

ダブルデッカー型超分子カチオン(*p*-phenylenediamine)₂(H⁺)₃ (dicyclohexano[18]crown-6)₃ 結晶の動的構造

(北大院環境科学¹, 北大電子研², 東北大多元研³)

○大島 雄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}

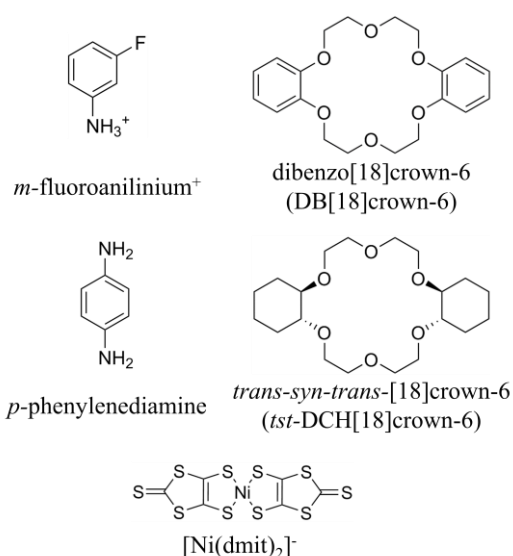
Dynamism in the double-decker supramolecular cation

(*p*-phenylenediamine)₂(H⁺)₃(dicyclohexano[18]crown-6)₃ crystal

(Graduate School of Environmental Science, Hokkaido Univ.¹, Research Institute for Electronic Science, Hokkaido Univ.², Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku Univ.³)

○Yu Ohshima¹, Kazuya Kubo^{1,2}, Shin-ichiro Noro^{1,2}, Tomoyuki Akutagawa³, Takayoshi Nakamura^{1,2}

【序論】 固相内におけるプロトン移動と分子運動は共に、強誘電性を初めとした様々な分子物性の発現を担う。例えば、(diazabicyclo[2,2,2]octane)(HBF₄)結晶においては水素結合ネットワークを介したプロトン移動により分極反転が起こり、強誘電性が発現する¹。以前、我々は(*m*-fluoroanilinium⁺)(dibenzo[18]crown-6)超分子カチオンを含む[Ni(dmit)₂]⁻ (dmit = 2-thioxo-1,3-dithiole-4,5-dithiolate)結晶において、超分子カチオン内のアール基の flip-flop 運動に基づく強誘電性を報告した²。結晶内では *m*-fluoroanilinium 分子周りに広い空間が形成され、*m*-fluoroanilinium の C-N 結合を軸とした分子回転により結晶の分極反転が起こる。



本研究では超分子カチオンのアール基にプロトン受容部位を複数導入し、分子回転とプロトン移動が共存する系の構築を目指した。モデル系として、プロトン受容部位であるアミノ基を 2 つ有する *p*-phenylenediamine を用い、クラウンエーテルの構造改変による超分子構造の制御により、隣接する分子間でのプロトン移動が可能な超分子カチオンの構築を試みた。その結果、従来の dibenzo[18]crown-6 に比べ柔軟な分子骨格を有する *tst*-DCH[18]crown-6 (*tst*-DCH[18]crown-6 = *trans-syn-trans*-dicyclohexano[18]crown-6)を用いることでダブルデッカー型超分子カチオン構造を含む結晶を得ることが出来た。得られた超分子カチオン結晶 (*p*-phenylenediamine)₂(H⁺)₃(dicyclohexano[18]crown-6)₃[Ni(dmit)₂]₃ (**1**)について、構造と物性の詳細を評価した。

【実験】 結晶は拡散法により合成した。H 型セルの左側に (*p*-phenylenediamine)(HBF₄) と *tst*-DCH[18]crown-6、右側に (*n*-Bu₄N)[Ni(dmit)₂]を加え、アセトニトリル中暗所室温で 1 週間拡散し、黒色針状結晶 **1** を得た。

【結果と考察】 293 K における **1** の結晶構造を Fig.1 に示す。**1** の晶系は triclinic、空間群は $P\bar{1}$ であり、結晶内には *p*-phenylenediamine、*tst*-DCH[18]crown-6、[Ni(dmit)₂]⁻ が 2 : 3 : 3 の比で含まれていた。アニ

オンとの電荷バランスから、2分子の *p*-phenylenediamine に対し 3 つのプロトンが存在している。原料としてモノプロトン化した *p*-phenylenediamine を用いているため、結晶化に際して不均化が生じたと考えられる。結晶内では 2 つの *p*-phenylenediamine (**Cation 1, 2**)と 3 つの *tst*-DCH[18]crown-6 (**Crown 1, 2, 3**)が、交互に積層しダブルデッカー型超分子カチオン (*p*-phenylenediamine)₂(H⁺)₃(*tst*-DCH[18]crown-6)₃ を形成していた(Fig. 2)。*tst*-DCH[18]crown-6 は結晶内で平面的な構造をとり、*p*-phenylenediamine 分子周りに広い空間が形成された。[Ni(dmit)₂]はその空間へ入り込み、*p*-phenylenediamine の周りを取り囲むことで、カチオンとアニオンからなる(111)面に平行な 2 次元層を形成していた(Fig. 3)。図に赤線で示した[Ni(dmit)₂]間の S-S 間距離はファンデルワールス半径の和である 3.7 Å よりも短かった。拡張ヒュッケル法により計算した[Ni(dmit)₂] LUMO 間のトランスファー積分は $t_1 = -9.47$ meV, $t_2 = -0.463$ meV であり、結晶内でダイマーが形成していた。1 の磁化率の温度依存性はキュリーワイスの法則に従う弱い反強磁性的性質を示した。

