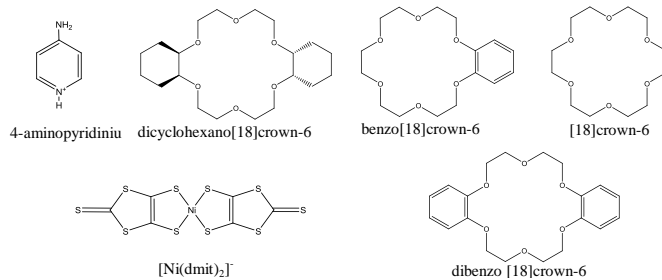


## 4-aminopyridinium/[18]crown-6 誘導体超分子カチオンを含む [Ni(dmit)<sub>2</sub>]塩の結晶構造と物性

(北大院環境科学<sup>1</sup>・北大電子研<sup>2</sup>・東北大多元研<sup>3</sup>)

○劉 尊奇<sup>1</sup>・李 玲<sup>2</sup>・久保 和也<sup>1,2</sup>・野呂 真一郎<sup>1,2</sup>・芥川 智行<sup>3</sup>・中村 貴義<sup>1,2</sup>

**【緒言】**我々は、*m*-fluoroanilinium/dibenzo[18]crown-6 超分子カチオンと [Ni(dmit)<sub>2</sub>] アニオンからなる (*m*-fluoroanilinium)(dibenzo[18]crown-6)[Ni(dmit)<sub>2</sub>] 結晶が超分子カチオン部位の回転運動による双極子モーメントの変化により、346K で強誘電転移を起こすことを報告している[1]。我々は新たな強誘電体開発を目指し、flip-flop 運動以外にも振り子運動やプロトン移動による強誘電性発現が期待できる、4-aminopyridinium/[18]crown-6 誘導体からなる超分子カチオンに着目した。本研究では、この超分子カチオンを導入した [Ni(dmit)<sub>2</sub>] との塩、4 種類 (4-aminopyridinium<sup>+</sup>)(dicyclohexano[18]crown-6)-[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> (**1**), (4-aminopyridinium<sup>+</sup>)(dibenzo[18]crown-6)-[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> (**2**), (4-aminopyridinium<sup>+</sup>)(benzo[18]crown-6)-[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> (**3**), (4-aminopyridinium<sup>+</sup>)([18]crown-6)-[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> (**4**) を合成し (Scheme 1)、それらの誘電特性と磁性および結晶構造をもとに検討したので報告する。



**【実験】**結晶 **1** は H 型セルを用いた拡散法により得た。H 型セルの一方に 4-aminopyridinium (50mg, 0.27mol) と dicyclohexano[18]crown-6 (200mg, 0.54mol) を溶解したアセトニトリル (20ml) 溶液を、もう一方には (*n*-Bu<sub>4</sub>N)[Ni(dmit)<sub>2</sub>] (20mg, 0.03mol) のアセトニトリル (20ml) 溶液を加え、中間層としてアセトニトリル (20ml) を加え、室温で一週間静置し、拡散させることによって黒色の結晶 **1** を得た。結晶 **2** は蒸発法によって合成した。(*n*-Bu<sub>4</sub>N)[Ni(dmit)<sub>2</sub>] (20mg, 0.03mol) を溶解

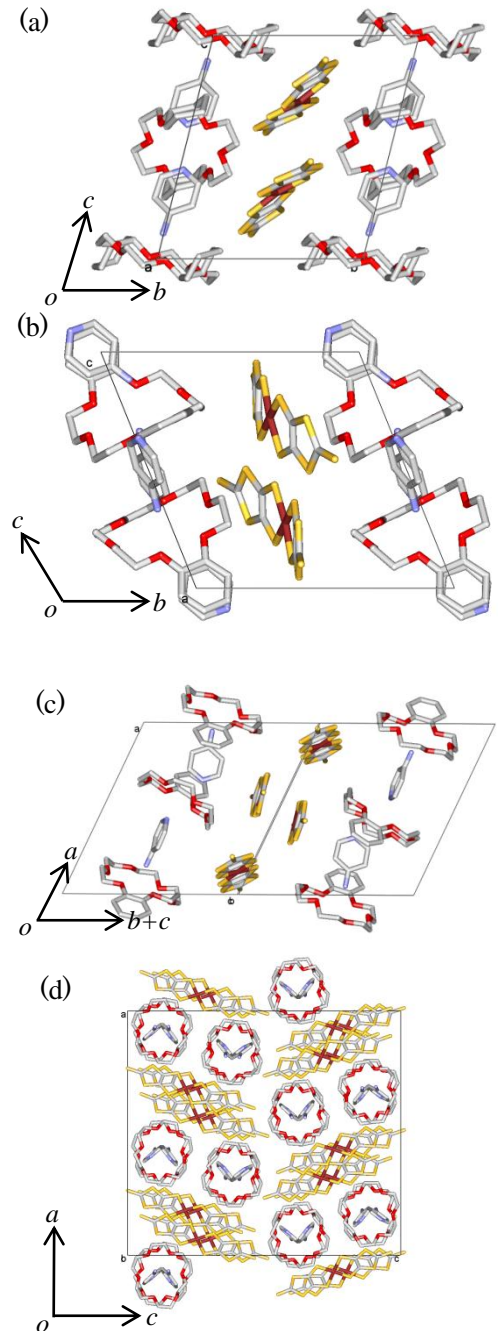


図 1, (a) **1**, (b) **2**, (c) **3**  
および (d) **4** の結晶構造

したアセトン(30ml)溶液と、4-aminopyridinium (50mg、0.27mol)と dibenzo[18]crown-6 (200mg、0.56mol)を溶解したアセトン (30ml) 溶液を混合し、室温で5日溶媒を蒸発させることにより、目的の黒色結晶 **2** を得た。結晶 **3**、**4** は結晶 **2** と同様の方法により得た。すべての結晶の組成は、元素分析およびX線構造解析により決定した。

