

$(m\text{-bromoanilinium}^+)(\text{dibenzo}[18]\text{crown-6})[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$

結晶の構造と物性

(千歳科技大¹, 北大電子研², 東北大多元研³)

中川翔太¹, 久保和也², 坂井賢一¹, 野呂真一郎², 芥川智行³, 中村貴義²

Crystal Structure and Physical Properties of $(m\text{-bromoanilinium}^+)(\text{dibenzo}[18]\text{crown-6})[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$

(Chitose Institute of Science and Technology¹, Research Institute for Electronic Science, Hokkaido University², Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University³)

Shota Nakagawa¹, Kazuya Kubo², Ken-ichi Sakai¹, Shin-ichiro Noro², Tomoyuki Akutagawa³,
Takayoshi Nakamura¹

【序】 [18]crown-6 誘導体は、その空孔部分にアンモニウム基をもつ分子を水素結合を介して包接し、超分子カチオンを形成することができる。水素結合は比較的弱い結合であるため、電場、熱などの外部因子によるカチオン分子の回転運動を容易に発現させることができる。また、回転軸以外の方向に双極子モーメントを誘起する元素を回転子に導入することにより、外部電場による双極子モーメントの反転が起こり、強誘電性の発現が可能になる。我々はすでに $(m\text{-fluoroanilinium}^+)(\text{DB}[18]\text{crown-6})[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ (1) (DB[18]crown-6 = dibenzo[18]crown-6) が、結晶内におけるカチオン分子の flip-flop 運動により双極子モーメントが変化し、346K で強誘電転移を起こすことを報告している[1]。本研究では、アニリニウムの置換基を、フッ素よりも原子半径の大きな臭素に置き換えた塩 $(m\text{-bromoanilinium}^+)(\text{DB}[18]\text{crown-6})[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ (2) を合成し、そのときの構造変化並びに、誘電率および磁化率について報告する。

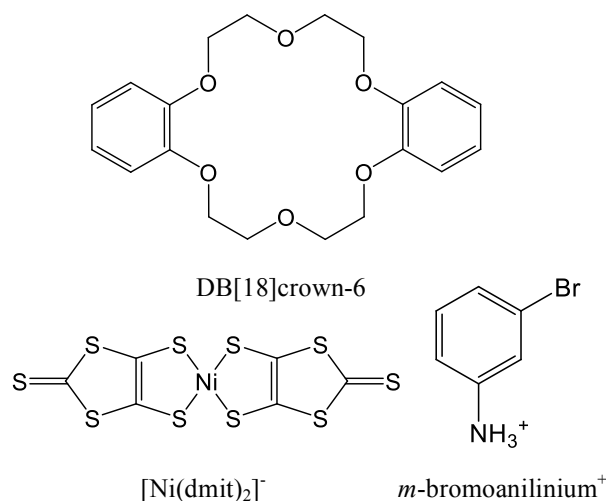


図 1. 結晶 2 の構成分子

【合成】 結晶 2 は H 型セルを用いた拡散法により作製した。一週間、室温で結晶化させることにより、2 の黒色板状結晶を得た。組成は元素分析および X 線構造解析により決定した。

【結果と考察】 結晶 **2** の、 -100°C における X 線結晶構造解析の結果を図 2(a)に示す。晶系は monoclinic、空間群は $P2_1/m$ であった。 m -bromoanilinium⁺と DB[18]crown-6 は a 軸方向にスタックし、一次元的なカラムを形成していた。さらにそのカラムが c 軸方向に配列することにより、二次元のカチオン層を形成し、このカチオン層とアニオン層が b 軸方向に積層した構造をとっていた。 m -bromoanilinium⁺ の窒素原子と DB[18]crown-6 の酸素原子間の距離は $2.84\sim 2.98\text{ \AA}$ であり、これは一般的な $\text{N-H}\cdots\text{O}$ 距離である 2.87 \AA とほぼ一致する。したがって、 m -bromoanilinium⁺と DB[18]crown-6 は、この水素結合を介して超分子カチオンを形成していることがわかった。結晶 **2** 中における超分子カチオンは、結晶 **1** の超分子カチオンと類似の分子配列を形成していた(図 2(b))。しかしながら、結晶 **1** と異なり結晶 **2** では臭素原子の disorder は見られなかった。アニオン分子の配列は、結晶 **1** では二次元的であったのに対し、結晶 **2** では $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ アニオン分子が c 軸方向に一次元鎖的な分子配列を形成していた。 $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ 分子の末端チオンの硫黄原子と隣接する $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ 分子の硫黄原子間の距離は 3.38 \AA と、硫黄どうしの van der Waals 半径の和(3.7 \AA)より短く、この部位で硫黄原子を介した分子間相互作用が示唆された。この $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ 分子の一次元鎖が a 軸方向に配列することにより、 ab 面に平行なアニオン層を形成していた。当日は結晶 **2** の誘電率および磁化率の温度変化を結晶構造とともに議論する。

