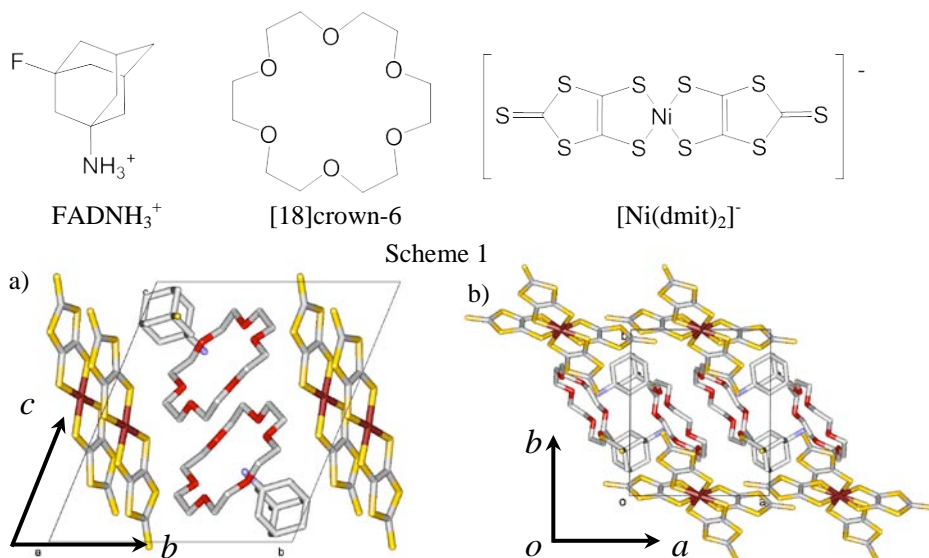
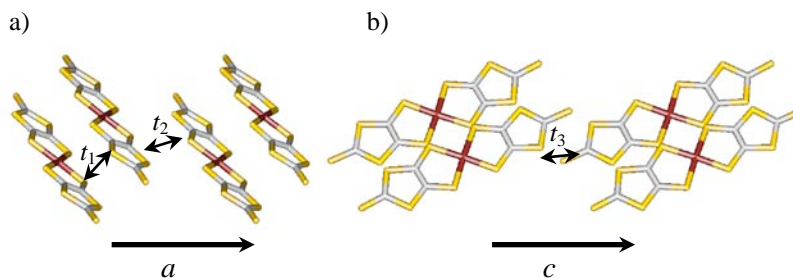


(3-fluoro-1-adamantylammonium)([18]crown-6)[Ni(dmit)₂]⁻の多形と物性(北大院環境科学¹, 東北大多元研², 北大電子研³)○ 齋 寅男¹, 芥川 智行², 久保 和也^{1,3}, 野呂 真一郎^{1,3}, 中村 貴義^{1,3}

【序論】 [18]crown-6 はその空孔にアンモニウム基を包接することができ、有機アンモニウムと組み合わせることで超分子カチオンを形成する。有機アンモニウムは C-NH₃⁺単結合まわりに容易に回転することができ、回転軸以外の方向に双極子モーメントを持たせることによって外部電場による回転の制御や分子回転に伴う強誘電性の発現が可能になる。我々の研究室では既に超分子ローター構造に基づく強誘電体として(*m*-fluoroanilinium)(dibenzo[18]crown-6)[Ni(dmit)₂]を報告している^[1]。本研究では、ベンゼン環よりも対称性が高いアダマンチル骨格を有する 3-fluoro-1-adamantylammonium (FADNH₃⁺)と [18]crown-6 からなる超分子ローター構造を-1 価の [Ni(dmit)₂] 塩に導入して、(FADNH₃⁺)([18]crown-6)[Ni(dmit)₂]⁻を合成した。この結晶には多形が存在し、超分子カチオンの結晶内での回転環境は大きく異なるため、結晶構造の変化による物性制御につながる可能性がある。今回、結晶構造が分子回転、磁性および誘電性に及ぼす影響について検討したので報告する。

【結果と考察】 今回得られた結晶 **1** と **2** のユニットセルを Fig. 1 に示す。結晶 **1**, **2** ともに晶系が triclinic で、空間群は *P*1̄ である。結晶 **1** 内の超分子カチオンは回転軸となる C-N 結合が *b*-*c* 軸方向に存在するのに対して、結晶 **2** は超分子カチオンの回転軸は *a*+*b* 軸方向に存在している。結晶 **1** では、[Ni(dmit)₂]⁻ はダイマーを形成して、超分子カチオンが *b*-*c* 軸方向に 1 次元に配列している隙間に存在した (Fig. 2)。重なり積分計算の結果から [Ni(dmit)₂]⁻ ダ

