

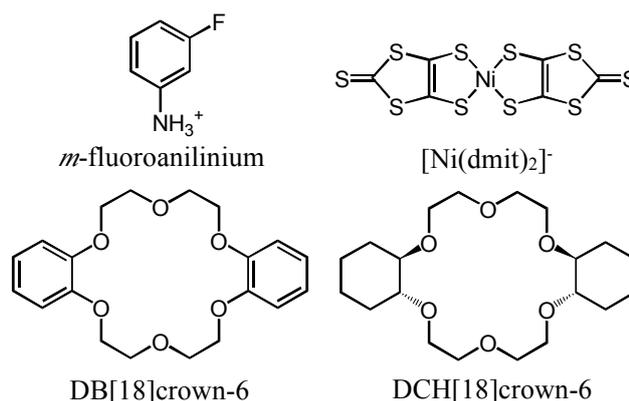
m*-fluoroanilinium/dicyclohexano[18]crown-6*超分子カチオンを含む[Ni(dmit)₂]塩の結晶構造と物性**

(北大院環境科学¹, 北大電子研², 東北大多元研³) 大島 雄¹、久保和也^{1,2}、
野呂真一郎^{1,2}、芥川智行³、中村貴義^{1,2}

**Crystal Structure and Physical Properties of
m-fluoroanilinium/dicyclohexano[18]crown-6/[Ni(dmit)₂]**

(Graduate School of Environmental Science, Hokkaido University¹, Research Institute of
Electronic Science, Hokkaido University², Institute of Multidisciplinary Research for
Advanced Materials, Tohoku University³) Yu Ohshima¹, Kazuya Kubo^{1,2}, Shin-ichiro Noro^{1,2},
Tomoyuki Akutagawa³, Takayoshi Nakamura^{1,2}

【序】 我々は (*m*-fluoroanilinium⁺)
(DB[18]crown-6) (DB[18]crown-6 =
dibenzo[18]crown-6)超分子カチオンと
[Ni(dmit)₂]⁻アニオンの塩が、結晶内
におけるカチオン分子の flip-flop 運動に
より、346 K で強誘電転移を起こすこ
とを見いだしている[1]。この塩は、超
分子カチオン内の aryl 基が、二極小ポ
テンシャル中で回転運動を起こすこ
とにより、双極子モーメントを反転さ
せることで強誘電性を発現する、秩序



Scheme

-無秩序型の分子性強誘電体である。この回転運動のポテンシャルには、結晶中での
クラウンエーテルの構造が大きく関わっている。DB[18]crown-6 は結晶中で V 字型に
折れ曲がった構造を採っている。この分子を他のクラウンエーテル分子に置換するこ
とで、分子回転に必要な空間が変化し、強誘電転移温度などの制御が可能になると予
想される。そこで本研究では、DB[18]crown-6 の代わりに、DCH[18]crown-6
(DCH[18]crown-6 = *trans-syn-trans*-dicyclohexano[18]crown-6) を用いた結晶、
(*m*-fluoroanilinium) (DCH[18]crown-6)[Ni(dmit)₂]⁻ (**1**)を合成し、その構造および物性につ
いて検討したので報告する。

【合成】 結晶 **1** は通常の拡散法により作製した。H 型セルの片方に
(*n*-Bu₄N)[Ni(dmit)₂]⁻、もう一方に(*m*-fluoroanilinium)(BF₄)と DCH[18]crown-6 を加え、脱
水アセトニトリル中、暗所室温で 1 週間静置し、結晶 **1** を得た。組成の決定は X 線構
造解析により行った。