超分子カチオン内において **Crown 2** を間に挟んで互いに向かい合う 2 つのアミノ基 (**N_{1B}, N_{2A}**)は、N-H⁺⋯N 水素結合が可能な 3.067 Å まで近接していた。**Crown 2** にはディスオーダーが見られ、6 つの酸素原子のうち 2 つが、**N_{1B}, N_{2A}** の両方に対して近接するような 2 箇所配置をとっていた(Fig. 4)。*p*-phenylenediamine の窒素原子と *tst*-DCH[18]crown-6 の酸素原子との間の距離は、**N_{1A}, N_{1B}, N_{2A}, N_{2B}** とともに典型的な N-H⁺⋯O 水素結合距離(2.7-3.1 Å)を示していた。従って、*p*-phenylenediamine の有する 3 つのプロトンのうち 1 つは、**N_{1B}, N_{2A}** が共有していると考えられ、アミノ基間のプロトン移動が期待される。

【参考文献】

- [1] Katrusiak, A. and Szafranski, M. *Phys. Rev. Lett.* **82**, 576-579 (1999).
 [2] Akutagawa, T. and Nakamura, T. *et al. Nature Mater.* **8**, 342-347 (2009).

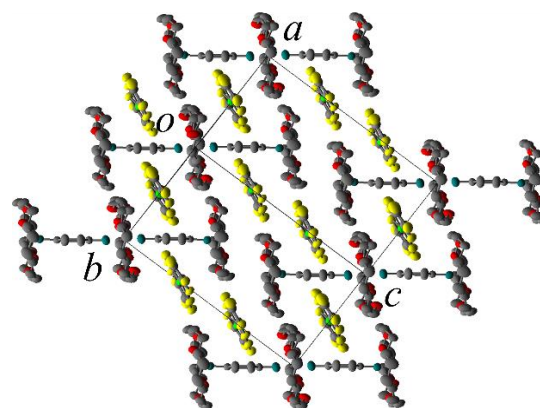


Fig. 1 293 K における 1 の構造

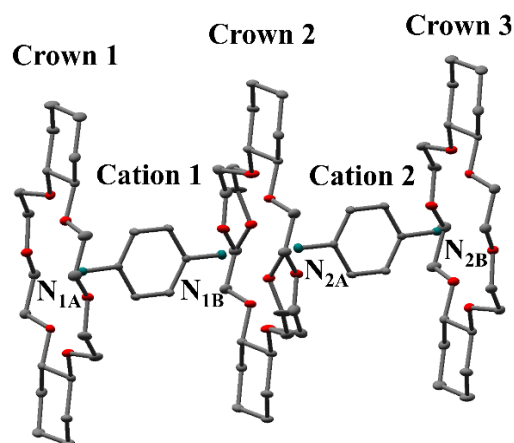


Fig. 2 ダブルデッカー型超分子カチオンの構造

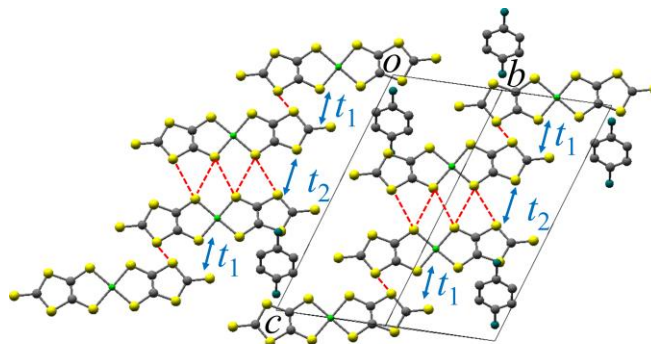


Fig. 3 *p*-phenylenediamine と[Ni(dmit)₂] からなる 2 次元層

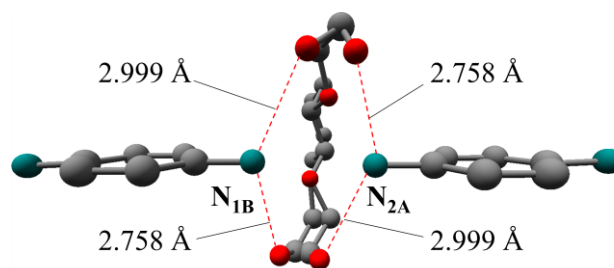


Fig. 4 **N_{1B}, N_{2A}** の両方へ近接するディスオーダーを示した **Crown 2** の酸素原子