の構造解析が可能だった。Table 4-2. に 393-213 K の温度範囲での単結晶 X 線結晶構造解析より得られた結晶学的パラメータをまとめた。脱溶媒結晶 **2** において、213 K 以上に比べて、193 K 以下では、単位格子パラメータが変化し、単位格子体積 V が約 2 倍 ($2V$) になっていることから、構造相転移が示唆された。213-373 K の脱溶媒結晶を高温相の **2**_{HTP}、93-193 K の脱溶媒結晶を低温相の **2**_{LTP} と呼称し議論する。

Table 4-2. 脱溶媒結晶 **2**_{HTP} の異なる温度での結晶学的パラメータ

Crystal	2 _{HTP}		
Temperature / K	213	233	253
Crystal Dimensions /mm ³	0.98×0.269×0.217		
Chemical formula	C30 H36 N Ni O7 S10		
Formula weight	901.91		
Crystal system	<i>triclinic</i>		
Space group	<i>P</i> $\bar{1}$		
<i>a</i> , Å	8.4261(2)	8.4458(2)	8.4650(2)
<i>b</i> , Å	13.6391(4)	13.6406(4)	13.6429(4)
<i>c</i> , Å	17.0874(4)	17.1009(4)	17.1210(5)
α , deg	75.489(2)	75.496(2)	75.489(2)
β , deg	87.572(2)	87.478(2)	87.422(2)
γ , deg	86.647(2)	86.649(2)	86.674(2)
<i>V</i> , Å ³	1897.08(9)	1903.18(9)	1910.01(9)
<i>Z</i>	2		
<i>D</i> _{calc} , g·cm ⁻³	1.579	1.574	1.568
μ , (Mo) cm ⁻¹	1.107	1.104	1.100
$2\theta_{\text{max}}$, deg	58.55	58.542	58.508
Reflections measured	38263	38373	38533
Independent reflections	9161	9189	9225
Reflections used	9161	9189	9225
<i>R</i> ₁ ^a	0.0610	0.0626	0.0651
<i>R</i> _w (<i>F</i> ²) ^a	0.1827	0.2027	0.2037
GOF	1.021	1.006	1.030

Crystal	2•(HTP)		
Temperature / K	273	293	313
Crystal Dimensions /mm ³	0.98×0.269×0.217		
Chemical formula	C30 H36 N Ni O7 S10		
Formula weight	901.91		
Crystal system	<i>triclinic</i>		
Space group	<i>P</i> $\bar{1}$		
<i>a</i> , Å	8.4844(2)	8.5169(6)	8.5399(6)
<i>b</i> , Å	13.6443(4)	13.6463(9)	13.6520(9)
<i>c</i> , Å	17.1430(5)	17.1982(12)	17.2086(12)
α , deg	75.477(3)	75.422(6)	75.406(6)
β , deg	87.386(2)	87.381(6)	87.418(6)
γ , deg	86.709(2)	86.776(6)	86.762(6)
<i>V</i> , Å ³	1916.96(9)	1930.4(2)	1937.5(2)
<i>Z</i>	2		
<i>D</i> _{calc} , g·cm ⁻³	1.563	1.552	1.546
μ , (Mo) cm ⁻¹	1.096	1.088	1.084
2 θ _{max} , deg	58.46	58.682	58.606
Reflections measured	38700	36511	36741
Independent reflections	9263	9357	9380
Reflections used	9263	9357	9380
<i>R</i> ₁ ^a	0.0684	0.1183	0.1223
<i>R</i> _w (<i>F</i> ²) ^a	0.2202	0.3903	0.4038
GOF	1.016	1.038	1.037

Crystal	2•(HTP)		
Temperature / K	333	353	373
Crystal Dimensions /mm ³	0.98×0.269×0.217		
Chemical formula	C30 H36 N Ni O7 S10		
Formula weight	901.91		
Crystal system	<i>triclinic</i>		
Space group	<i>P</i> $\bar{1}$		
<i>a</i> , Å	8.5663(6)	8.5920(6)	8.6201(6)
<i>b</i> , Å	13.6563(9)	13.6650(9)	13.6748(9)
<i>c</i> , Å	17.2200(12)	17.2371(12)	17.2431(12)
α , deg	75.418(6)	75.386(6)	75.403(6)
β , deg	87.428(6)	87.459(6)	87.456(6)
γ , deg	86.746(6)	86.684(5)	86.597(6)
<i>V</i> , Å ³	1945.5(2)	1954.1(2)	1962.6(2)
<i>Z</i>	2		
<i>D</i> _{calc} , g·cm ⁻³	1.540	1.533	1.526
μ , (Mo) cm ⁻¹	1.080	1.075	1.070
2 θ _{max} , deg	58.526	58.450	58.608
Reflections measured	37853	38142	38644
Independent reflections	9420	9471	9513
Reflections used	9420	9471	9513
<i>R</i> ₁ ^a	0.1188	0.1153	0.1147
<i>R</i> _w (<i>F</i> ²) ^a	0.4016	0.3909	0.3967
GOF	1.015	1.002	0.966

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

4-7. 脱溶媒結晶 $\mathbf{2}_{\text{HTP}}$ の構造

脱溶媒結晶 $\mathbf{2}$ は、ゲスト分子の CH_3CN が脱離したにもかかわらず、単結晶性を維持していた。脱溶媒結晶 $\mathbf{2}_{\text{HTP}}$ の結晶構造を Fig.4-7 に示す。晶系は *triclinic* で、空間群は $P\bar{1}$ であった (Table 4-2.)。OH-mpa⁺、DB18C6、[Ni(dmit)₂] がそれぞれ 1 分子、結晶学的に独立であった (Fig.4-7 (a))。脱溶媒結晶 $\mathbf{2}_{\text{HTP}}$ でも、超分子カチオンが *a* 軸方向に配列し、1D 鎖を形成している点、[Ni(dmit)₂] 二量体が 1D に配列している構造は溶媒和結晶 $\mathbf{2}\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ と共通であった。また、脱溶媒結晶でも超分子カチオンの 1D 鎖に対して、反平行に配列した超分子カチオンの 1D 鎖が *b* 方向に隣接し、超分子ラダー配列を形成している。溶媒和結晶 $\mathbf{2}\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ において V 字型コンフォメーションを採っていた DB18C6 は、脱溶媒結晶 $\mathbf{1}$ ではゲスト分子の CH_3CN が占めていた空隙を埋めるようにフェニレン環のうち 1 つが折れ曲がり、Z 字型コンフォメーションを採っていた。溶媒和結晶 $\mathbf{2}_{\text{HTP}}$ では 1D 鎖内の超分子カチオン間に van der Waals 半径以下の相互作用は見られなかった一方、脱溶媒結晶 $\mathbf{2}_{\text{HTP}}$ では、1D 鎖内の超分子カチオン間で、隣接する OH-mpa⁺ の OH 基と DB18C6 の phenylene 環間で O-H $\cdots\pi$ 相互作用を形成していた。超分子ラダーは、[011] 方向に超分子ラダーが隣接し、(0-1 1) 面と平行な平面上に超分子カチオンの 2D 配列を形成している。ラダー間には、新たに隣接する DB18C6 と C-H $\cdots\pi$ 、 $\pi\cdots\pi$ で相互作用し、ラダー配列を安定化させている。また、OH-mpa⁺ は、溶媒和結晶 $\mathbf{2}\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ と比較して、*a* 軸の方向に隣接する Z 字型コンフォメーションを採るフェニレン環と O-H $\cdots\pi$ 相互作用を新たに形成していた。また、 $\mathbf{2}_{\text{HTP}}$ でも、超分子ラダー間に相当する *b* 軸方向に $\pi\cdots\pi$ 相互作用が生じていた (Fig. 4-7 (a) の緑色点線)。 $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ の二量体は、1D 鎖状の配列を維持するだけでなく、*a* 軸方向に隣接した他の $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ の 1D 鎖とも van der Waals 半径以下の分子接触があり、最近接 S 原子間距離は 3.790 Å であった (Fig. 4-7 (b) の赤色点線)。また超分子カチオンに着目し、OH-mpa⁺ と DB18C6 の配向を精査した。DB18C6 の O3 と O6、OH-mpa⁺ の N1 を通る平面 Plane_{O6-N1-O3} と、OH-mpa⁺ の N₁ と C₇、C₈ を通る平面 Plane_{C7-N1-C8} とのなす角 θ は 66.19° であり、溶媒和結晶 $\mathbf{2}\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ から 63.19° 回転していた (Fig. 4-7 (c))。

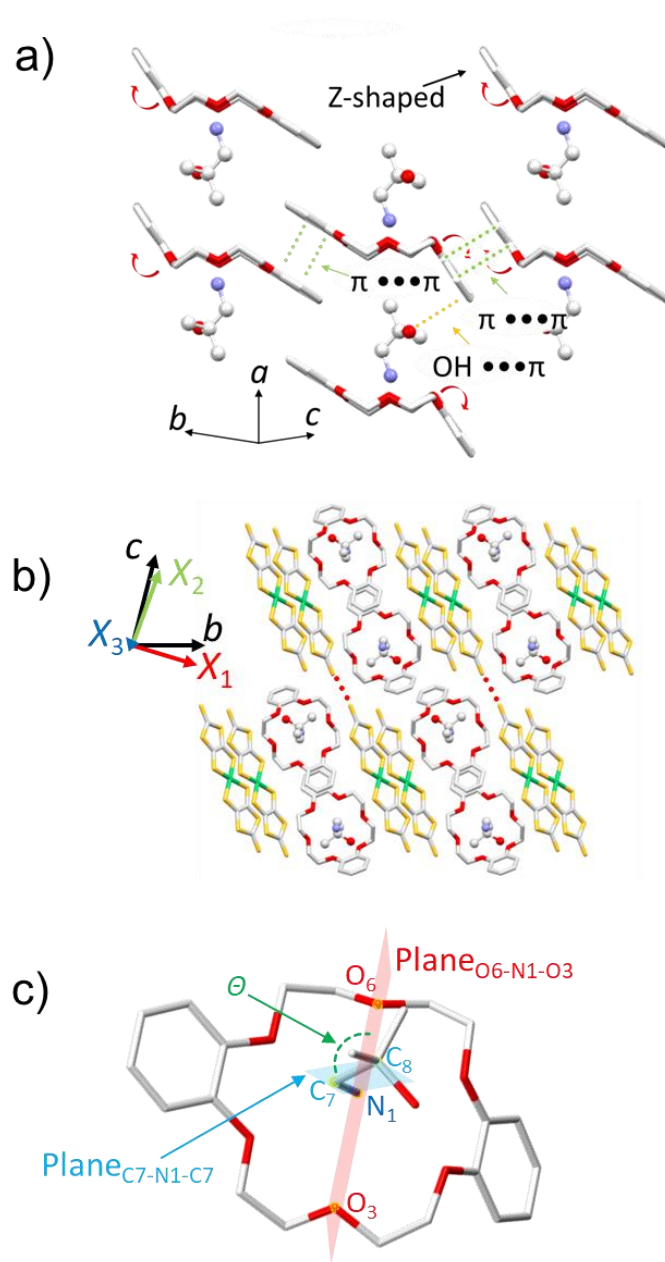


Fig.4-7 213 K における脱溶媒結晶 **2_{HTP}** の構造。水素原子は省略してある。(a) OH-mpa⁺ と DB18C6 からなる超分子カチオンの構造。(b) **2_{HTP}** の a 軸投影図及び *triclinic* 結晶の直交座標系を Pascal プログラムを用いて変換した principal axis X_1 、 X_2 、 X_3 。(c) DB18C6 の O3 と O6、OH-mpa⁺ の N1 を通る平面 $\text{Plane}_{\text{O6-N1-O3}}$ と、OH-mpa⁺ の N1 と C7、C8 を通る平面 $\text{Plane}_{\text{C7-N1-C8}}$ とのなす角 θ 。

