

2,6-ジアミノピリジンおよび2-アミノピリミジンと

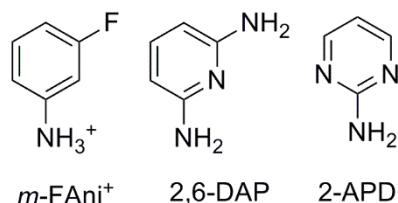
クラウンエーテル誘導体からなる超分子カチオン結晶の誘電応答

(北大電子研¹・北大院環境科学²・東北大多元研³) ○久保和也^{1,2}・劉尊奇¹・
山田晃弘²・野呂真一郎^{1,2}・芥川智行³・中村貴義^{1,2}

Structure and Dielectric Properties of Supramolecular Cation Crystals Composed of 2,6-Diaminopyridine or 2-Aminopyrimidine and a Crown-Ether Derivative

(Research Institute for Electronic Science, Hokkaido University¹; Graduate School of Environmental Science, Hokkaido University²; Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University³) KUBO, Kazuya^{1,2}; LIU, Zun-qi¹; YAMADA, Akihiro²; NORO, Shin-ichiro^{1,2}; AKUTAGAWA, Tomoyuki³; NAKAMURA, Takayoshi^{1,2}

【背景】我々は、(*m*-FAni⁺)(DB[18]crown-6) (*m*-FAni⁺ = *m*-fluoroanilinium, DB[18]crown-6 = dibenzo[18]crown-6) 超分子ローター構造の flip-flop 運動による、秩序-無秩序型の分子性強誘電体の開発に成功した[1]。一方、分子内に複数のプロトン受容部位をもつ分子を用いても、結晶内での分子内あるいは分子間のプロトン移動に基づく強誘電性発現が可能である。例えば、diazabicyclo[2.2.2]octane (DABCO)のモノプロトン化体結晶では、隣接 DABCO 分子間でプロトン移動が起こり、その結果 306K にピークを持つ大きな誘電応答を示す[2]。プロトン受容部位を複数有する超分子カチオンローター構造を用いることで、複数の極性反転機構をもつ分子性強誘電体を作製できる可能性がある。本研究では、ローター分子として 3 カ所のプロトン受容部位をもつ 2,6-ジアミノピリジン (2,6-DAP) および 2-アミノピリミジン (2-APD)に着



目し、それぞれのモノプロトン化体と DB[18]crown-6 からなる超分子カチオン結晶 (2,6-DAP-H⁺)₂(DB[18]-crown-6)₂[Ni(dmit)₂]₂(acetone) (1) および (2-APD-H⁺)(DB[18]crown-6)₂[Ni(dmit)₂](acetone) (2)を合成し、これらの構造と誘電性について検討した。【結果と考察】結晶 1 と 2 の 300K における a 軸方向からみた結晶構造を図 1 に示す。結晶 1 と 2 の晶系および空間群はそれぞれ、triclinic, *P*-1 および monoclinic, *P*2₁/c である。結晶 1 の非対称単位には、2-APD-H⁺の 1 分子および 0.5 分子が二つ、[Ni(dmit)₂]₂の 1 分子および 0.5 分子が二つ、DB[18]crown-6 が 2 分子、アセトン 1 分子が存在した。また、結晶 2 は、結晶学的に独立な 1 分子の 2-APD-H⁺、2

分子の DB[18]crown-6、1 分子の [Ni(dmit)₂]⁻、およびアセトン 1 分子から構築されていた。結晶 **1** と **2** とともに、カチオン層とアニオン層が交互に積層しており、その積層方向は、それぞれ *b*+*c* 軸および *c* 軸方向であった。

結晶 **1** のカチオン層内では、2-APD-H⁺ と DB[18]crown-6 が *b*-*c* 軸方向に交互に積層し一次元的なカラム構造を形成していた。カラム内では、2-APD-H⁺ が V 字型および逆 V 字型の DB[18]crown-6 にそれぞれ包接された 2 種類の超分子カチオン A と B が形成していた。超分子カチオン A および B における最短の N_{amine}-H⁺⋯O 距離はそれぞれ 2.97 Å および 3.02 Å であった。従って、2 カ所のアンモニウム基いずれにおいても水素結合が形成可能である。超分子カチオン B では、2-APD-H⁺ のアンモニウム基にディスオーダーが見られた。

結晶 **2** のカチオン層は、1 分子の 2-APD-H⁺ が N-H⁺⋯O 間の水素結合を介して 2 分子の V 字型 DB[18]crown-6 に包接された超分子カチオン (2-APD-H⁺)(DB[18]crown-6)₂ から形成されていた。最短の N_{aromatic}-H⁺⋯O および N_{amine}-H⁺⋯O 距離は 2.88 Å および 2.96 Å であり、いずれにおいても水素結合の形成が示唆された。

結晶 **1**、**2** におけるカチオンの分子運動を見積もるため、restricted Hartree-Fock 法による回転ポテンシャル計算を行ったところ、結晶 **1** のカチオン B について、面内回転運動および振り子運動の可能性が示唆された。結晶 **1** の *a* 軸方向での誘電率温度依存性測定では、150 K から 300 K にかけて周波数依存性を伴う顕著な誘電率の上昇が見られた。さらに 150 K から 250 K 付近の領域では、誘電率の温度依存性に肩が観察された。これらの応答は、それぞれ分子回転およびプロトン移動に起因している可能性がある。一方、結晶 **2** では、誘電率に温度依存性はほとんど見られなかった。

【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.

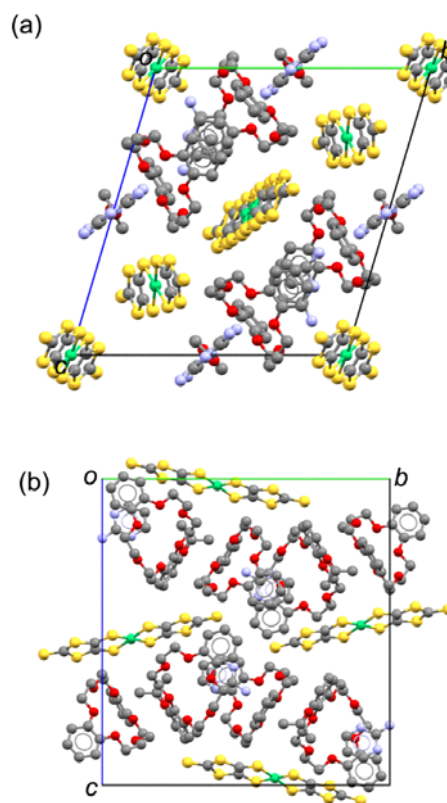


図1 結晶 (a) **1**、(b) **2** の 300K における *a* 軸方向から見た結晶構造。

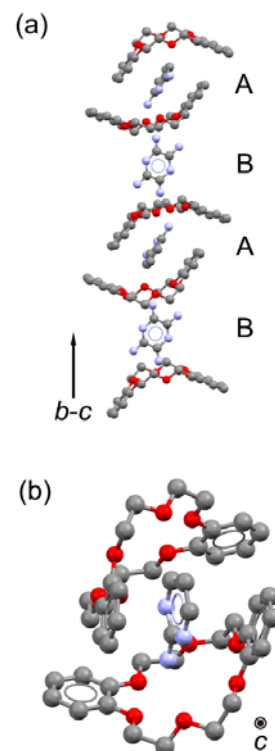


図2 結晶 (a) **1**、(b) **2** の超分子カチオン構造