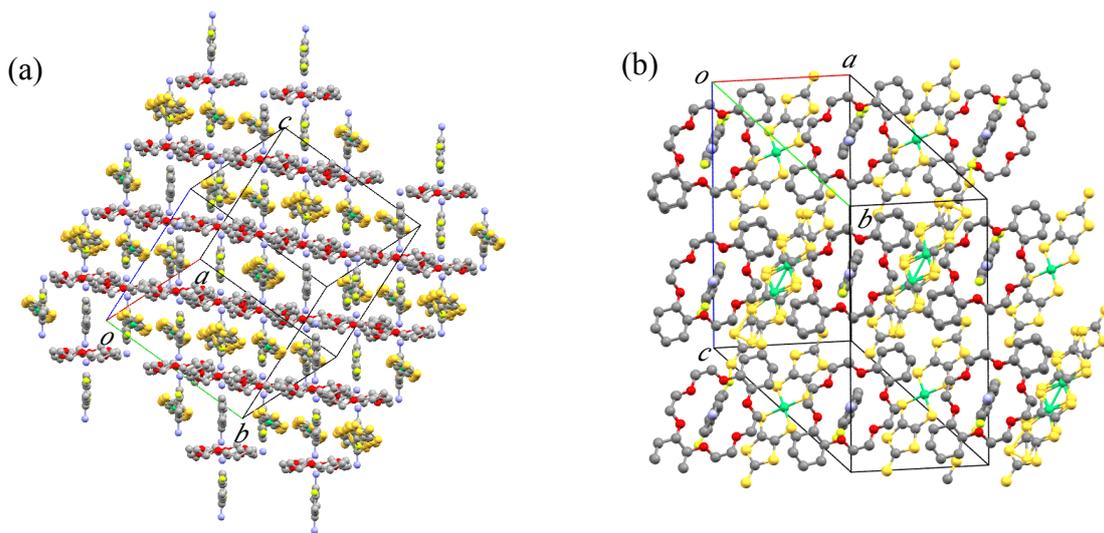


Fig. 1 (a) (011)面に平行に配列した二次元的な超分子カチオン層 (b) 超分子カチオンと、その空隙を埋めるように配列した[Ni(dmit)₂]分子

【結果と考察】 173 Kにおける結晶 **1** の X線構造解析の結果を Fig. 1 に示す。晶系は triclinic、空間群は *P*-1 であった。結晶 **1** には結晶学的に独立な *m*-fluoroanilinium が 3 分子、DCH[18]crown-6 が 3 分子、[Ni(dmit)₂] が 3 分子存在した。*m*-fluoroanilinium と DCH[18]crown-6 は、交互に積層してサンドイッチ型構造を形成していた。*m*-fluoroanilinium の窒素原子とクラウンエーテルの酸素原子間の水素結合により超分子カチオンが形成され、超分子カチオンは一方向に一次元的なカラムを形成していた (Fig. 2)。さらにこの一次元カラムが平行に配列して二次元的な超分子カチオン層を形成していた (Fig. 1(a))。DCH[18]crown-6 は平面的な構造をとり、*m*-fluoroanilinium 分子の回転に対して有効な空間が形成していた。*m*-fluoroanilinium 分子には、窒素原子が上下からサンドイッチされているそれぞれのクラウンエーテルに包接されることによる、2 種類の配置に対するディスオーダーが見られた。また 3 分子のうち 1 分子の *m*-fluoroanilinium 分子は flip-flop 運動に起因すると考えられる激しいディスオーダーを示した (Fig. 2)。[Ni(dmit)₂] 分子はこの二次元的なカチオン層が形成する空隙を埋めるように結晶内に存在し (Fig. 1(b))、一次元的な相互作用で配列していた (Fig. 3)。当日はこの結晶構造と誘電性および磁性の相関について報告する。

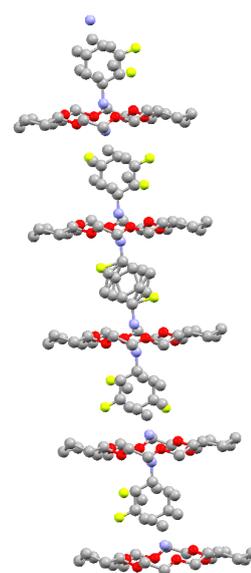


Fig. 2 超分子カチオン部位のカラム構造

【参考文献】

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

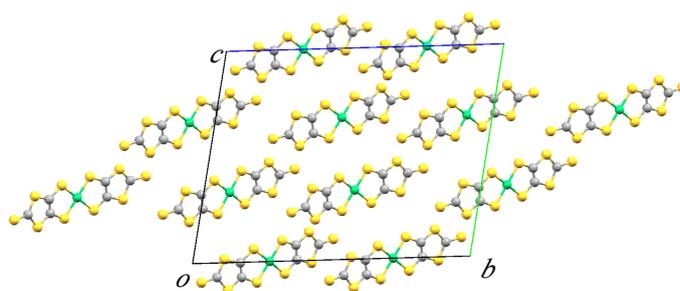


Fig. 3 アニオン部位の配列