Table 4-3. 脱溶媒結晶 **2**_{LTP} の異なる温度での結晶学的パラメータ

Crystal	2 _{LTP}		
Temperature / K	93	113	133
Crystal Dimensions /mm ³	0.98×0.269×0.217		
Chemical formula	C30 H36 N Ni O7 S10		
Formula weight	901.91		
Crystal system	<i>triclinic</i>		
Space group	<i>P</i> $\bar{1}$		
<i>a</i> , Å	15.5330(4)	15.5371(5)	15.5404(4)
<i>b</i> , Å	16.1443(5)	16.1435(5)	16.1612(4)
<i>c</i> , Å	17.4374(3)	17.4338(3)	17.4378(3)
α , deg	75.507(2)	75.461(2)	75.440(2)
β , deg	77.709(2)	77.680(2)	77.696(2)
γ , deg	62.451(3)	62.524(3)	62.594(3)
<i>V</i> , Å ³	3729.49(19)	3731.0(2)	3738.89(18)
<i>Z</i>	4		
<i>D</i> _{calc} , g·cm ⁻³	1.606	1.606	1.602
μ , (Mo) cm ⁻¹	1.127	1.126	1.124
$2\theta_{\max}$, deg	58.428	58.462	58.64
Reflections measured	70710	71327	72055
Independent reflections	17909	17939	18001
Reflections used	17909	17939	18001
<i>R</i> ₁ ^a	0.0612	0.0620	0.0639
<i>R</i> _w (<i>F</i> ²) ^a	0.1924	0.2029	0.2326
GOF	1.063	1.057	0.945

Crystal	2_{LTP}		
Temperature / K	153	173	193
Crystal Dimensions /mm ³	0.98×0.269×0.217		
Chemical formula	C30 H36 N Ni O7 S10		
Formula weight	901.91		
Crystal system	<i>triclinic</i>		
Space group	<i>P</i> $\bar{1}$		
<i>a</i> , Å	15.5628(4)	15.5699(4)	15.5827(4)
<i>b</i> , Å	16.1890(4)	16.2010(4)	16.2260(4)
<i>c</i> , Å	17.4531(4)	17.4479(4)	17.4377(4)
α , deg	75.395(2)	75.383(2)	75.438(2)
β , deg	77.684(2)	77.696(2)	77.775(2)
γ , deg	62.621(3)	62.725(3)	62.839(3)
<i>V</i> , Å ³	3754.19(19)	3760.87(19)	3772.67(19)
<i>Z</i>	4		
<i>D</i> _{calc} , g·cm ⁻³	1.596	1.593	1.588
μ , (Mo) cm ⁻¹	1.119	1.117	1.114
2 θ _{max} , deg	58.39	58.504	58.554
Reflections measured	72447	73060	74063
Independent reflections	18064	18120	18181
Reflections used	18064	18120	18181
<i>R</i> ₁ ^a	0.0623	0.0650	0.0742
<i>R</i> _w (<i>F</i> ²) ^a	0.1981	0.2143	0.2388
GOF	1.039	1.023	1.028

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

4-8. 脱溶媒結晶 **2**_{LTP} の構造

脱溶媒結晶 **2** において、213 K に比べ、単結晶構造解析で構造相転移が見られた。Fig. 4-8 に 93 K における **2**_{LTP} の構造を示した。晶系は *triclinic* で、空間群は $P\bar{1}$ であった (Table 4-3)。構造相転移前の脱溶媒結晶 **2**_{HTP} と比較して結晶学的に独立な OH-mpa⁺、DB18C6、[Ni(dmit)₂]、がそれぞれ 2 分子に増えていた。OH-mpa⁺ とジベンゾ[18]クラウン-6 からなる結晶学的に独立な超分子カチオン A、B をそれぞれピンク色と水色で示した (Fig. 4-8 (a))。[Ni(dmit)₂] の二量体は、1D 鎖状の配列を維持するだけでなく、*a* 軸方向に隣接した他の [Ni(dmit)₂] の 1D 鎖とも van der Waals 半径以下の分子接触があるのは相転移前の脱溶媒結晶 **2**_{HTP} と同じであった。(最近接 S 原子間距離は 3.779 Å であった)。直交座標系 **X**₁、**X**₂、**X**₃ の向きは脱溶媒結晶 **2**_{HTP} と比較すると、**X**₁ は超分子カチオンと [Ni(dmit)₂] の短軸方向であったが、**X**₂ は相転移前後で [Ni(dmit)₂] の長軸方向から短軸方向へ、**X**₃ は画面奥行から手前に向かう方向であった (Fig. 4-8 (c))。

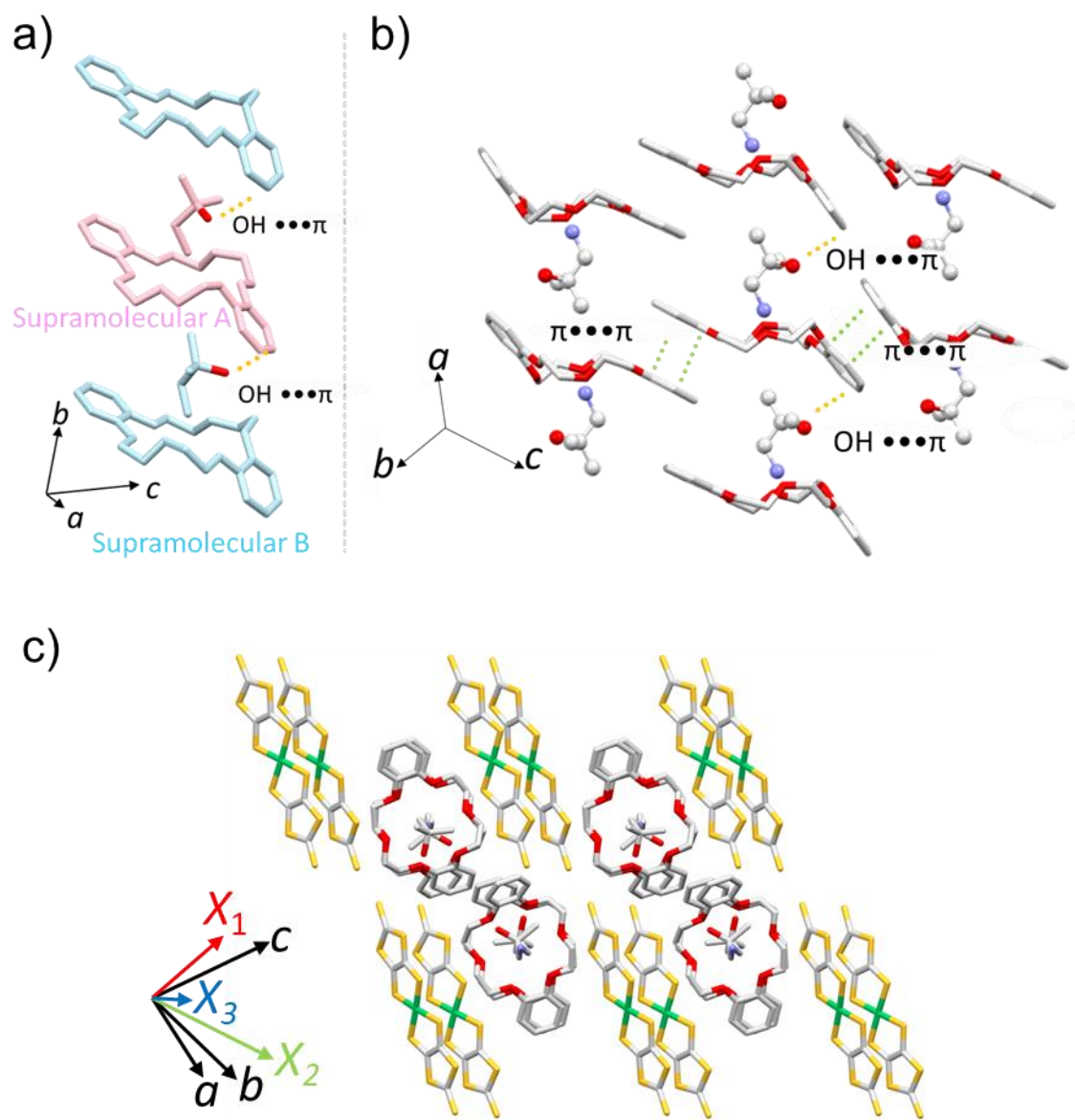


Fig. 4-8 193 K における 2_{LTP} の構造。水素原子は省略してある。(a) OH-mpa⁺と DB18C6 からなる結晶学的に独立な超分子カチオン A、B。(b) 193 K における 2_{LTP} の超分子ラダー配列。(c) 2_{LTP} の 93 K のパッキング構造及び *triclinic* の結晶を直交座標系を Pascal プログラムを用いて変換した principal axis X_1 、 X_2 、 X_3 。