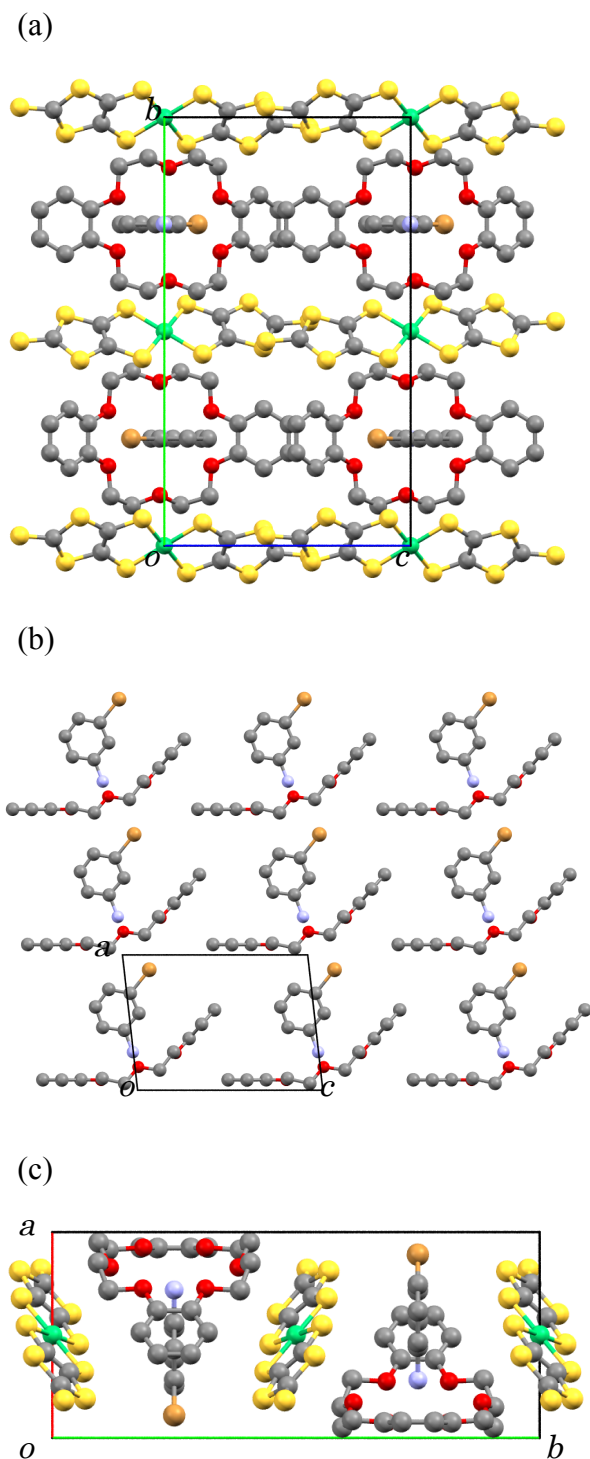


図 2. 結晶 **2** の (a) a 軸方向投影図、(b)カチオン層の分子配列および、(c) c 軸方向投影図

【参考文献】 [1] T. Akutagawa, H. Koshinaka, D. Sato, S. Takeda, S. Noro, H. Takahashi, R. Kumai, Y. Tokura and T. Nakamura *Nature Materials* **2009**, 8, 342.