

アミノピリジニウム/キラルクラウンエーテル誘導体カチオンを

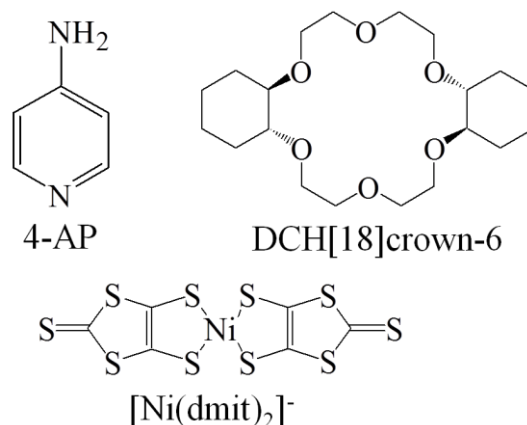
導入した[Ni(dmit)₂]錯体結晶の合成と物性

(北大院環境科学¹, 北大電子研², 東北大多元研³) 渡辺 大樹¹・久保 和也^{1,2}・星野 哲久³
芥川 智行³・野呂 真一郎^{1,2}・中村貴義^{1,2}

Synthesis and Physical Properties of [Ni(dmit)₂] Crystal Containing Aminopyridinium/Chiral Crown-Ether Derivative

(Graduate School of Environmental Science, Hokkaido University.¹; Research Institute for Electronic Science, Hokkaido University.²; Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University³) WATANABE, Daiki¹; KUBO, Kazuya^{1,2}; HOSHINO, Norihisa³; AKUTAGAWA, Tomoyuki³; NORO, Shin-ichiro^{1,2}; NAKAMURA, Takayoshi^{1,2}

【序】我々は *m*-fluoroanilium⁺/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、348 K で強誘電転移を起こすことを報告している [1]。また 1 価の DABCO (Diazabicyclo[2.2.2]octane) カチオンが 1 次元的に配列した構造を持つ、(DABCOH⁺)₂(TCNQ)₃ では、306 K においてプロトンの order-disorder に基づく誘電応答が発現する [2]。今回、新たに、分子運動にプロトン移動を共存させることにより複数の極性反転機構を持つ、



新しい強誘電体の構築を目指し、カチオン分子として 4-aminopyridine (4-AP) 誘導体に着目した。4-AP は分子内にプロトン受容部位を 2 カ所持ち、結晶内における flip-flop 運動も可能である。Flip-flop 運動の固定子としては中心対称性を持たないキラルな DCH[18]crown-6 (DCH[18]crown-6 = *trans-anti-trans*-dicyclohexano[18]crown-6) に着目した。キラルなクラウンエーテルを用いることで強誘電性発現に必要な極性結晶を得ることが期待できる。本研究ではモデル系として DCH[18]crown-6 のラセミ体と 4-AP のモノプロトン体との超分子カチオンを導入した (4-AP-H⁺)(DCH[18]crown-6)[Ni(dmit)₂] (**1**) 単結晶を合成し、その構造および物性について検討したので報告する。

【結果】93 K で測定した結晶 **1** の X 線構造解析の結果を図 1 に示す。晶系は Orthorhombic、空間群はキラルな *Pnc*2 であった。結晶 **1** の非対称単位には、DCH[18]crown-6 1 分子(crown-ether A)と 0.5 分子の DCH[18]crown-6 が 2 つ存在した (crown-ether B、C)。それらの立体配置を図 2