また、脱溶媒結晶 **2**_{HTP} と **2**_{LTP} で、超分子カチオンの構造に差異が見られた。Z 字型コンフォメーションをとるフェニレン環の長軸と水平面とのなす角 θ を定義し比較すると、**2**_{HTP} は 7.86°であったのに対し、**2**_{LTP} では結晶学的独立な 2 つの超分子カチオン **A** と **B** でそれぞれ 9.34、11.22°であった (Fig. 4-9 (a))。また、超分子カチオン **A** の OH-mpa⁺ は超分子カチオン **B** に比べ約 60 度回転した構造をとっていた。また、V 字型コンフォメーションをとるフェニレン環と Z 字型コンフォメーションをとるフェニレン環を含む平面を取り、結晶学的に独立な 2 つの DB18C6 のそれらのなす角それぞれ φ_1 、 φ_2 を定義すると、それぞれ 22.85°と 31.54°であり **2**_{HTP} の角度 26.06°と比較して最大 17.4 %差が見られた (Fig. 4-9 (b))。

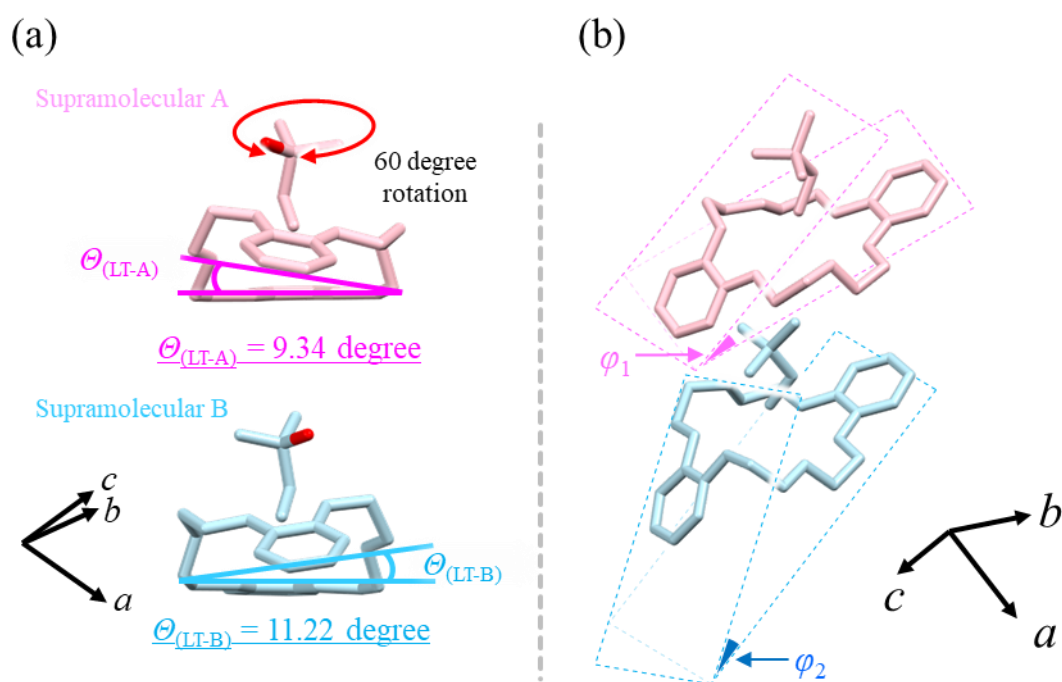


Fig. 4-9 (a) 193 K における脱溶媒結晶 **2**_{LTP} の結晶学的に独立な Z 字型コンフォメーションをとるフェニレン環の長軸と水平面とのなす角 θ 。 (b) 193 K における脱溶媒結晶 **2**_{HTP} の V 字型コンフォメーションをとるフェニレン環と Z 字型コンフォメーションをとるフェニレン環を含む平面を取り、結晶学的に独立な 2 つの DB18C6 のそれらのなす角それぞれ φ_1 、 φ_2 。

4-9. 溶媒和結晶 $2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ から、脱溶媒結晶 2_{HTP} への変化の分子再配列

Fig. 4-10 に溶媒和結晶 $2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ から、脱溶媒結晶 2_{HTP} への変化の分子再配列を示した。

4-2 項の Fig.4-2 より、まず溶媒和結晶 $2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ が温度 373 K に達すると、組成当たりの CH_3CN 4.6%が脱離する (Fig. 4-10 直線赤矢印)。そして、脱離した CH_3CN が占めていた空隙を埋めるように、DB18C6 のフェニレン環が折れ曲がり Z 字型コンフォメーションをとる (Fig. 4-10 曲線赤矢印)。結果、超分子ラダー同士が b 軸の方向に接近し (Fig. 4-10 黄色両矢印)、 $\pi \cdots \pi$ 相互作用が生じることでラダー配列間での 2D のインターアクションが生まれ、脱溶媒結晶 2_{HTP} の分子配列になると考えられる。この際、 OH-mpa^+ はおよそ 60° 回転し、 a 軸方向に隣接する DB18C6 フェニレン環と $\text{OH} \cdots \pi$ 相互作用が生じる。さらに、脱溶媒により $\text{OH} \cdots \pi$ 、 $\pi \cdots \pi$ などの相互作用が新たに生じ、分子間の相互作用が強くなったことが示唆される。

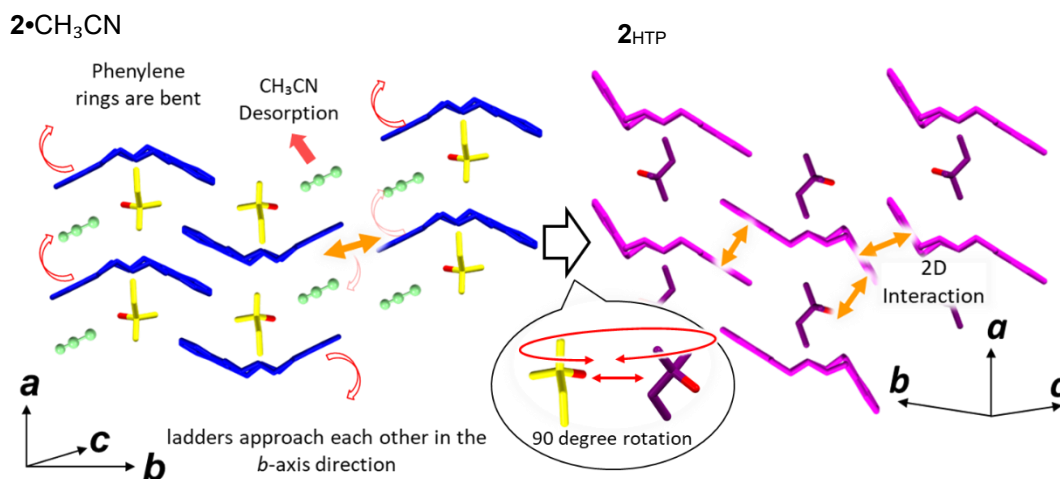


Fig. 4-10 溶媒和結晶 $2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ から、脱溶媒結晶 2_{HTP} への変化の分子再配列模式図。溶媒和結晶 $2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ 、脱溶媒結晶 2_{HTP} の OH-mpa^+ の炭素原子、DB18C6 をそれぞれ黄色と紫色、青色とピンク色で示している。 OH-mpa^+ の酸素原子とゲスト分子の CH_3CN はそれぞれ赤色と黄緑色で示した。

4-10. 脱溶媒結晶 2_{HTP} の熱膨張特性

脱溶媒結晶 2_{HTP} において、温度 213-373 K で Pascal プログラムを用いて *triclinic* の結晶を直交座標系に変換した (Fig. 4-11(a))。 X_2 、 X_3 はそれぞれ 0.5%、 2%ほどの PTE を示した。一方、 X_1 方向には 0.2%の比較的小さな PTE を示した。 X_1 方向における線熱膨張係数は $9.88 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ であった。

脱溶媒結晶 2_{HTP} の熱膨張特性について、分子配列の温度依存性を考察するために、 X_1 方向に隣接する DB18C6 $\cdots$ DB18C6 および DB18C6 $\cdots$ [Ni(dmit) $_2$]間に着目した。 [Ni(dmit) $_2$]の Ni 原子と DB18C6 の中心点との距離 $d_{\text{Ni-to-cent}}$ と、超分子ラダー内の DB18C6 の中心点同士の距離 $d_{\text{cent-to-cent}}$ を定義し、温度依存性を精査した (Fig. 4-11 (b))。 $d_{\text{Ni-to-cent}}$ は約 1.5 %の膨張を示したのに対し、 $d_{\text{cent-to-cent}}$ は約 1 %のわずかながらの収縮を示した (Fig. 4-11 (c))。この2つの距離の変化を考慮すると、 X_1 方向の正味の膨張率は約 0.6%となり、 X_1 方向の PTE とおおよそ対応する結果であった。

X_1 方向における DB18C6 $\cdots$ DB18C6 および DB18C6 $\cdots$ [Ni(dmit) $_2$]間の分子間相互作用を精査するため、213-373 K における各分子間の分子間相互作用の温度依存性を、CrystalExplorerを用いて計算した¹⁰⁾。結果を Fig 4-12 に示す。 $d_{\text{Ni-to-cent}}$ に対応する [Ni(dmit) $_2$]と DB18C6 との分子間相互作用は、213-373 K につれて -25.4 から -22.3 kJ / mol と 1.2 %ほどの減少が見られた。 $d_{\text{Ni-to-cent}}$ の約 1.5 %の膨張とおおよそ一致する変化率であることが分かり、 [Ni(dmit) $_2$]と DB18C6 の分子間相互作用の減少が X_1 方向への $d_{\text{Ni-to-cent}}$ の膨張と対応する。一方、 $d_{\text{cent-to-cent}}$ に対応する超分子レイヤー内の DB18C6 同士との分子間相互作用は、213-373 K につれて最大 -28.9 から -30.9 kJ / mol と 6.5 %ほどの増加しか見られなかった。 DB18C6 $\cdots$ DB18C6 および DB18C6 $\cdots$ [Ni(dmit) $_2$]間の、各温度での分子間相互作用の平均を求め温度依存性を精査すると (Fig 4-12) 293、353、373 K で飛びが見られるものの、213-233 K で $\pm 0.37\%$ の変化にとどまり、ほとんど変化がなかった。

