4P058

アニリニウム誘導体/ジベンゾ[18]クラウン-6 超分子ローター構造を有する混晶の合成と物性評価

(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]

Synthesis and Physical Properties of a Mixed Crystal Containing Anilinium Derivatives / Dibenzo[18]crown-6 Supramolecular Rotator Structure

(Graduate School of Environmental Science, Hokkaido University[1], RIES, Hokkaido University[2], IMRAM, Tohoku University[3])
○Shota Nakagawa[1], Kazuya Kubo[1,2], Shin-ichiro Noro[1,2], Tomoyuki Akutagawa[3], 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(*m*-fluoroanilinium$^+$)(DB[18]crown-6)[Ni(dmit)$_2$]$^-$ (**1**)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た[1]。本研究では、この系における回転運動や誘電特性の制御を目指し、異種のアニリニウムの混晶化に着目した。混晶化により回転子であるアニリニウム誘導体の回転環境に変化が生じると考えられる。既に(anilinium$^+$)(DB[18]crown-6)[Ni(dmit)$_2$]$^-$は **1** と同形の結晶を与えることが判明しているので、無置換のアニリニウムを **1** に導入した(anilinium$^+$)$_{0.5}$(*m*-fluoroanilinium$^+$)$_{0.5}$(DB[18]crown-6)[Ni(dmit)$_2$]$^-$ (**2**)を合成し、混晶化による結晶構造変化および誘電応答について検討した。

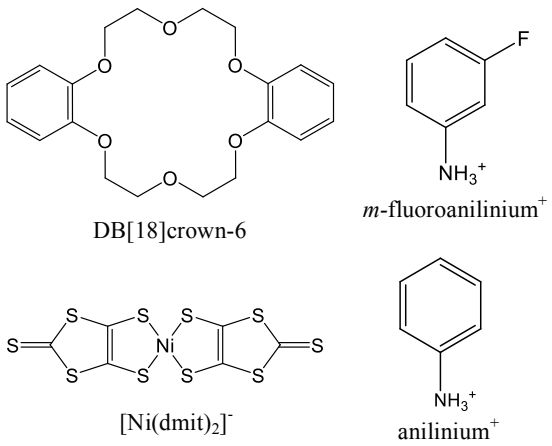

図 1. 結晶 **2** の構成分子

【合成】結晶は H 型拡散セルを用いた拡散法で合成した。一週間拡散することにより、黒色ブロック状の結晶 **2** 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 173 K における結晶構造を図２に示す。結晶 **2** は晶系が monoclinic、空間群が *C*2 であった。強誘電結晶である結晶 **1** は晶系が monoclinic、空間群が *C*2/c であったのに対し、混晶化による対称性の低下がみられた。*m*-fluororoanilinium$^+$ および anilinium$^+$ と DB[18]crown-6 の超分子カチオンはそれぞれ *b* 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 *a* 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ていた。カチオン層は *m*-fluororoanilinium$^+$ 層と anilinium$^+$ 層が分かれて形成されており、$[Ni(dmit)_2]^-$ アニオン層を挟みながら *m*-fluororoanilinium$^+$層と anilinium$^+$層が交互に配列していた。*m*-fluororoanilinium$^+$の超分子カチオンでは結晶 **1** と同様に DB[18]crown-6 が *m*-fluororoanilinium$^+$を V 字型に包接していた（図３(a)）のに対し、anilinium$^+$の超分子カチオンでは DB[18]crown-6 が anilinium$^+$を逆 V 字型に包接していた（図３(b)）。(anilinium$^+$)(DB[18]crown-6)$[Ni(dmit)_2]^-$と **1** は同形構造であり、同じ包接様式を示すのに対し、混晶化した結晶 **2** においては異なる超分子カチオン構造を与えるという非常に興味深い結果が得られた。*m*-fluororoanilinium$^+$ 部位にはフッ素原子のディスオーダーが観測され、結晶中における分子回転運動の可能性が示唆された。結晶 **2** の *c* 軸方向に電場を印加して測定した誘電率の温度依存性を図４に示す。200 K 以上の温度領域で誘電率の増加が見られた。誘電率の周波数依存性があったことから、結晶 **2** の *m*-fluororoanilinium$^+$は結晶中で分子回転を起こしている可能性が高いと考えられる。

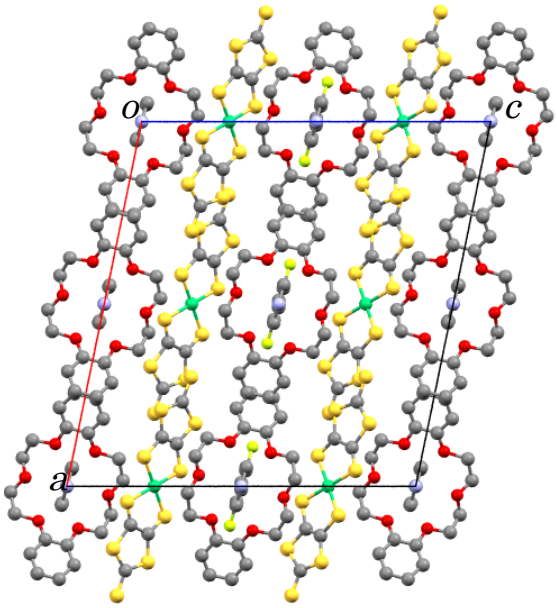

図２．結晶 **2** の結晶構造（*b* 軸投影図）

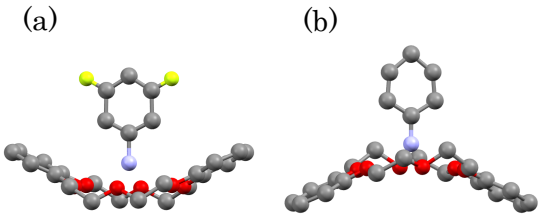

図３．結晶 **2** の超分子カチオン(a)フッ素置換アニリニウム (b)無置換アニリニウム

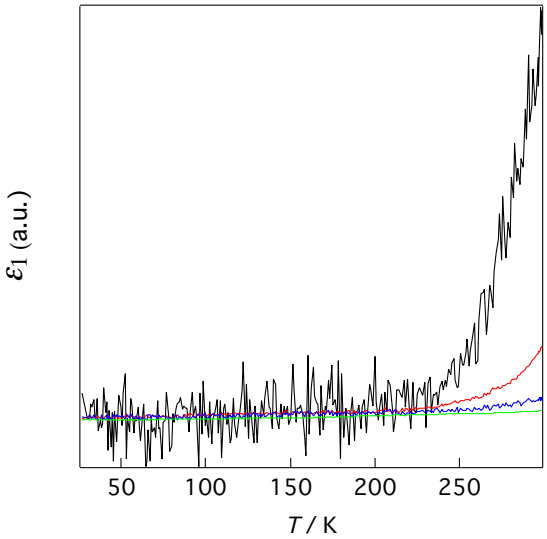

図４．結晶 **2** の誘電率の温度依存性（*c* 軸方向）

【参考文献】

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