

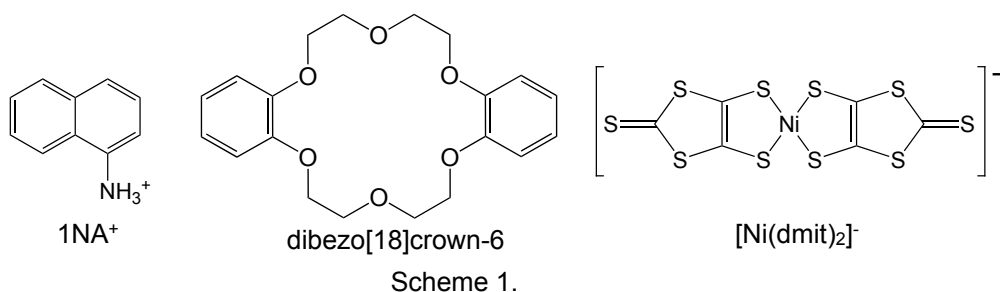
(naphthalene-1-aminium)(dibenzo[18]crown-6)[Ni(dmit)₂]結晶の構造と物性

(北大院環境科学¹, 東北大多元研², 北大電子研³) ○巖 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}

Crystal structure and physical properties of (naphthalene-1-aminium) (dibenzo[18]crown-6)[Ni(dmit)₂]

(¹Graduate School of Environmental Sci. Hokkaido Univ.; ²IMRAM, Tohoku Univ.;
³RIES, Hokkaido Univ.) Yin-Nan YAN,¹ Tomoyuki AKUTAGAWA,² Kazuya KUBO,^{1,3}
Shin-ichiro NORO,^{1,3} Takayoshi NAKAMURA^{1,3}

【序論】 [18]crown-6誘導体は水素結合を介して有機アンモニウムを包接し、超分子カチオンを形成する。有機アンモニウムは動的な自由度をもち、カチオンの双極子モーメントを外部電場で制御することにより分子回転に伴う強誘電性の発現などが可能となる^[1]。我々の研究室では既にカチオン分子のflip-flop運動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^[2]。本研究では、*m*-fluoroaniliniumの代わりにナフタレン環を有するnaphthalene-1-aminium (1NA⁺)分子に着目し、1NA分子の振り子運動などに基づく双極子モーメントの変化と誘電性との相関について検討した。



【結果と考察】

(結晶構造) (1NA⁺)(dibenzo[18]crown-6)[Ni(dmit)₂]⁻ (**1**)はH型セルを用いた拡散法で合成した。(薄い板状晶、monoclinic、空間群P2₁) 173 Kにおける結晶構造をFig.1に示す。(1NA⁺)(dibenzo[18]crown-6)超分子カチオンはa軸方向に1NA⁺とdibenzo[18]crown-6が交互に配列した、一次元のカラムを形成し、それらがc軸方向に配列しac面上で2次元層を形成していた。[Ni(dmit)₂]⁻もac面上に2次元層を形成し、それらがb軸方向に交互積層構造を形成している。結晶**1**内の1NA分子はdibenzo[18]crown-6によって包接され、ナフタレン環がクラウンエーテルの酸素面に対して直立したような

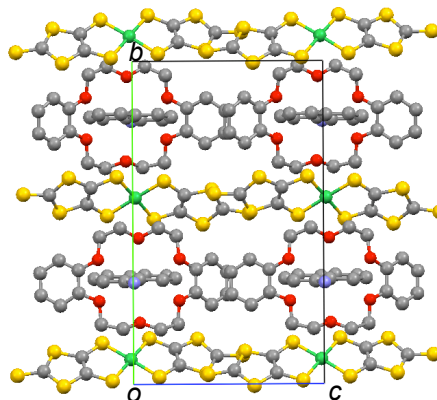


Fig.1 結晶**1**のa軸投影図(173 K)