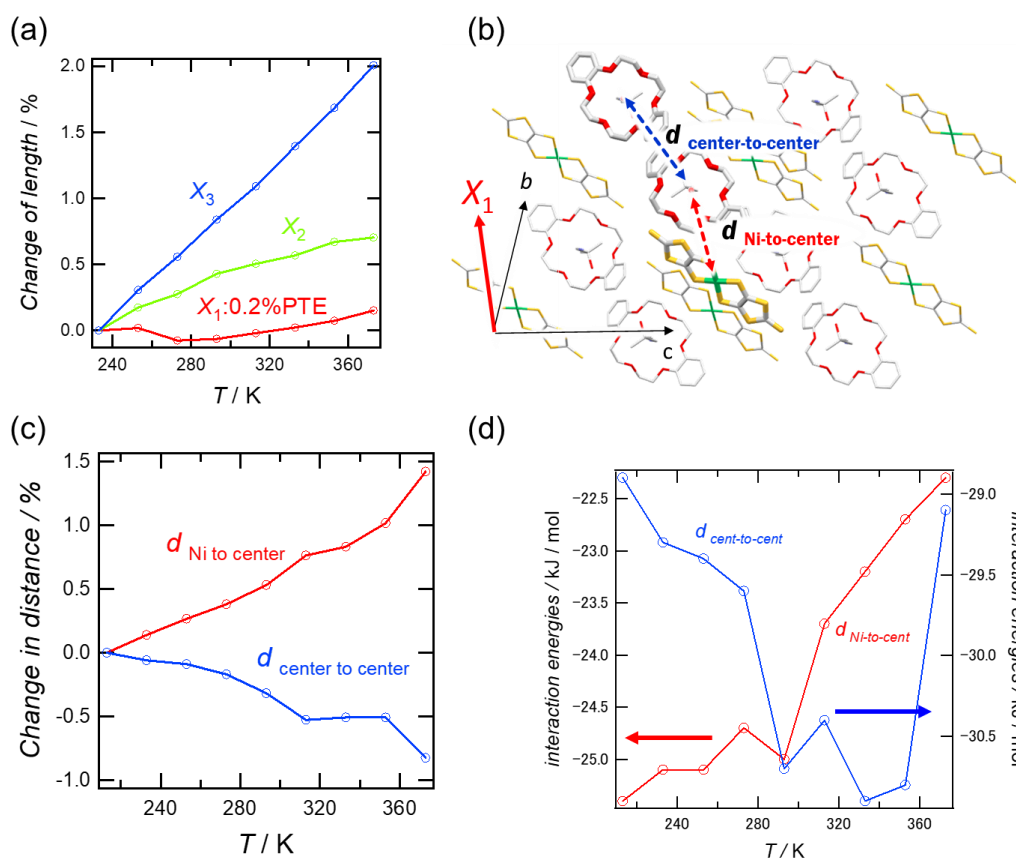


Fig .4-11 (a) 脱溶媒結晶 **2**_{HTP} の 213-373 K の直交座標系 X_1 、 X_2 、 X_3 の温度依存性。(b) $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ の Ni 原子と DB18C6 の中心点との距離 $d_{\text{Ni-to-cent}}$ と、超分子ラダー内の DB18C6 の中心点同士の距離 $d_{\text{cent-to-cent}}$ 。(c) $d_{\text{Ni-to-cent}}$ と $d_{\text{cent-to-cent}}$ の 213-373 K における温度依存性。(d) X_1 方向における DB18C6 $\cdots$ DB18C6 および DB18C6 $\cdots$ $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ 間の分子間相互作用の温度依存性。

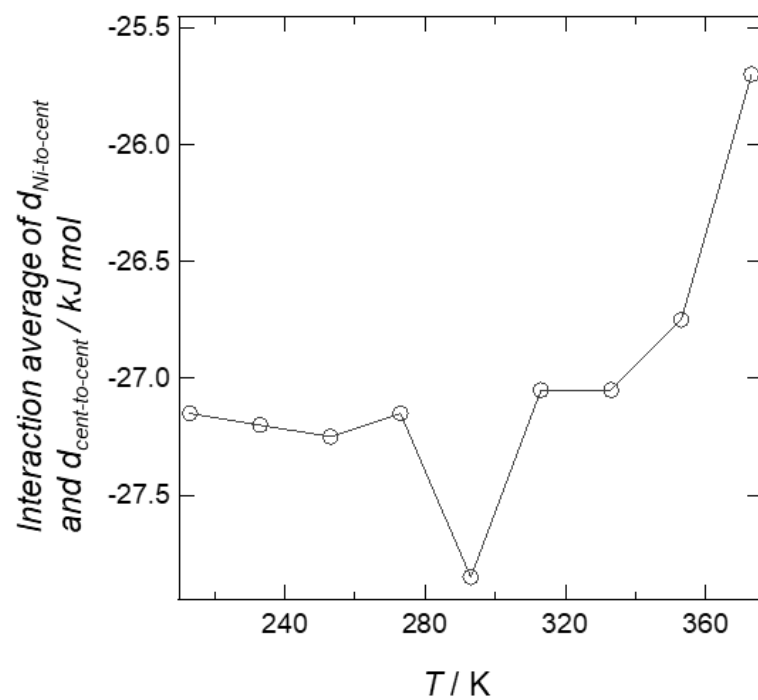


Fig. 4-12 DB18C6...DB18C6 および DB18C6...[Ni(dmit)₂]間の、各温度での分子間相互作用の平均の温度依存性。

4-11. 脱溶媒結晶 2_{LTP} の熱膨張特性

脱溶媒結晶 2_{LTP} において、温度 93-193 K で Pascal プログラムを用いて *triclinic* の結晶を直交座標系に変換した。 X_2 、 X_3 はそれぞれ 0.2%、1%ほどの PTE を示した。一方、 X_1 方向の、CLTE は $1.39 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ であり、ほとんどゼロ熱膨張 (near ZTE) を示した (Fig 4-13 (a))。

脱溶媒結晶 2_{LTP} の X_1 方向において、near ZTE が見られている。そこで、 X_1 方向に隣接する結晶学的に独立な 2 つの超分子カチオン **A** と **B** を考え、DB18C6 の中心点同士の距離それぞれラダー内の d_{A-A} 、 d_{B-B} 、ラダー間の d_{A-B} を定義し、 X_1 方向の分子間相互作用の温度依存性を精査した (Fig 4-13 (b))。結果、 d_{A-B} は 0.44 % の膨張が見られたのに対し、 d_{A-A} 、 d_{B-B} はそれぞれ、0.17、0.75 % の収縮が見られた (Fig 4-13 (c))。 X_1 方向長の温度依存性を精査するため、 d_{A-A} 、 d_{B-B} 、 d_{A-B} の各温度での平均のを求め、温度依存性を Fig 4-13 (d) に示した。結果温度依存性は見られず、ほとんどゼロに近い値の X_1 方向の正味の膨張率を支持する結果となり、超分子ラダー間の X_1 方向への near ZTE と対応する結果となった。

また Fig. 4-14 に、 d_{A-A} 、 d_{B-B} 、 d_{A-B} の分子間相互作用に対応する量子化学計算の、93-193 K における温度依存性を、CrystalExplorer⁵⁾を用いて計算した結果を示す。 d_{A-B} に対応する DB18C6 同士との分子間相互作用は、93-193 K につれて -34.2 から -33.7 kJ/mol と 1.4 % ほどの変化が見られた一方、 d_{A-A} 、 d_{B-B} に対応する DB18C6 同士との分子間相互作用はそれぞれおよそ 0 %、2.4 % の変化が見られた。これらのことから、超分子ラダー内の DB18C6 同士相互作用は、超分子ラダー外の DB18C6 同士の同士相互作用に比べて大きく、 X_1 方向への near ZTE を支持することが分かった。

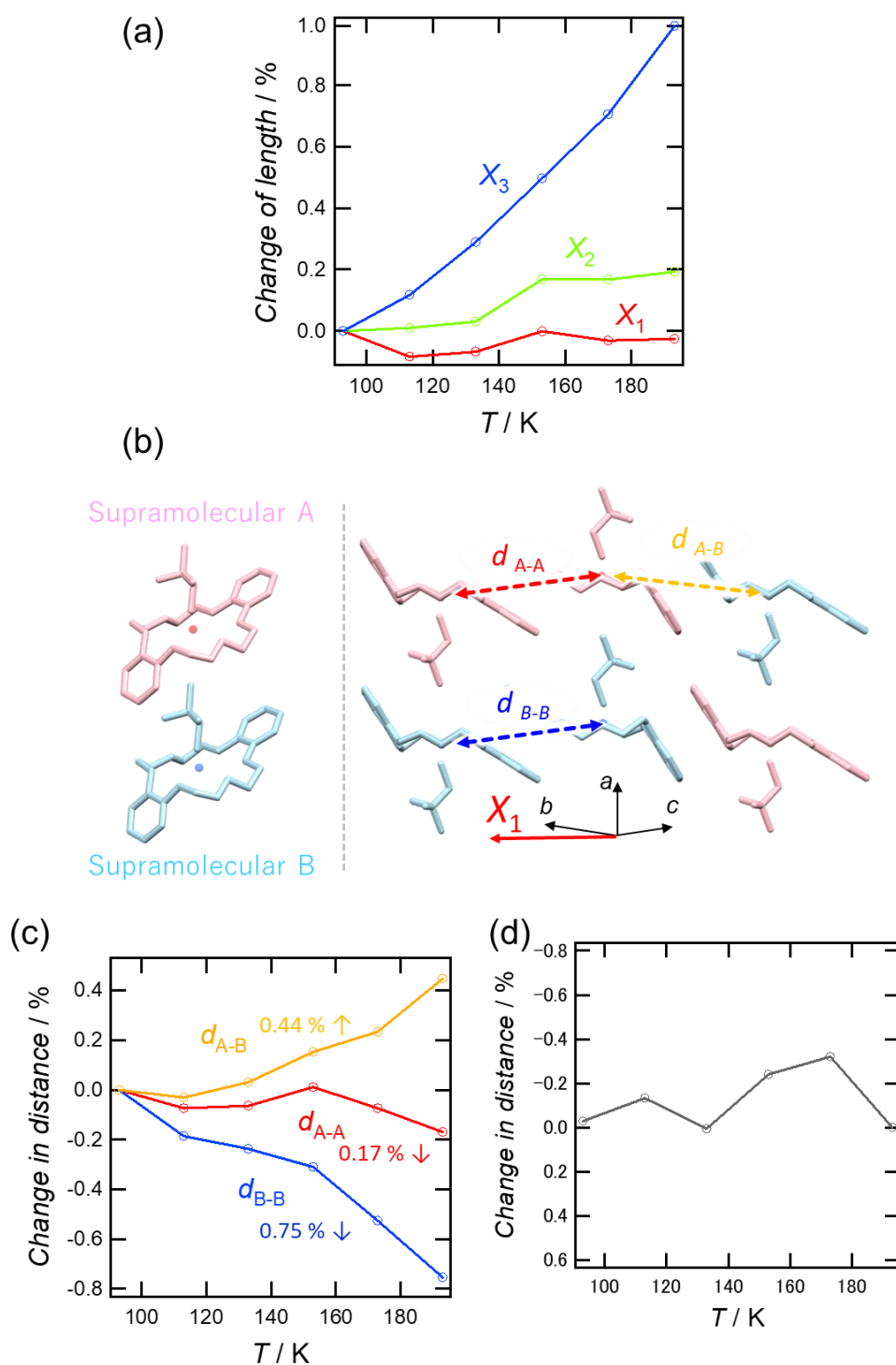


Fig 4-13 (a) 脱溶媒結晶 $2 \cdot (\text{LTP})$ の 93-193 K の直交座標系 X_1 、 X_2 、 X_3 の温度依存性。(b) X_1 方向に隣接する結晶学的に独立な DB18C6 の中心点同士の距離、 d_{A-A} 、 d_{B-B} 、 d_{A-B} 。(c) d_{A-A} 、 d_{B-B} 、 d_{A-B} の 93~193 K における温度依存性。(d) d_{A-A} 、 d_{B-B} 、 d_{A-B} の平均の温度依存性。

