

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

結晶の構造と物性

(北大院環境科学¹, 北大電子研², 東北大多元研³)

○中川翔太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
 $(m\text{-halogenoanilinium}^+)(\text{dibenzo}[18]\text{crown-6})[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$**

(Graduate School of Environmental Science, Hokkaido University¹, Research Institute for Electronic Science, Hokkaido University², Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University³)

○Shota Nakagawa¹, Kazuya Kubo^{1,2}, Shin-ichiro Noro^{1,2}, Tomoyuki Akutagawa³, Takayoshi Nakamura^{1,2}

【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。また、アンモニウム基の C-N 結合を軸として、カチオン分子の回転運動が可能であり、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可能となり、強誘電性などの発現が期待できる。我々はすでに (*m*-fluoroanilinium⁺)(DB[18]crown-6)[Ni(dmit)₂]⁻ (**1**) (DB[18]crown-6 = dibenzo[18]crown-6) が、カチオン分子の flip-flop 運動に伴う双極子モーメントの反転により、348 K 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ハロゲンに置き換えた塩 (*m*-halogenoanilinium⁺)(DB[18]crown-6)[Ni(dmit)₂]⁻ (halogeno = Cl (**2**), Br (**3**), I (**4**))を合成し、結晶の構造変化および物性について検討した。

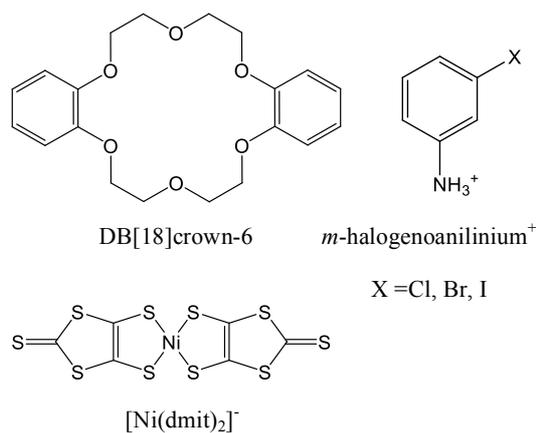


図 1. 結晶 **2**, **3**, **4** の構成分子

【合成】 いずれの結晶も H 型セルを用いて一週間拡散させることにより、黒色板状晶として得た。結晶 **2**~**4** の組成は元素分析および X 線構造解析により決定した。

【結果と考察】強誘電結晶である結晶 **1** は、晶系が monoclinic、空間群が $C2/c$ であったのに対し、結晶 **2** は晶系が monoclinic、空間群が $P2_1/m$ であり、ハロゲン置換による構造変化がみられた。結晶 **2** の結晶構造を図 2 に示す。 m -chloroanilinium⁺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 軸方向に積層していた。 m -chloroanilinium⁺の窒素原子と DB[18]crown-6 の酸素原子間の距離は 2.87~3.03 Å であり、これは一般的な N-H...O 距離である 2.87 Å とほぼ一致する。したがって、 m -chloroanilinium⁺ 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。結晶 **1** においては、固体中の分子回転運動の指標となるフッ素原子の disorder がみられたが、結晶 **2** では塩素原子の disorder はみられなかった。 $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ アニオン分子は、結晶 **1** では二次元的に配列したのに対し、結晶 **2** では c 軸方向に一次元的な分子配列を形成し、さらに一次元鎖が 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が形成していた。結晶 **2** および **3** の 173 K における結晶パラメータ(表 1)を比較すると、格子定数がほぼ等しく、同形構造であった。

当日は結晶 **2, 3, 4** の結晶構造の詳細と、誘電応答などの種々の物性について議論する。

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

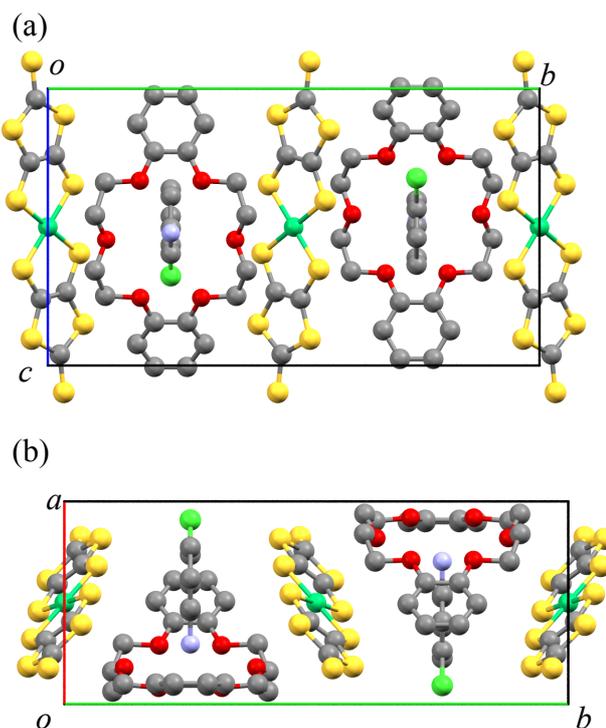


図 2. 結晶 **2** の(a) a 軸方向投影図、(b) c 軸方向投影図

表 1. 結晶パラメータ

Crystal	2	3
Chemical formula	$\text{C}_{32}\text{H}_{31}\text{ClNiNO}_6\text{S}_{10}$	$\text{C}_{32}\text{H}_{31}\text{BrNiNO}_6\text{S}_{10}$
Formula weight	940.35	984.80
Temperature (K)	173	173
Crystal system	monoclinic	monoclinic
Space group	$P2_1/m$	$P2_1/m$
a (Å)	8.3910(17)	8.5680(4)
b (Å)	20.386(4)	20.1229(8)
c (Å)	11.7325(19)	11.6326(6)
b (°)	99.795(6)	96.021(2)
V (Å ³)	1977.7(6)	1994.5(2)
Z value	2	2
D_{calc} (g/cm ³)	1.579	1.640
R_{int}	0.2203	0.0579
R_1	0.1105	0.0512
wR_2	0.3607	0.1815