

分子性イオン結晶 $(\text{Na})([2.2.2]\text{cryptand})[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ における選択的吸着挙動と構造・磁性

(北大電子研¹・北大院環境科学²・北大院地球環境³) ○高橋 仁徳^{1,2}, Xin Zheng³, 高橋 優太², 野呂 真一郎³, 中村 貴義^{1,2}

Selective Sorption Behavior, Crystal Structure, and Magnetism of Molecular Ionic Crystal, $(\text{Na})([2.2.2]\text{cryptand})[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ (¹RIES, Hokkaido Univ., ²Grad. School of Env. Sci, Hokkaido Univ., ³Faculty of Env. Earth Sci., Hokkaido Univ.) ○Kiyonori Takahashi,^{1,2} Xin Zheng,³ Yuta Takahashi,² Shin-ichiro Noro,³ Takayoshi Nakamura^{1,2}

Crystals of $(\text{Na}^+)([2.2.2]\text{cryptand})[\text{Ni}(\text{dmit})_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (**1**·**2CH₃CN**) were synthesized. The $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ anions in the crystals were aligned parallel to the *ab* plane, forming two-dimensional (2D) layers. Each supramolecular cation and CH_3CN formed 1D chain along the *b*-axis and alternately arranged along the *a*-axis between the 2D layers of $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$. Upon heating, CH_3CN was desorbed from crystal **1**·**2CH₃CN**, resulting in crystal **1**, which retained its single-crystalline nature. In crystal **1**, the supramolecular cations rearranged to avoid molecular contact with the penetrating $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ and filled the voids from which CH_3CN desorbed. The alternation of magnetic properties associated with CH_3CN desorption and selective molecular sorption in crystal **1** are discussed.

Keywords : $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$; Molecular Magnetism; Single-crystal-to-single-crystal transformation; Selective Adsorption

[2.2.2]cryptand はアルカリ金属イオン等を強く包接し、超分子構造を形成する。超分子は球形に近い構造で、[2.2.2]cryptand の分子鎖は結晶内においても比較的柔軟であり、分子内・間に溶媒分子を取り込んで結晶化する。今回、結晶 $(\text{Na}^+)([2.2.2]\text{cryptand})[\text{Ni}(\text{dmit})_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (**1**·**2CH₃CN**) ($\text{dmit}^{2-} = 1,3\text{-dithiole-2-thio-4,5-dithiolate}$) を合成し、溶媒分子の吸脱着に伴う構造および磁性について検討を行った。

結晶 **1**·**2CH₃CN** の *b* 軸投影図を図 1a に示す。 $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ は *ab* 面と平行に配列し、2次元 (2D) 層を形成していた。超分子カチオンおよび CH_3CN はそれぞれ *b* 軸方向に1次元鎖を形成し、*a* 軸に沿って交互に並び $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ の 2D 層間に配列していた。結晶 **1**·**2CH₃CN** を加熱することで CH_3CN が脱離し、結晶 **1** が得られた (図 2b)。結晶 **1**·**2CH₃CN** において 2D 配列していた $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ の半数は超分子カチオンの 2D 層に貫入した。また、超分子カチオンは貫入した $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ との分子接触を避けるように再配列し、 CH_3CN が脱離した空隙を埋めていた。当日は構造変化・選択的な CH_3CN 吸着特性・溶媒吸脱着前後における磁性の詳細を報告する。

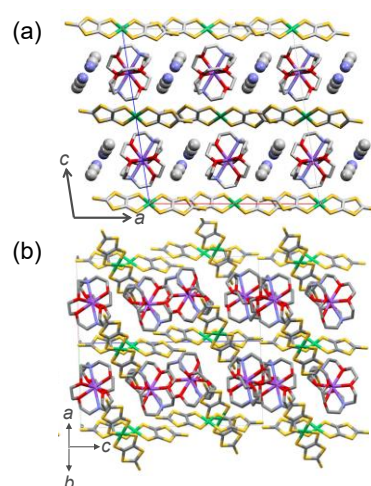


図 1 (a) 結晶 **1**·**2CH₃CN** の *b* 軸投影図 (b) 結晶 **1** の [110] 投影図