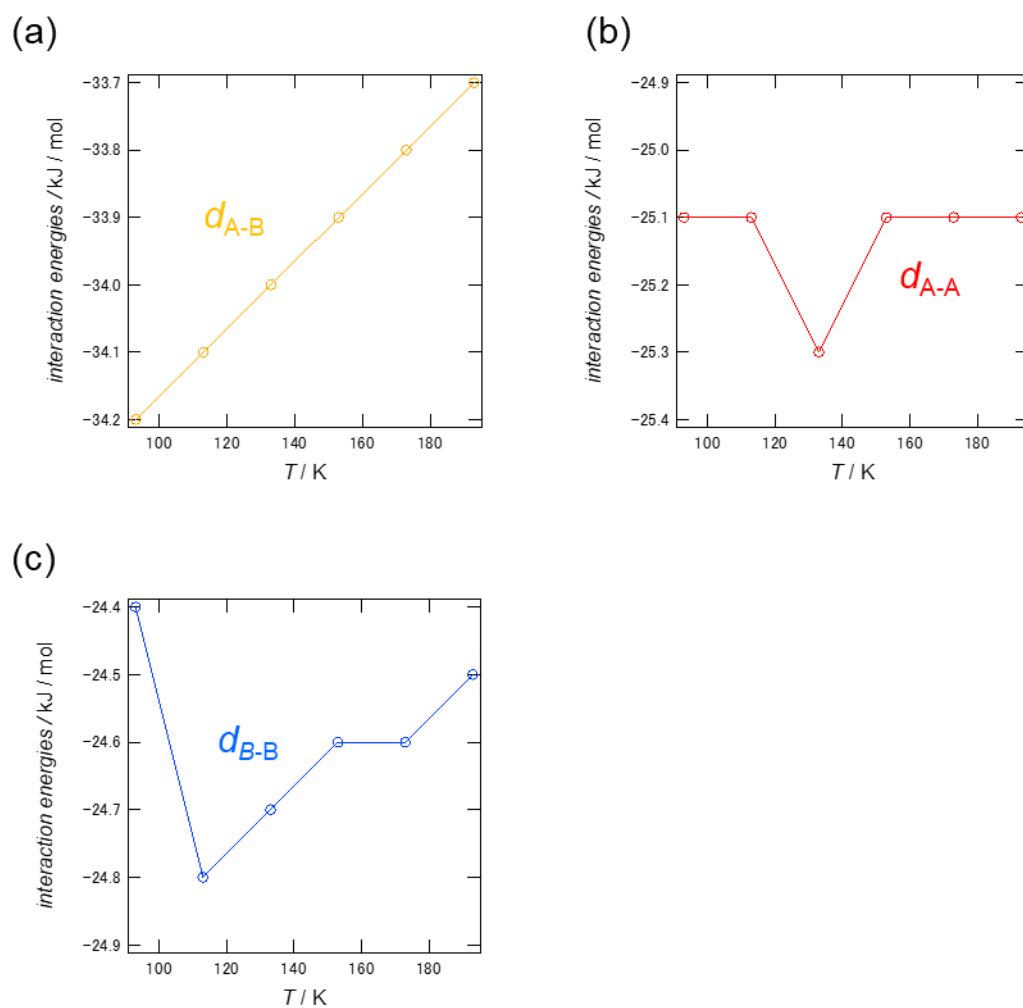


Fig. 4-14 (a)、(b)、(c) それぞれ d_{A-B} 、 d_{A-A} 、 d_{B-B} の分子間相互作用に対応する量子化学計算の、93-193 K における温度依存性。

4-12. 溶媒和結晶 $2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ の誘電率の温度-周波数依存性

溶媒和結晶 $2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ の単結晶を用いて、誘電率の温度-周波数依存性測定を行った (Fig. 4-15)。交流電場の印加方向は溶媒和結晶 $2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ の b 軸方向に対応する。熱重量測定より、溶媒和結晶 $2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ の結晶溶媒は 390 K 付近で脱離することが分かっている。そこで、溶媒和結晶 $2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ の誘電率の温度-周波数依存性の測定を 410 K まで適応したのちに冷却し、加熱方向で再測定した。再測定の 2nd heating の結果が脱溶媒結晶 **1** の測定に対応する。結果、溶媒和結晶 $2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ 、脱溶媒結晶 **1** とともに、複素誘電率実部 ϵ_1 は、温度上昇に対して 300 K 付近から単調増加するだけであった。これは、弱い半導体電子伝導を示す $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ に特徴的な応答であるため、 $2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ 、**2** とともに分子間で比較的強固な相互作用が働いており、分子が動的にふるまわない事に対応する。

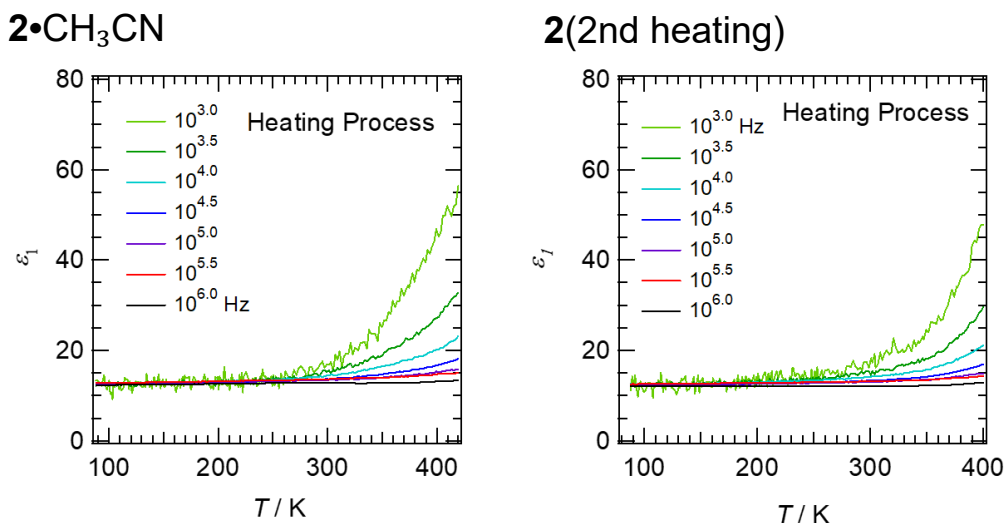


Fig. 4-15 溶媒和結晶 $2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ の単結晶を用いた、誘電率の温度-周波数依存性。電極の印加方向は b 軸方向に対応する。再測定の 2nd heating の結果が脱溶媒結晶 **2** の測定に対応する。

4-13. 溶媒和結晶 $2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ および脱溶媒結晶 **2** の磁化率の温度依存性

Fig. 4-16 (c)に溶媒和結晶 $2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ および脱溶媒結晶 **2** の磁化率の温度依存性を示した。 $\chi_m T$ versus T プロットにおいて、青いマーカーが溶媒和結晶 $2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ 、赤いマーカーが脱溶媒結晶 **2** を示している。磁化率の解析を行ううえで、磁気交換相互作用 J が $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ 間のトランスファー積分の 2 乗に比例することを考慮した。Fig. 4-16 (a)より、溶媒和結晶 $2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ において $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ は 2 量体を形成し、 a 軸方向に沿って 1 次元鎖状に配列している。93 K の結晶構造から、拡張ヒュッケル法に基づいて二量体内および二量体間のトランスファー積分それぞれ t_{intra} および t_{inter} を計算したところ、それぞれ 123. 9、0.986 meV であり、2 量体内の相互作用が磁化率に対して支配的であった。そこで一重項-三重項熱励起モデルで解析したが実測値を再現することができなかった Fig. 4-16 (c) 黄色線)。そこで、二量体内のトランスファー積分の温度依存性を評価したところ、温度上昇に対して J が小さくなっていることが分かった (Fig. 4-16 黒三角のマーカー)。また、 $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ 間の平面角度 $\Phi_{\text{S1-S2-S14}}$ と、平面間距離 $d_{\text{dmit-plane}}$ の温度依存性を評価すると (Fig. 4-16 (a)、(b))、温度上昇につれて $\Phi_{\text{S1-S2-S14}}$ が 1.3%の減少、 $d_{\text{dmit-plane}}$ が 3.2%の上昇が見られ、磁気挙動の温度依存性がみられた (Fig. 4-16 (b))。そこで、 J が温度依存することを考慮した一重項-三重項熱励起モデルを適応したところ、 $J/k_B = 0.358 T - 162$ 、 $g = 2.00$ のパラメータで結果を再現することができた (Fig. 4-16 青線)。

脱溶媒結晶 **2** において、 $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ の 2 量体が、 a 軸方向に沿って 1 次元鎖状に配列している点は溶媒和結晶と同一だが、脱溶媒により隣接鎖間にも分子接触が生じていた。273 K の結晶構造を元にトランスファー積分を計算したところ、二量体間および鎖間にも微弱ながら 10.24 meV と相互作用が生じていた。磁化率の温度依存性は、220-300 K までは、キュリー定数 $C = 0.384 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ をパラメータとするキュリーワイス則で再現できたが、それ以下の温度では結果を再現できなかった。4-8.項で示した通り、脱溶媒結晶 **2** は単結晶構造解析より、193 K で構造相転移が生じており Fig. 4-16 (c)赤三角マーカーで示したプロットにも構造相転移由来と思われる異常が見られた (Fig. 4-16 (c) 矢印で示した)。結晶学的に

独立な $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ が2分子に増加している。193 K 以下での磁化率の温度依存性を再現するために、二量体間での磁気交換相互作用を考慮する必要がある。