構造を採っている。dibenzo[18]crown-6により[Ni(dmit)₂]⁺層間に空間が確保され、1NA⁺は面内および面外方向に振り子運動が可能である。1NA分子は上下にディスオーダーを示しており、N1とN2の占有率はサンプルによって異なっていた。(0.5 ≤ N1 ≤ 1) ディスオーダーしている2つの1NA分子の傾きは異なっている。N1を含む超分子カチオンはクラウンエーテルの酸素面から**b**軸方向に傾いているのに対して、N2を含む超分子カチオンはほぼ直立していた。DSC測定によりこの結晶は243 K付近に相転移を示し、300 Kでの単結晶X線構造解析から空間群はP2₁/mに変化した。173 Kと300 Kにおける超分子構造をFig.3に示す。173 Kでは1NA分子がクラウンエーテルの酸素面に対して**b**軸方向に傾いているのに対して、300 Kではほぼ直立していた。これにより、結晶の対称性が上がったと見られる。相転移により空間群がP2₁ → P2₁/mに変化することから、結晶1は強誘電転移を示す可能性がある。

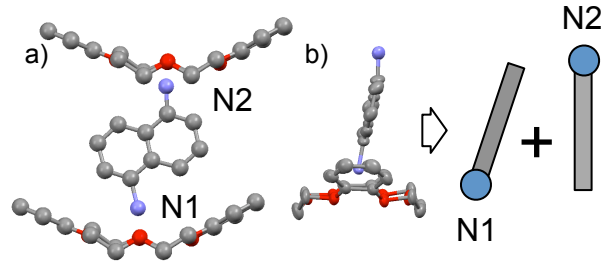


Fig.2 (1NA⁺)(dibenzo[18]crown-6)超分子カチオンのディスオーダー

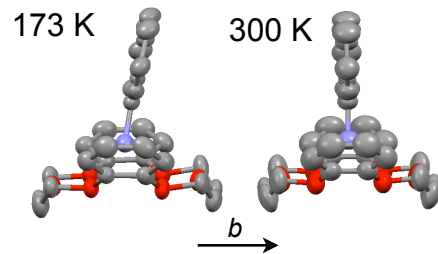


Fig.3 173 Kと300 Kにおける(1NA⁺)(dibenzo[18]crown-6)超分子カチオン

(誘電率) 単結晶を2端子交流インピーダンス法で測定した。各軸方向に10 kHzで測定した結果をFig.4に示す。**a**軸方向と**c**軸方向への電場印加に対して温度依存性を伴う大きな誘電応答が見られた。**b**軸方向で誘電率の温度依存性があまり見られなかったことから、相転移に伴って観察される1NA分子の面外方向の運動は、誘電率変化にあまり寄与していないものと考えられる。従って、1NA分子の面内方向の運動に伴う双極子モーメントの変化が、大きな誘電応答の起源であることが示唆される。今後、面内運動の詳細について検討するとともに、強誘電転移の可能性について精査する予定である。

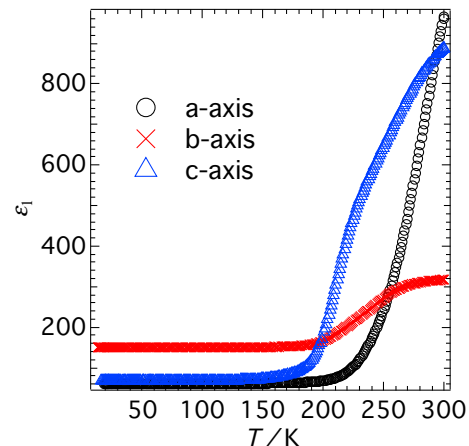


Fig.4 結晶1の誘電応答 (10 kHz)

【参考文献】 [1] a) T. Akutagawa *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **2006**, *110*, 5897 b) T. Akutagawa *et al.*, *J. Mater. Chem.*, **1997**, *7*, 183. [2] T. Akutagawa *et al.*, *Nature Mater. J.*, **2009**, *8*, 342