

(4X-3fluoroanilinium)(crown ether)超分子カチオン(X = F, Cl, Br)
を含む[Ni(dmit)₂]塩の作製と結晶構造
(北大電子研)

○遠藤 大五郎、久保 和也、野呂 真一郎、中村 貴義

Synthesis and crystal structures of [Ni(dmit)₂] salts with (4X-3-fluoroanilinium)(crown ether)
supramolecular cations (X = F, Cl, Br)

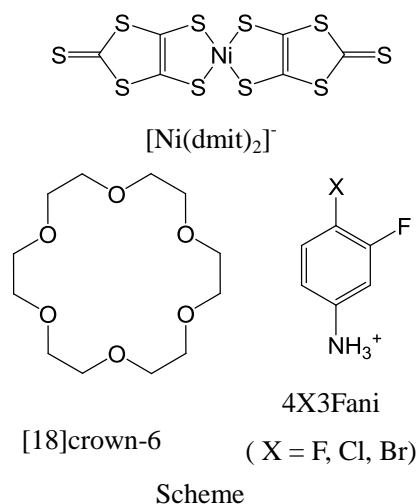
Research Institute for Electronic Science, Hokkaido University
Daigoro Endo, Kazuya Kubo, Shin-ichiro Noro, Takayoshi Nakamura

[Ni(dmit)₂]錯体は固体状態で強磁性や超伝導といった様々な電子物性を示すことが知られている。これらの物性は[Ni(dmit)₂]の電子状態と固相内の分子配列によって支配されており、様々なカウンターカチオンを用いた分子配列制御に関する研究が数多く報告されている¹。我々は金属イオンやアリアルアンモニウムがクラウンエーテルによって包接された超分子カチオンをカウンターカチオンに用いた結晶内における[Ni(dmit)₂]アニオンの配列制御を試みており、これまでにスピンラダーや強磁性などの発現を報告している²。また超分子カチオンは固体内の周辺環境により構成分子の動的自由度を持つことがある。

(*m*-fluoroanilinium)(dibenzo[18]crown-6)[Ni(dmit)₂]結晶では超分子カチオン周辺に回転可能な空間があり、*m*-fluoroanilinium の flip-flop 運動による双極子モーメントの変化によって order-disorder 型の強誘電性が発現している³。このことから磁性と強誘電性が共存する系の設計において超分子カチオンの利用は有効な指針であると考えられる。今回 4-halo-3-fluoroanilinium(4X3Fani⁺, X = F, Cl, Br)に着目した。4X3Fani⁺は *m*-fluoroanilinium の分子骨格をベースに 4 位にもハロゲン原子を持つことから、分子内の双極子モーメントの増大を見込むことができる。またハロゲン原子の大きさは F < Cl < Br であり、分子間との相互作用にも影響するため、置換原子による結晶構造の変化も期待できる。[18]crown-6 と 4X3Fani⁺からなる超分子カチオンを含んだ [Ni(dmit)₂]塩を作製し、4 位のハロゲン原子による結晶構造の変化および超分子カチオン周辺の動的環境確保を試みた。

H 型拡散セルを用い 24°C、CH₃CN 溶液中で[18]crown-6 の存在下、4X3FaniBF₄ (X = F, Cl, Br)と (*n*-tetrabutylammonium)[Ni(dmit)₂]のカチオン交換により 1 週間で黒色の単結晶を得た。

図 1 に 173K における結晶 **1** (X=Cl) の結晶構造を示す (*triclinic, P-1*, $a = 8.3625(4)\text{\AA}$, $b = 16.7064(8)\text{\AA}$, $c = 23.1348(9)\text{\AA}$, $\alpha = 98.3744(11)^\circ$, $\beta = 93.1841(11)^\circ$, $\gamma = 90.7712^\circ$, $V = 3191.9\text{\AA}^3$, $Z = 4$)。組成は (4Cl3Fani)([18]crown-6)[Ni(dmit)₂]₃ · CH₃CN であり、結晶学的に独立な 1 個の超分子カチオンと [Ni(dmit)₂] 3 分子、結晶溶媒の CH₃CN 1 分子から構成されている。[Ni(dmit)₂]は *a+c* 軸方向へ積層して



Scheme

いる。2種の $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ 二量体 A,B が存在し、二量体内の Ni-Ni 距離は A で 3.79\AA 、B は 3.78\AA であった。4Cl3Fani⁺と[18]crown-6 は NH~O 水素結合により超分子カチオン構造を形成している。N-O 間の平均距離は 2.94\AA であった。超分子カチオン同士は弱い π - π 相互作用により二量化しており、面間の C-C 距離は 3.57\AA 。この超分子二量体と CH_3CN 2 分子が a 軸方向に沿って交互に並んでいた。4Cl3Fani 周辺には回転可能な空間は確保されていない。