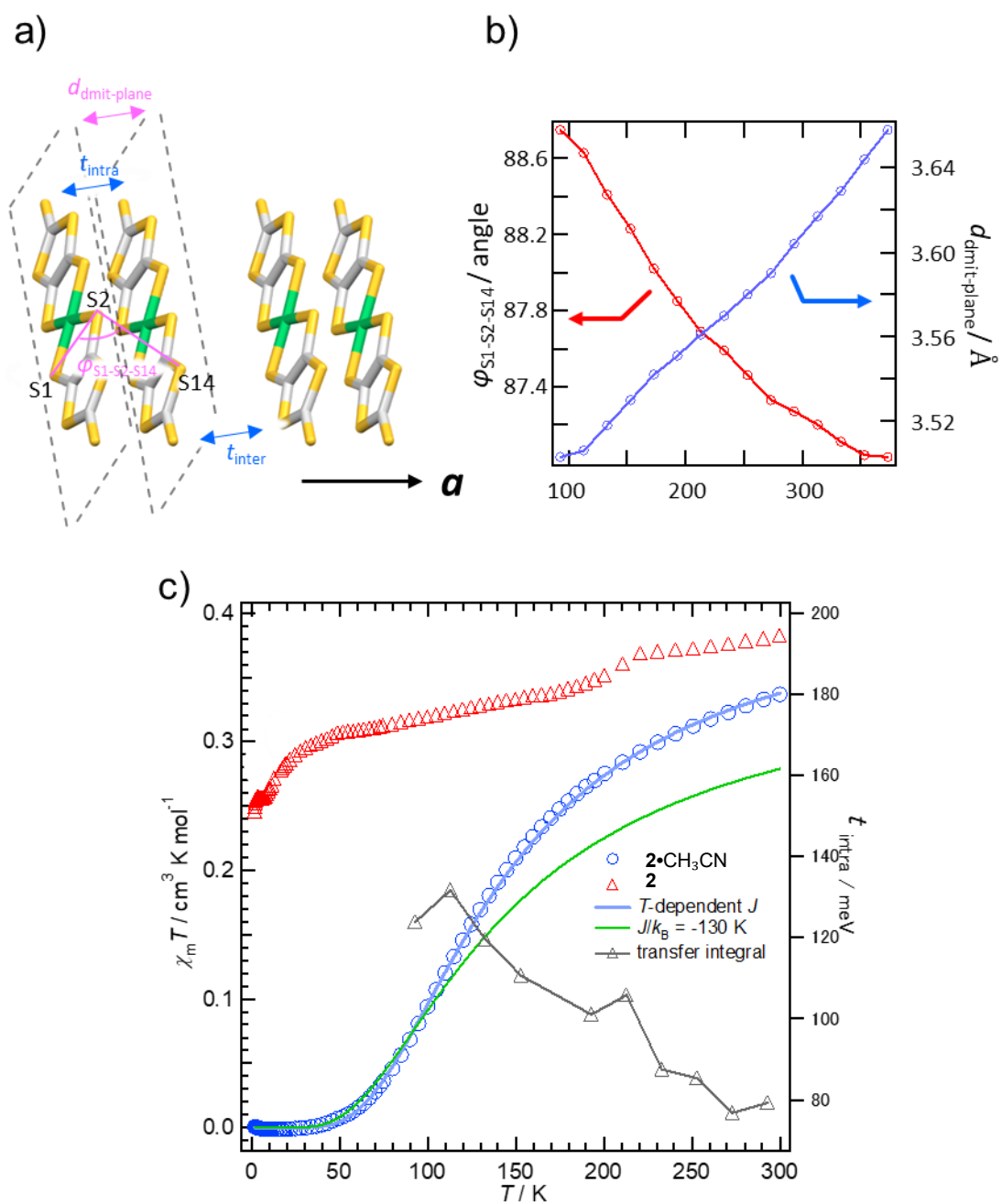


Fig. 4-16 (a)溶媒和結晶 $2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ における 2 量体を形成し、 a 軸方向に沿って 1 次元鎖状に配列している $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ 。 (b) 溶媒和結晶 $2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ における $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ 間の平面角度 $\phi_{\text{S1-S2-S14}}$ と、平面間距離 $d_{\text{dmit-plane}}$ の温度依存性。 (c) 溶媒和結晶 $2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ および脱溶媒結晶 2 の磁化率の温度依存性。青いマーカーが溶媒和結晶 $2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ 、赤いマーカーが、脱溶媒結晶 2 を表している。

4-14. まとめ

本章では、先行研究で用いた $i\text{BA}^+$ の 2 位にヒドロキシ基を導入した 2-hydroxy-2-methylpropane-1-ammonium (OH-mpa^+) をカチオンとして用いた (OH-mpa^+)(DB18C6)($[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$) $\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ を作製した。 CH_3CN からの蒸発法により、結晶内に組成当たり 1 分子の CH_3CN を含む溶媒和結晶 $\mathbf{2}\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ 、結晶 $\mathbf{2}\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ を 393 K で加熱し、溶媒が脱離した脱溶媒結晶 $\mathbf{2}$ を得た。また、脱溶媒結晶においては温度 213 K の単結晶構造解析で、構造相転移が見られた。溶媒和結晶 $\mathbf{2}\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ においては、超分子カチオンが 2 次元的にラダー配列を形成し、その配列内にゲスト分子の CH_3CN が包接されていた。 $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ は二量体を形成し、 a 軸の方向に 1D に配列していた。また、溶媒和結晶 $\mathbf{2}\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ は、直交座標系の X_1 方向に 1.2 % の NTE が見られた。Z 字型コンフォメーションをとる DB18C6 がゲスト分子が占めていた空隙を埋めるように再配列したことにより、ゲスト分子の再吸着は見られなかった。一方で、脱溶媒結晶 $\mathbf{2}_{\text{HTP}}$ と $\mathbf{2}_{\text{LTP}}$ においては、ゲスト分子の CH_3CN が脱離したにもかかわらず単結晶性を維持しており、 CH_3CN が占めていた空隙を埋めるように、DB18C6 のフェニレン環が折れ曲がり、Z 字型コンフォメーションをとっていた。また、直交座標系の X_1 方向には、小さな PTE が見られ、特に脱溶媒結晶 $\mathbf{2}_{\text{LTP}}$ においてはゼロ熱膨張、near ZTE とも言える挙動を示した。

4-15. Reference

- 1) N. Saba, et al.: J. Ind. Eng. Chem. 67, 1 (2018).
- 2) L. Dobrzanska et al. *J. Angew. Chem. Int. Ed.* 2006, 45, 5856–5859.
- 3) T. Kamiyama et al, *J. Phys. Chem. Lett.* 2020, 11, 6785.
- 4) M. K. Panda , T. Runčevski , S. Chandra Sahoo , A. A. Belik , N. K. Nath , R. E. Dinnebier and P. Naumov , *Nat. Commun.*, 2014, 5 , 4811
- 5) G. C. George III. et.al. *Cryst. Growth Des.* 2024, 24, 2468-2474
- 6) H. Zhang. Et.al. *Chem. Eur. J.* 2024, 30
- 7) T. Nakamura et al, *CrystEngComm*, **2021**, 23, 2756-2763
- 8) 金丸和矢、高橋 仁徳、黄瑞康、薛晨、中村貴義、分子科学討論会、4P028、2022.09.22, 横浜.
- 9) M. J. Cliffe et al, *J. Appl. Cryst.* **45**, 1321 (2012)
- 10) P. R. Spackman. Etal. *J. APPL. CRYSTALLOGR*, 2021, Vol54, 1600-5767

第 5 章

結語、謝辞、業績

5-1. 結語

本研究では、ゲスト分子が脱離しても単結晶性を維持することができる分子性結晶作製のために、 iBA^+ と DB18C6 を組み合わせた超分子カチオンを $[Ni(dmit)_2]$ に導入した結晶を作成し、構造物性に関する研究を行った。また、 iBA^+ の 2 位に OH 基を導入した $OH-mpa^+$ と、コンフォメーション変化期待できる DB18C6 からなる超分子カチオンからなる結晶を作成した。本研究で得られた成果を以下にまとめる。

- 1) $1 \cdot 0.4CH_3CN$ は、アセトニトリルの占有率が約 40 %であり、残りの 60%がアセトニトリルを含まない空隙であったにもかかわらず、単結晶性を維持した。これは、結晶中の空隙に隣接する iBA^+ の動的挙動によるものである。空隙は結晶中でスイスチーズのようにランダムに配置されている。スイスチーズのような空隙領域における iBA^+ の分子運動に由来する分極は、リラクサー的な誘電異常を示し、ランダムな空隙を持つ結晶における分子運動の導入が、リラクサー応答を示す分子誘電体の設計に新たな視点を提供し、ゲスト分子包接とクラウンエーテルのコンフォメーション変化に有効であり、部分的にゲスト分子が脱離した結晶でも単結晶性を維持させることへの新たなアプローチを開拓した。
- 2) $2 \cdot CH_3CN$ はアセトニトリルが脱離すると、単結晶性を保ったまま DB18C6 のコンフォメーション変化が生じるとともに、隣接超分子間での $\pi \cdots \pi$ 相互作用が強く働くことによる、熱的挙動変化を示した。 $OH-mpa^+$ と DB18C6 からなる超分子カチオンを導入した結晶が分子性結晶において、結晶内分子のコンフォメーション変化とゲスト分子が脱離しても単結晶性の維持が同時に起こる非常に稀で興味深い挙動を示す例として提案する。

5-2. 謝辞

本研究は北海道大学 環境科学院 環境物質科学専攻 電子科学研究所教授である中村貴義教授のご指導のもと進めさせていただきました。修士課程の2年間、博士課程の3年間、暖かいご支援を下さりありがとうございました。大変深く感謝申し上げます。また、北海道大学大学院環境科学院、環境物質科学専攻、ナノ環境材料コースの八木一三教授、並びに神谷裕一教授、並びに北海道大学 地球環境科学研究院 野呂真一郎教授にはお忙しい中本論文の副査をご快諾していただきました。大変深く感謝申し上げます。そして、北海道大学電子科学研究所助教 高橋仁徳先生には実験方法や機器分析の方法、論文の記述方法に始まりまして、果ては私自身の進路や悩み事に至るまで幅広くご指導ご鞭撻をいただきました。先生なくしては私の研究活動、学生生活は成り立たないものとなっていたと思います。いつもご多忙の中ありがとうございました。大変深く感謝申し上げます。また、北海道大学、地球環境科学研究院 野呂研究室の野呂真一郎教授と鄭キン特任助教には熱重量分析にてお世話になりました。この場を借りて感謝申し上げます。また、中村研究室の同期である羽田将人君、北海道大学大学院 環境科学院 環境物質科学専攻 ビジュ研究室の吉田和矢君とは日々の生活の苦楽を共にし、大変充実した大学院生活を送ることができました。大変深く感謝申し上げます。

