

アダマンタン超分子カチオンを用いた 分子ローターモデルの構築

(北大院地球環境・北大電子研・北大院理)

○佐藤大介・武田定・芥川智行・中村貴義

我々はこれまでにクラウンエーテルとアルキルアンモニウム、無機カチオンからなる超分子カチオン構造を用いることで、 $S = 1/2$ を有する $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ 分子の配列制御を行ってきた。特に、セシウムイオンと $[\text{18}]\text{crown-6}$ から成る超分子カチオンを用いた結晶においては、結晶中で $[\text{18}]\text{crown-6}$ の回転運動と磁性が関連していることを報告している。また、アニリニウムイオンを含む結晶においては $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ 分子はダイマーを形成し、それがラダー状に配列することでスピンラダー的な磁気物性が出現するとともに、結晶内でベンゼン環がフリップ運動を行っていることを確認している(Fig. 1)。今回カチオンとして *o*、*m* 位を $-\text{NH}_2$ 基で置換したアニリニウム誘導体を用いて結晶の作製を行い、分子回転が可能な空間を確保できるか検討した。さらに固体分子ローターのモデル分子として、アダマンタンアンモニウム($\text{Adam}\cdot\text{NH}_3^+$)を用いた結晶を作成した。これは平面分子であるアニリニウムに比べ、分子構造が3次元的であり回転運動のための結晶空間の確保に有利であると考えられる。

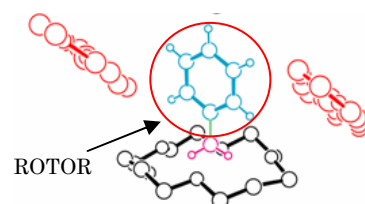


Fig. 1 Anilinium
($[\text{18}]\text{crown-6}$) $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$

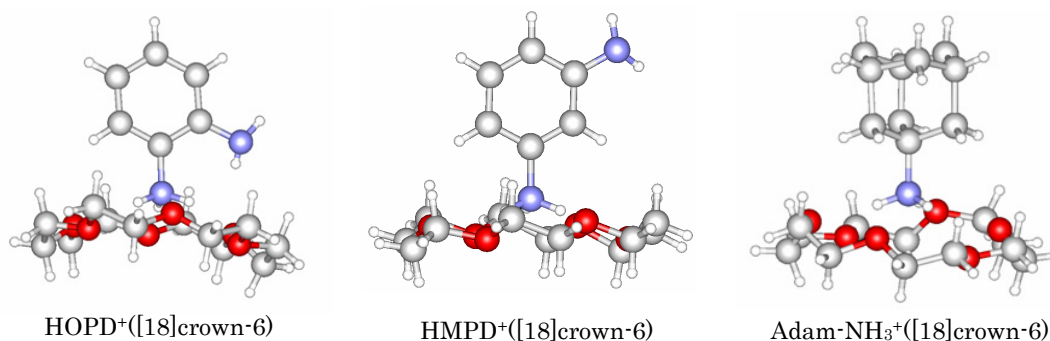


Fig. 2 Supramolecular cation of rotor model crystals

o-, *m*-フェニレンジアミン並びにアダマンタンアミンのモノプロトン化塩をカチオンとして用い、それぞれ $[\text{18}]\text{crown-6}$ の存在下で拡散法により結晶を作製した。いずれもカチオン：アニオン比が1：1の組成を有する新規錯体結晶を得ることができた。*o*-, *m*-フェニレンジアミンアンモニウム(HOPD^+ , HMPD^+)を用いた結晶においてはアンモニウム基がクラウンエーテルのキャビティに包接されることで超分子カチオンを形成していた(Fig. 2)。カチオン層と $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ 層は、*c* 軸方向に交互に積層し(Fig. 3)、 $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ はダイマーを形成し、*a* + *b* 軸の方向に1次的に配列していた。それぞれの結晶において磁化率測定を行ったところ HOPD^+ の結晶では $S = 1/2$ の $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ のダイマーに特有な磁気挙動が確認されたのに対して HMPD^+ の結晶ではダイマー鎖間での相互作用も反映した挙動が確認された。