Fig. 1 a) 結晶 **1**, b) 結晶 **2** のユニットセル (300 K)Fig. 2 結晶 **1** 内の [Ni(dmit)₂]⁻ 配向 a) *a* 軸方向, b) *c* 軸方向 (300 K)

イマー内の相互作用 t_1 は 27.0 meV と大きく、ダイマー間の相互作用は分子短軸 (a 軸, $t_2 = -1.64$ meV) 方向よりも分子長軸 (c 軸, $t_3 = 21.7$ meV) 方向に大きいことが分かった。Fig. 3 に結晶 2 内の $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ 配向を示す。 c 軸方向には 90° にねじれて積層し、 a 軸方向には 1 次元鎖を形成している。重なり積分計算から結晶 2 の $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ は分子長軸 (赤) 方向の相互作用が大きく ($t_1 = 42$ meV)、分子短軸 (青) 方向への相互作用は極めて小さい ($t_2 = 0$ meV)。 c 軸方向の相互作用は長軸方向と同程度である ($t_3 = 16.0$ meV, $t_4 = -14.0$ meV)。結晶 1 と 2 で $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ の配向は大きく異なり、それを反映した磁気特性の発現が予想される。

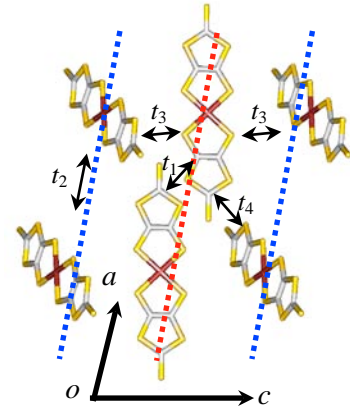


Fig. 3 結晶 2 内の $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ の b 軸配向 (300 K)

結晶内での分子回転を評価するために回転ポテンシャル計算を行った。計算に用いた分子配列を Fig. 4 に示し、その計算結果を Fig. 5 に示す。結晶 1 と 2 の回転障壁はそれぞれ約 80 kJ/mol と約 60 kJ/mol である。結晶 1 の構造解析ではフルオロ基のディスオーダーは見られなかったが、計算では Fig. 4(a) の 180° の位置にポテンシャルの極小がみられた。結晶 2 では 300 K 以上において、 FADNH_3 基のフルオロ基にディスオーダーが 2 箇所確認された (Fig. 4b)。計算により、結晶 2 では 0° と 240° の位置にフルオロ基が存在するときが最も安定であり、これは X 線構造解析の結果と一致している。

結晶 1 の誘電率を二端子法による交流インピーダンス法で測定した。400 K から 4 K の範囲で 1~1000 kHz の交流周波数で測定した。結晶 1 の a 軸方向での電場印加に対して大きな誘電応答があり、低周波数での応答がより大きい結果が得られた。これは、超分子カチオンの回転運動に起因すると考えられる。当日は、結晶 2 の誘電率測定の結果も含め、分子回転の可能性について議論する。

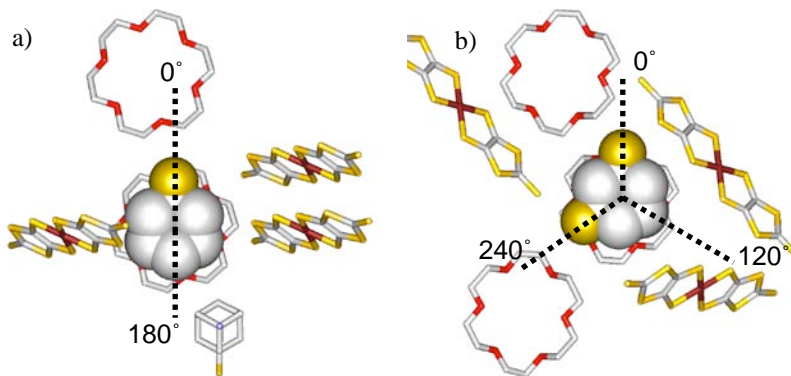


Fig. 4 a) 結晶 1, b) 結晶 2 の超分子カチオン周囲の分子配列 (300 K)

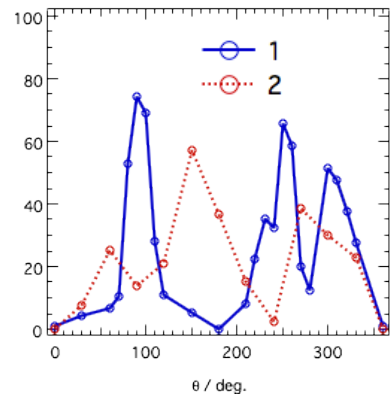


Fig. 5 結晶 1 と 2 の回転障壁

【参考文献】 [1] T. Akutagawa et al., *Nature Materials*, **2009**, 8, 342