最後に、5年間の長い大学院生活を様々な面でサポートしてくださった家族に感謝申し上げます。

2025年3月 金丸和矢

5-3. 研究業績

1. 論文 (学位論文関係)

- (1) Molecular motion in supramolecular ionic crystal of Swiss cheese structure. (スイスチーズ構造の超分子イオン結晶における分子運動)、Chemistry Letters, Volume 53, Issue 11, November 2024, upae206,
Kazuya Kanamaru, Kiyonori Takahashi, Rui-Kang Huang, Chen Xue, Jia-bing Wu, Shin-ichiro Noro, Takayoshi Nakamura

2. 講演 (学位論文関係) Presentations (related to dissertation submitted for the degree)

- (1) 金丸和矢、高橋仁徳、黄 瑞康、薛 晨、呉 佳冰、中村 貴義：「結晶溶媒を含む[Ni(dmit)₂]塩における溶媒脱離に伴う構造変化と熱膨張の多段階変化」、第 32 回有機結晶シンポジウム、(令和 6 年 10 月)
- (2) 金丸和矢、高橋仁徳、黄 瑞康、薛 晨、呉 佳冰、中村 貴義：「2-hydroxy-2-methylpropan-1-aminium/[18]crown-6 誘導体からなる超分子カチオンを導入した[Ni(dmit)₂]塩の構造と物性」、日本化学会 第 104 春季年会 (2024)、(令和 6 年 3 月)
- (3) 金丸和矢、高橋仁徳、黄 瑞康、薛 晨、呉 佳冰、中村 貴義：「分岐鎖アルキルアンモニウムを含む超分子カチオンを導入した[Ni(dmit)₂]塩の溶媒和・脱溶媒結晶の構造と物性」、第 31 回有機結晶シンポジウム、(令和 5 年 10 月)
- (4) 金丸和矢、高橋仁徳、黄 瑞康、薛 晨、呉 佳冰、中村 貴義：「2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-アンモニウム/ジベンゾ[18]クラウン-6 超分子カチオンを導入した[Ni(dmit)₂]塩の結晶溶媒脱離にともなう構造変化と磁性」、日本化学会 第 103 春季年会 (2023)、(令和 5 年 3 月)
- (5) Kazuya Kanamaru, Kiyonori Takahashi, Rui-kang Huang, Chen Xue, Takayoshi Nakamura : 「 Dielectric response of crystals containing branched alkylammonium/dibenzo[18]crown-6 supramolecular cations upon solventdesorption」, The China-Japan Bilateral Symposium on Material Science, (令和 4 年 12 月)
- (6) Kazuya Kanamaru, Kiyonori Takahashi, Rui-kang Huang, Chen Xue, Takayoshi Nakamura : 「Cooperative motion of supramolecular cation composed of branched-chain alkylammonium and dibenzo[18]crown-6 in [Ni(dmit)₂] salts」, 8th Asian Conference on Coordination Chemistry, (令和 4 年 7 月)
- (7) 金丸和矢、高橋仁徳、黄 瑞康、薛 晨、呉 佳冰、中村 貴義：「分岐鎖アルキルアンモニウム/[18]crown-6 誘導体からなる結晶における協同的分子運動と誘電応答」、第 16 回分子科学討論会、(令和 4 年 7 月)

Appendix

OH-mpa⁺と Benzo[18]crown-6(B18C6)、18C6 を組み合わせた超分子カチオンからなる結晶
の構造と物性

A-1. 緒言

第4章で述べたように、OH-mpa⁺のOH基は水素結合のような比較的強い分子間相互作用を形成するため結晶内にゲスト分子を取り込み、ゲスト分子も結晶内で分子運動することが期待できる。本項では、OH-mpa⁺に組み合わせるクラウンエーテルとして、Benzo[18]crown-6 (B18C6) と[18]crown-6 (18C6) を用いた超分子カチオンを[Ni(dmit)₂]塩に導入した結晶、(OH-mpa)(Benzo[18]crown-6)[Ni(dmit)₂]₃•MeOH (3•MeOH) 、 (OH-mpa)([18]crown-6)[Ni(dmit)₂]₃•acetone (3•acetone)を合成した。結晶 3•MeOH と 3•acetone はそれぞれ、結晶学的に1分子独立なメタノールとアセトンゲスト分子として包接していた。

A-2. 結晶作製

各結晶は、アセトンとメタノール混合溶媒からの蒸発法により作製した。Table A-3-1 に示した分量で、[Ni(dmit)₂]のアセトン溶液 20ml 及び OH-mpa⁺と対応するクラウンエーテルのアセトンとメタノール混合溶液 20ml をバイアル瓶に加え、二つの溶液を混合した後、室温で7-14日静置させ、黒色の単結晶を得た。

Table A-1 結晶作成に用いた原料

結晶	1-amino-2-methyl- 2-propanol / mmol	B18C6 or 18C6 / mmol	TBA[Ni(dmit) ₂] / mmol
3•MeOH	0.576	0.97	0.0567
3•acetone	0.576	0.97	0.0567

Table A-2 各結晶の結晶学的パラメータ

Crystal	3•MeOH	3•acetone
Temperature / K	93	93
Chemical formula	C40 H41 N2 Ni3 O7 S30	C25 H41 N Ni O8 S10
Formula weight	1799.68	862.90
Crystal system	<i>triclinic</i>	<i>monoclinic</i>
Space group	$P\bar{1}$	$P2_1$
a , Å	8.90960(10)	11.0858(2)
b , Å	15.9691(2)	13.0528(2)
c , Å	22.8082(3)	13.1195(3)
α , deg	92.8440(10)	90
β , deg	93.8510(10)	102.196(2)
γ , deg	93.8150(10)	90
V , Å ³	3225.84(7)	1855.56(6)
Z	2	2
D_{calc} , g•cm ⁻³	1.853	1.544
μ , (Cu $K\alpha$) cm ⁻¹	1.886	1.130
$2\theta_{max}$, deg	62.322	58.658
Reflections measured	77023	24933
Independent reflections	17368	8778
Reflections used	17368	8778
R_1^a	0.0421	0.0376
$R_w(F^2)^a$	0.1185	0.0991
GOF	1.003	1.011

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

A-3. 結晶 3•MeOH の構造

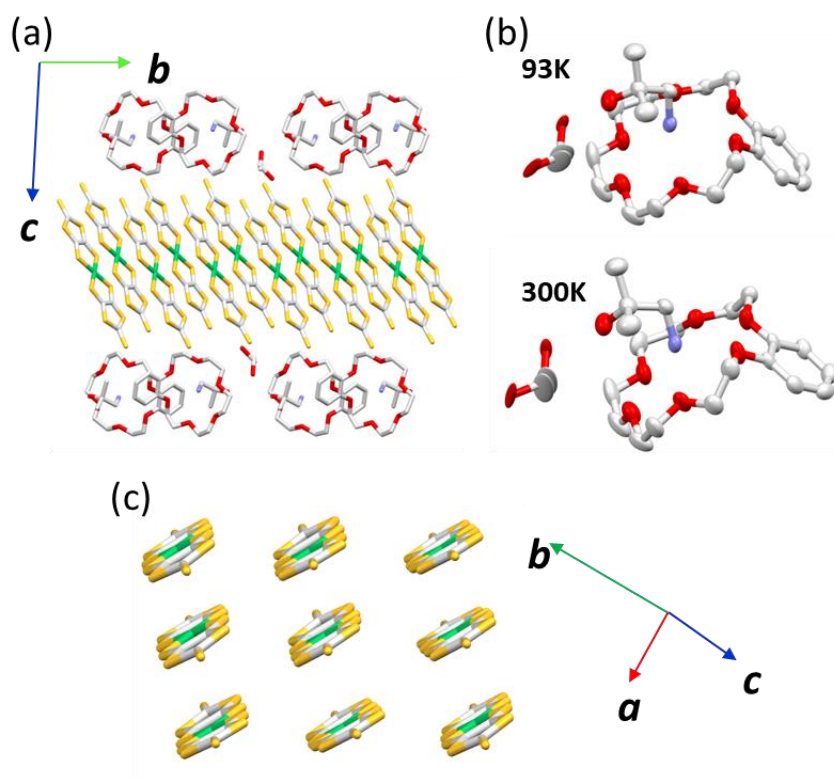


Fig. A-1 温度 93 K における結晶 3•MeOH の構造。水素原子は省略してある。(a) 3•MeOH の a 軸投影図。(b) 温度 93 K と 300 K の超分子カチオンの thermal ellipsoid モデル。(c) $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ の 1 次元カラム構造。

晶系は *triclinic* であり、空間群は $P\bar{1}$ であった (Table A-2)。OH- mpa^+ 、B18C6、 $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ 、MeOH がそれぞれ 1 : 1 : 3 : 1 の比で結晶化していた。結晶中で $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ は 1 次元カラムを形成し、 ab 面と平行な平面上に 2 次元シート状に配列していた (Fig. A-1 (c))。 $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ の 2D 配列間で OH- mpa^+ と B18C6 が超分子を形成するとともに、結晶溶媒のメタノールを含んで 2D 層を形成していた (Fig. A-1 (a))。また、93 K と 300 K における超分子カチオンを異方性温度因子表示で比較したところ、顕著な変化は無かった一方で、結晶中のメタノールは 2 サイトでディスオーダーしており (Fig. A-1 (b))、メタノールの占有率を足して 1 になるように解析したところ、93 K で 0.585 : 0.415、300 K では 0.631 : 0.369 の占有率で解析が収束した。