分子回転に関しては、HOPD+及び HMPD+の両者に対してフリップ運動が可能な空間は確保されていなかった。

Adam-NH₃⁺を用いた結晶においても、同様にアンモニウム基がクラウンエーテルに包接されることで超分子カチオンが形成していた。結晶中には2種類の[Ni(dmit)₂]⁻が存在している。片方の[Ni(dmit)₂]⁻(A)が*a*軸方向に1次元的に配列し、その鎖の間を埋めるようにもう1種の[Ni(dmit)₂]⁻(B)が配列している。結果として2種類の[Ni(dmit)₂]⁻が*ac*面に沿って平面を形成している(Fig. 4)。カチオン層と[Ni(dmit)₂]⁻層は、*b*軸方向に交互に積層している。

この結晶においては、カチオン周囲の空間に余裕があり、アダマンタンは分子回転を起こしている可能性が高いと考えられる。室温でのアダマンタン分子の温度因子を Fig. 5 に示す。アンモニウム基側と反対の6員環側から見た図より、室温では炭素の密度分布がかなり広がっていることがわかり、分子回転の可能性が示唆される。

この分子回転の詳細について固体 NMR を用いて調べた。120 K から 360 K までの¹H-NMR スペクトルを Fig. 6 に示す。温度上昇とともにスペクトルの線幅が減少し、分子運動の存在が示された。また、理論計算により、結晶内でアダマンタンを 360 度回転させたときのポテンシャルエネルギーに関する検討を行った。当日はそれぞれの結晶構造、分子回転と磁性との相関についても報告する。

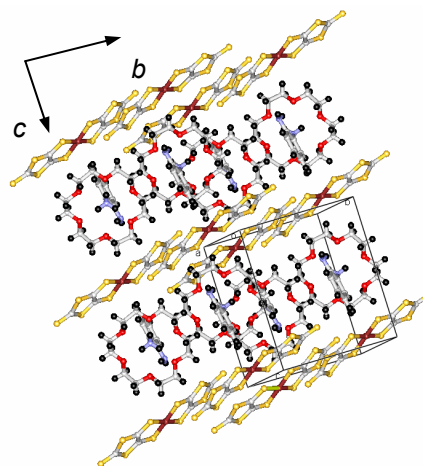


Fig. 3 Crystal structure of (HOPD) ([18]crown-6) [Ni(dmit)₂]

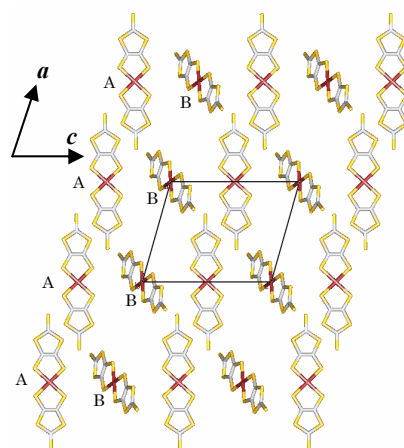
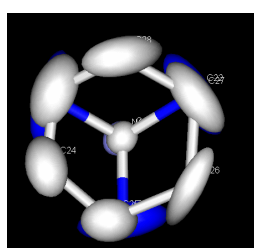
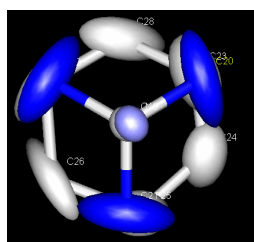


Fig. 4 [Ni(dmit)₂] layer of (Adam-NH₃⁺) ([18]crown-6) [Ni(dmit)₂]



i) 6員環側



ii) アンモニウム基側

Fig. 5 Thermal ellipsoid model of adamantine ring

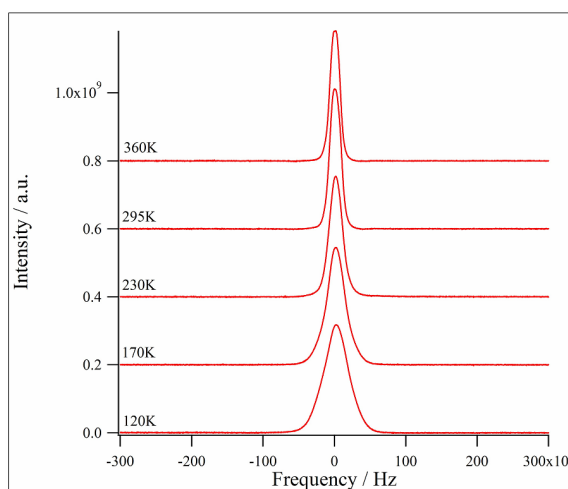


Fig. 6 Solid state ¹H-NMR spectra of (Adam-NH₃⁺) ([18]crown-6) [Ni(dmit)₂]