

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

(北大院環境¹・北大電子研²) ○金丸 和矢¹、高橋 仁徳^{1,2}、黄 瑞康^{1,2}、薛 晨^{1,2}、中村 貴義^{1,2}

Structural and Magnetic Changes upon Solvent Desorption from Crystal of [Ni(dmit)₂] Salt with Supramolecular Cation Composed of 2-hydroxy-2-methylpropane-1-ammonium and Dibenzo[18]crown-6 (¹ Graduate School of Environmental Science, Hokkaido University, ²Research Institute for Electronic Science, Hokkaido University)○Kazuya Kanamaru¹, Kiyonori Takahashi^{1,2}, Rui-kang Huang^{1,2}, Chen Xue^{1,2}, Takayoshi Nakamura^{1,2}

Supramolecular cations can be used to develop diverse functions associated with molecular motion in crystals. Herein, we report the crystal structure and magnetic properties of (OH-mpa⁺)(DB[18]crown-6)[Ni(dmit)₂]⁻•CH₃CN (**1**•CH₃CN) and desolvated crystal **1**, where OH-mpa⁺ and DB[18]crown-6 are 2-hydroxy-2-methylpropane-1-ammonium and dibenzo[18]crown-6, respectively. CH₃CN was desorbed from **1**•CH₃CN at around 393 K while maintaining the single crystallinity. From **1**•CH₃CN to **1**, DB[18]crown-6 changed from V-shaped conformation to a Z-shaped one, and OH-mpa⁺ rotated slightly with the C-N bond as the rotational axis after CH₃CN desorption. Crystal structure and magnetic properties will be discussed in detail.

Keywords : Single-crystal-to-single-crystal transformation; Supramolecular Cation; Molecular Magnetism; Anion Radical salt; Solvent desorption from crystal

超分子カチオンを利用することで、結晶内での分子運動に伴う多様な機能を開拓することが出来る。今回我々は 2-hydroxy-2-methylpropane-1-ammonium (OH-mpa⁺)と Dibenzo[18]crown-6 (DB[18]crown-6)からなる超分子カチオンを導入した結晶(OH-mpa⁺)(DB[18]crown-6)[Ni(dmit)₂]⁻•CH₃CN (**1**•CH₃CN)における、CH₃CN 脱離に伴う結晶内分子再配列およびそれと連動した磁性について報告する。

Fig. 1 に 93 K における **1**•CH₃CN の *a* 軸投影図を示す。結晶中では OH-mpa⁺ と DB[24]crown-6 が超分子カチオンを形成し、さらに OH-mpa⁺の OH 基は CH₃CN と水素結合を形成していた。[Ni(dmit)₂]⁻ は 2 量体を形成し、*a* 軸方向に配列していた。結晶 **1**•CH₃CN を 393 K まで加熱すると単結晶性を維持したまま CH₃CN が脱離し、結晶 **1** となった。結晶 **1** では DB[18]crown-6 の 2 つのフェニレン環のうち 1 つが折れ曲がり、DB[18]crown-6 が Z 字型コンフォメーションを取るとともに OH-mpa⁺ が C-N 結合を軸として回転し、CH₃CN 脱離後の単結晶性を維持していた。当日は構造変化に伴う磁性についても併せて報告する。

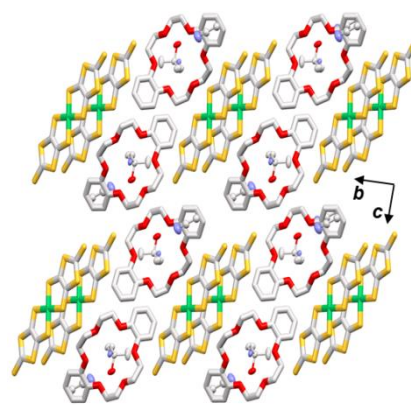


Fig. 1 **1**•CH₃CN の *a* 軸投影図 (93 K)。