A-4. 結晶 3•MeOH の抵抗率の温度依存性

アニオンラジカルである $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ は、その価数によってさまざまな電気・磁気特性を示すことが知られており、例えば $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ の価数が $-1 < \delta < 0$ の時は、 π - π や S-S 原子間の相互作用を介した電子伝導性を示し、半導体や金属、超伝導の塩を与えることが知られている¹⁾。結晶 2•MeOH の $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ は部分酸化されており、アニオンとカチオンの比から $\delta = 1/3$ と推定された。そこで、 $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ の 1 次元カラム構造の積層方向である b 軸の方向に電極を印加し、2 端子法で抵抗率の温度依存性を測定した。室温から温度低下とともに抵抗率が上昇し、半導体的挙動が見られた (Fig. A-2 (a))。抵抗率は 170 K 付近に飛びがあり何らかの相転移が示唆され、アレニウスプロットで、170K 付近で活性化エネルギーが約 3 倍変化していることがわかった (Fig. A-2 (b))。そこで、結晶 3•MeOH の分子運動の温度依存性を精査するため、単結晶 X 線構造解析を 93-300 K までの各温度で測定し、2 サイトにディスオーダーしているゲスト分子の占有率の温度依存性を評価した (Fig. A-2 (d))。図中の黄色のマーカーは part 1、緑色のマーカーは part 2 を示している (Fig. A-2 (c))。結果、占有率の異常が 170 K 付近に見られ、この温度域からゲスト分子の配向変化が $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ の電気伝導度に影響した可能性があることが分かった。

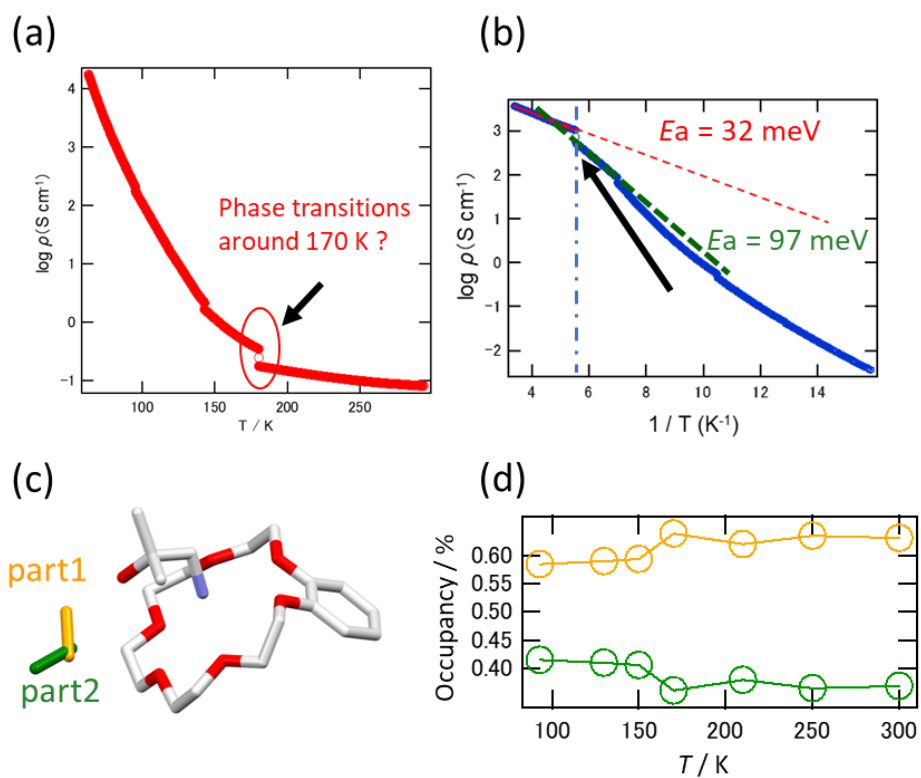


Fig. A-2 (a) 結晶 3•MeOH の抵抗率の温度依存性。(b) 結晶 3•MeOH のアレニウスプロット。(c) 結晶 3•MeOH の超分子カチオンと 2 サイトにディスオーダーしているゲスト分子。(d) 93-300 K における 2 サイトにディスオーダーしているゲスト分子の占有率の温度依存性。

A-5. 結晶 3•acetone の構造

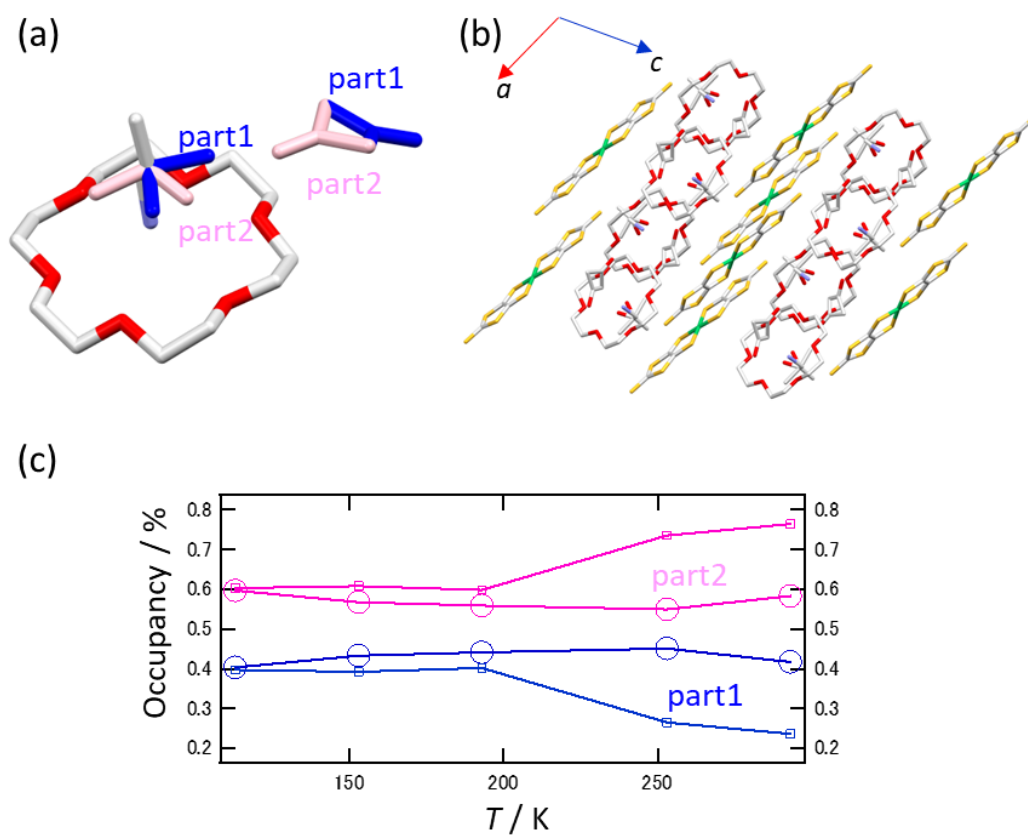


Fig. A-3 温度 293 K における結晶 3•acetone の構造。水素原子は省略してある。(a) 超分子カチオンとゲスト分子のアセトン。OH-mpa⁺とアセトン分子の 2 サイトのディスオーダーをピンク色と青色で示してある。(b) 結晶 3•acetone の *b* 軸投影図。

晶系は *triclinic* であり、空間群は $P\bar{1}$ であった (Table A-2)。OH-mpa⁺、18C6、[Ni(dmit)₂]、アセトンが 1 分子結晶学的に独立であった。OH-mpa⁺ およびアセトンはそれぞれ 2 サイトにディスオーダーしており、2 分子が接近している状態では分子間水素結合を形成していた (Fig. A-3 (a))。そこで、120 K から室温まで 40 K おきに結晶 3•acetone の単結晶 X 線構造解析を測定し、ディスオーダーサイト占有率の温度依存性を評価した。青色のプロットがディスオーダーサイトの part 1、ピンク色が part 2 を、丸のマーカは OH-mpa⁺、四角のマーカはアセトンの占有率を示している (Fig. A-3 (c))。OH-mpa⁺ の占有率は、温度依存性は見られない一方でアセトンは、193 K 以上で温度依存性が見られ、結晶内分子運動が示唆された。そこで、分極反転が期待できる *a* 軸方向に電極を印加し、誘電率の温度一周波数依存性を測定したところ、結晶内の分子運動が始まることが示唆された 190 K 付近から誘電率実部 ϵ_1 が上昇する挙動が、370K 付近では、溶媒脱離による誘電異常が見られた (Fig. A-4)。

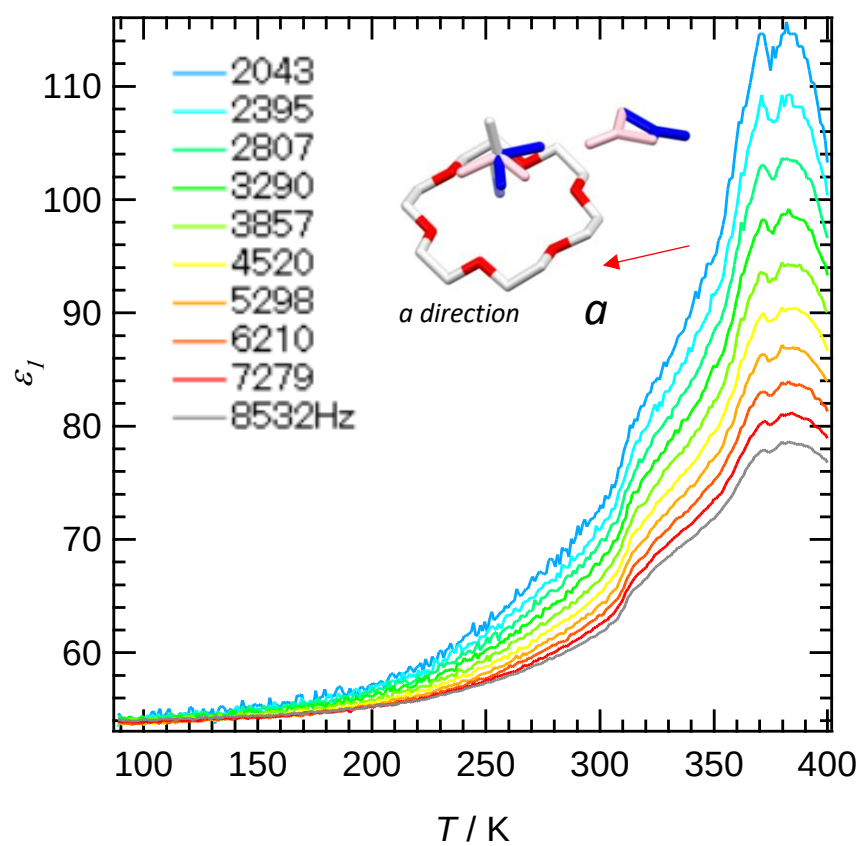


Fig. A-4 結晶 3•acetone の誘電率の温度—周波数依存性

A-6. Reference

- 1) T.Nakamura et al, Nature. 1998, 394, 159.

参考論文

本論文は博士学位論文（環境）として
北海道大学に提出されたものである

2025 年 3 月

金丸 和矢