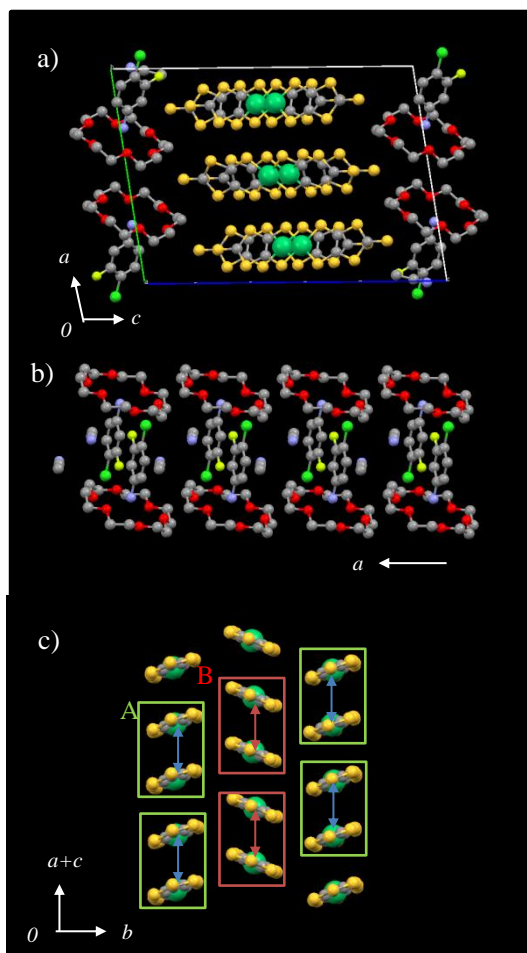


図 1. 結晶 1 の(a)結晶構造、(b)超分子構造
(c) $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ 配列

結晶 2 (X=Br) の 173K における結晶構造を図 2 に示す (*triclinic, P-1*, $a = 9.3686(4)\text{\AA}$, $b = 15.1040(8)\text{\AA}$, $c = 22.8520(10)\text{\AA}$, $\alpha = 106.1569(17)^\circ$, $\beta = 94.4984(13)^\circ$, $\gamma = 91.4646(18)^\circ$, $V = 3092.56\text{\AA}^3$, $Z = 4$)。組成は $(4\text{Br}3\text{Fani})([\text{18}]\text{crown-6})[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_3 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ であり超分子カチオンと $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ の比は 1:3 と結晶 1 と同様だが結晶溶媒を含んでいない。結晶内では $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ の単量体と二量体が混在し、 $a+b$ 軸方向へ積層している。超分子カチオンは NH~O 水素結合によって形成しており N-O 平均距離は 2.87\AA であった。結晶 1 で見られた超分子カチオン同士の二量化は見られなかった。[18]crown-6 の異方性温度因子は大きく、高温での回転が示唆されるが、4Br3Fani⁺周辺には十分な回転スペースは無かった。 $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ と 4Br3Fani⁺は接近していて S-Br 距離はファンデルワールス半径の和より小さい 3.3\AA であった。

結晶 2 (X=Br) の 173K における結晶構造を図 2 に示す (*triclinic, P-1*, $a = 9.3686(4)\text{\AA}$, $b = 15.1040(8)\text{\AA}$, $c = 22.8520(10)\text{\AA}$, $\alpha = 106.1569(17)^\circ$, $\beta = 94.4984(13)^\circ$, $\gamma = 91.4646(18)^\circ$, $V = 3092.56\text{\AA}^3$, $Z = 4$)。組成は $(4\text{Br}3\text{Fani})([\text{18}]\text{crown-6})[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_3 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ であり超分子カチオンと $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ の比は 1:3 と結晶 1 と同様だが結晶溶媒を含んでいない。結晶内では $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ の単量体と二量体が混在し、 $a+b$ 軸方向へ積層している。超分子カチオンは NH~O 水素結合によって形成しており N-O 平均距離は 2.87\AA であった。結晶 1 で見られた超分子カチオン同士の二量化は見られなかった。[18]crown-6 の異方性温度因子は大きく、高温での回転が示唆されるが、4Br3Fani⁺周辺には十分な回転スペースは無かった。 $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ と 4Br3Fani⁺は接近していて S-Br 距離はファンデルワールス半径の和より小さい 3.3\AA であった。

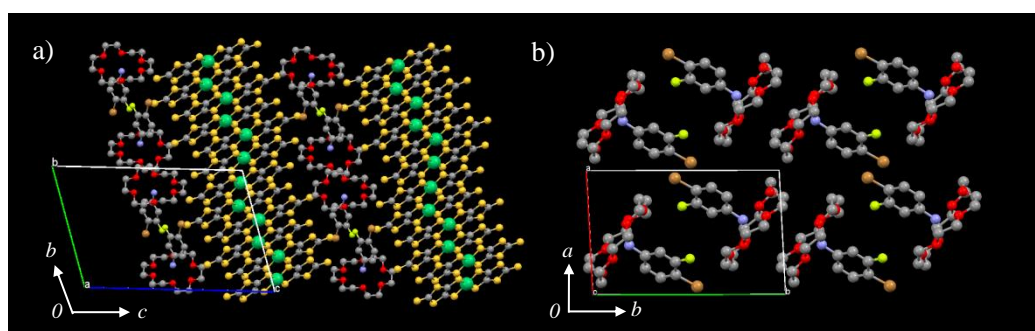


Fig2. 結晶 2 の(a)結晶構造、(b)超分子構造

References

- 1) R. Kato, *Chem Rev.* **2004**, *104*, 5319-5346.
- 2) S.Nishihara, T. Akutagawa, T. Hasegawa, T. Nakamura, *Chem Comm.* **2002**, *5*, 408-409.
- 3) T. Akutagawa, H. Koshinaka, D. Sato, S. Takeda, S. Noro, H. Takahashi, R. Kumai, Y. Tokura, T. Nakamura, *Nature Mater.* **2009**, *8*, 342-347.