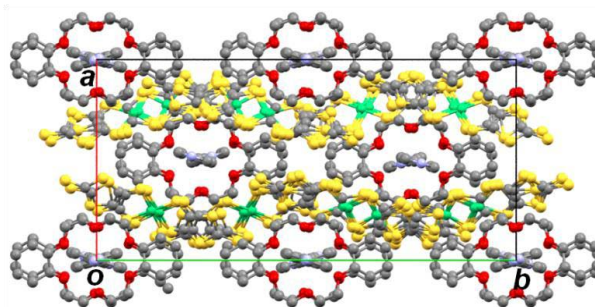


図 1 結晶 **1** の構造

に示す。クラウンエーテル A では分子内の 4 つの不斉炭素原子の立体配置は全て R 配置であり、クラウンエーテル B および C ではその全てが S 配置であった。よって 1 つの結晶中には、クラウンエーテルの R 体と S 体がそれぞれ 2 : 1 の割合で含まれていた。また結晶 1 には 3 種類の 4-AP-H⁺ 分子(4-AP-H⁺ X、Y、Z)が存在していた。それらを図 3 に示す。4-AP-H⁺ Y および 4-AP-H⁺ Z は b 軸方向に傾いたディスオーダーを示しており、振り子運動の可能性が示唆された。ディスオーダーしている分子の占有率はそれぞれ 0.5 であった。超分子カチオン部位のカラム構造を図 4 に示す。4-AP-H⁺ は DCH[18]crown-6 に包接され、c 軸方向に交互に積層して 1 次元的なカラムを形成していた。結晶中にはクラウンエーテル A からなるカラムとクラウンエーテル B および C からなるカラムの 2 種類が存在していた。クラウンエーテル B および C からなるカラムではクラウンエーテルの R 体と S 体が交互に積層した構造を構築していた。



図 2 結晶 1 内に存在する DCH[18]crown-6 の立体配置

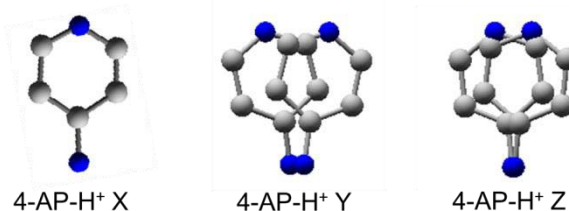


図 3 結晶 1 内に存在する 4-AP-H⁺ 分子

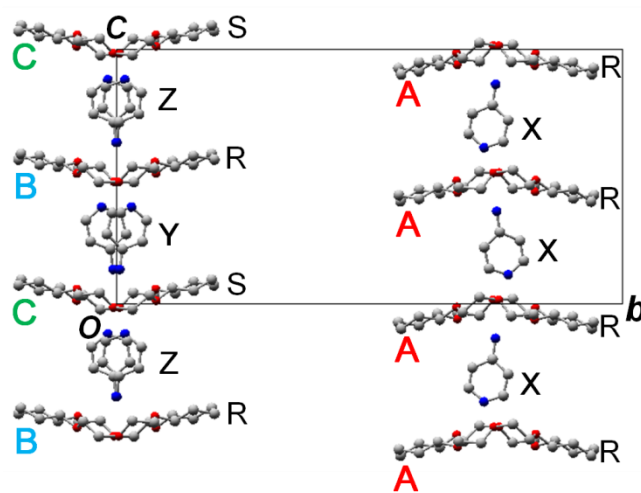


図 4 結晶 1 内の超分子カチオン部位のカラム構造

DCH[18]crown-6 上の酸素原子と 4-AP-H⁺ 分子のピリジン環窒素およびアミノ基部位の窒素との最も短い距離は、4-AP-H⁺ X では 2.99、2.99 Å、4-AP-H⁺ Y では、2.86、2.90 Å、4-AP-H⁺ Z では 2.95、3.01 Å であった。よっていずれの 4-AP-H⁺ 分子においても分子内の両窒素原子と DCH[18]crown-6 の酸素原子とが水素結合が可能な距離にあることが判明した。また、いずれのカラムにおいても、隣接する 4-AP-H⁺ 分子どうしのピリジン環窒素およびアミノ基部位の窒素の原子間距離は 4.13-4.24 Å であった。[Ni(dmit)₂]⁻ アニオン分子は超分子カチオンが形成するカラムの空隙を埋めるように存在していた。

【謝辞】

本研究における X 線構造解析は、佐藤寛泰博士(リガク株式会社)に行って頂きました。厚くお礼申し上げます。

【参考文献】

- [1] T.Akutagawa *et al.*, *Nat. Mater.* **2009**, 8, 342.
- [2] T.Akutagawa *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 291.