**【結果・考察】** 図1に、単結晶X線構造解析により得た、結晶 **1**、**2**、**3**、**4** の構造を示す。結晶 **1**、**2**、**3** の晶系は triclinic の  $P-1$ 、結晶 **4** は orthorhombic の  $Pca2_1$  であった。結晶 **1** では超分子カチオンからなる二次元層と  $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$  アニオンの二次元層が  $b$  軸方向に、交互に積層している。超分子カチオン内の 4-aminopyridinium は、dicyclohexano[18]crown-6 二分子によって包接され、 $a$ - $c$  軸方向にサンドイッチ構造を形成していた(図2(a))。4-aminopyridinium 分子のピリジン環窒素およびアミノ基部位の窒素と dicyclohexano[18]crown-6 上の酸素の最も短い距離は、それぞれ 2.946Å、3.057 Å である。よってこれらの部位で、4-aminopyridinium 分子の N-H と dicyclohexano[18]crown-6 の酸素原子間で水素結合を形成していると考えられる。ピリジン環上の窒素原子とアミノ基の C-N 結合の成す角  $\text{N}\cdots\text{C}-\text{N}$  はほぼ  $180^\circ$  である。したがって 4-aminopyridinium カチオンは結晶 **1** 内で  $\text{N}\cdots\text{C}-\text{N}$  軸に沿った flip-flop 運動が可能である。結晶 **1** 中における、分子回転について検討を行うために、RHF 法を用いてカチオン分子の回転ポテンシャル計算を行った。結果を図 2(b)に示す。カチオンの回転角が  $90^\circ$  と  $270^\circ$  で極大値をとり、ポテンシャルエネルギーは約 100kJ/mol および 130 kJ/mol であった。この結果から、結晶 **1** で 4-aminopyridinium 分子は容易に回転できることが示唆された。結晶 **1** の  $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$  アニオンの配列を図 2(c)に示す。 $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$  アニオン間のトランスファー積分を計算したところ、 $t_1 = -30.06$  meV、 $t_2 = 32.38$  meV、 $t_3 = -13.41$  meV であり。 $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$  アニオン間に二次元的な相互作用があることが分かった。結晶 **1** の誘電率温度依存性を各軸方向に、1kHz~1000kHz の周波数で、測定した。4-aminopyridinium カチオンの  $\text{N}\cdots\text{C}-\text{N}$  軸に沿った flip-flop 運動に対しほぼ垂直な方向である  $a$  軸方向に電場をかけて測定したところ、低周波数領域において大きな誘電応答が見られたことから(図 2(d))。この挙動は 4-aminopyridinium カチオン分子の flip-flop 回転運動に起因するものと考えられる。当日は、結晶 **2**、**3**、**4** も含めて、結晶構造および物性の詳細について報告する。

[1] T. Akutagawa *et al.*, *Nature Materials* **2009**, 8, 342.

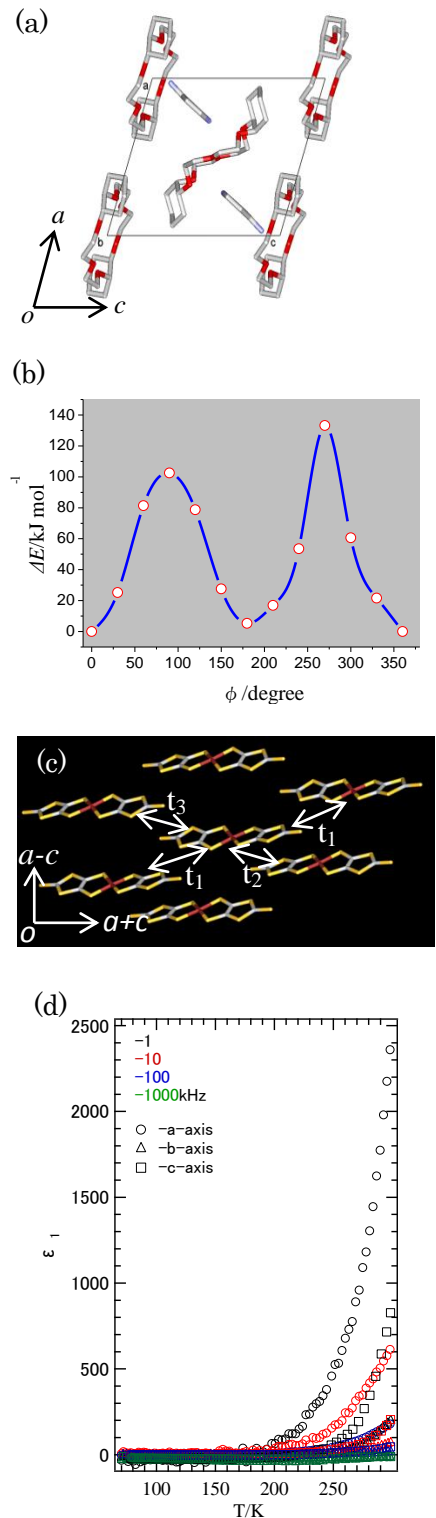


図 2. 結晶 **1** の(a)超分子カチオン構造、(b)分子回転ポテンシャルエネルギー、(c)アニオン層の分子配列、(d)誘電率の温度依存性