

結晶内で回転するカチオンのアルキル鎖修飾による熱膨張制御と磁性

(北大電子研) ○高橋 仁徳・小門 憲太・黄瑞康・薛晨・中村貴義

Control of Thermal Expansion and Magnetism through the Modification of Alkyl Chains of Rotational Cations (*Research Insitute for Electronic Science, Hokkaido University*
○Kiyonori Takahashi, Kenta Kokado, Rui-kang Huang, Chen Xue, Takayoshi Nakamura

Supramolecular cations consisting of 1-alkyl pyridazinium derivatives and dibenzo[24]crown-8 (DB[24]crown-8) were introduced into $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ salts to obtain isostructural crystals of $(\text{Rpy}^+)_2(\text{DB}[24]\text{crown-8})_3([\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-)_2$ ($\text{Rpy} = 1\text{-methylpyridinium}^+ (1), 1\text{-ethylpyridinium}^+ (2)$). In the crystals, DB[24]crown-8 was stacked along the a axis, forming a one-dimensional (1D) column, and the cation was included in the column. $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ formed a dimer and was arranged to fill the voids between the supramolecular cations. Negative thermal expansion (NTE) along the b axis ($-100 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) was observed in the crystal **1**, in which the NTE was enhanced by molecular motion. The temperature dependence of magnetic susceptibility of both crystals obeyed singlet-triplet thermal excitation model with the variation of magnetic exchange interaction (J) between $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$, where J was decreased with increasing temperature.

Keywords : Magnetism; Crystalline-state Molecular Motion; Supramolecular Cation; Anion Radical Salts; Structural Phase Transition

Pyridazinium と dibenzo[24]crown-8 (DB[24]crown-8) からなる超分子カチオンを導入した $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ 塩において、負の熱膨張 (NTE) が分子運動によって促進されること、 $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ 間の磁氣的相互作用 (J) が温度上昇とともに増加するため、磁化率 (χ_m) が特異な温度依存性を示すことを明らかにした。¹ 本研究では pyridinium カチオンへのアルキル鎖修飾による熱膨張制御を目的に、 $(\text{Rpy}^+)_2(\text{DB}[24]\text{crown-8})_3([\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-)_2$ ($\text{Rpy} = 1\text{-methylpyridinium}^+ (1), 1\text{-ethylpyridinium}^+ (2)$) 結晶を合成し、その構造および磁性について検討したので報告する。

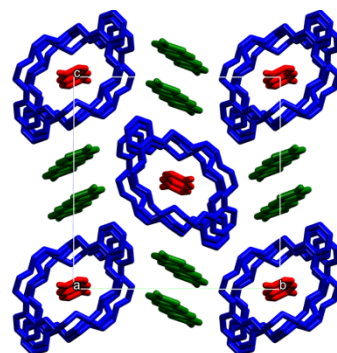


図 1. 結晶 **1** の a 軸投影図。

両結晶は同型であり、結晶中では DB[24]crown-8 が a 軸方向に積層し 1D カラムを形成し、カチオンがカラム内に包接されていた (図 1)。 $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ は 2 量体を形成し、超分子カチオン温 1D カラム間の空隙を埋めるように 1D で配列していた。**1** は b 軸方向の線熱膨張係数 (100-293 K) が $-100 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ を超える巨大な NTE を示す一方、**2** は負の熱膨張を示さなかった。両結晶の χ_m の温度依存性は、温度上昇とともに J が減少する Singlet-Triplet thermal excitation model に従い、2 量体内のトランスファー積分が温度上昇とともに減少することと対応していた。

1) 高橋仁徳、中村貴義 *et al*, 第 15 回分子科学討論会、オンライン、2020 年 9 月