

(1-naphtylamminium<sup>+</sup>)(dibenzo[18]crown-6)

## 超分子カチオンの結晶内分子運動による構造相転移

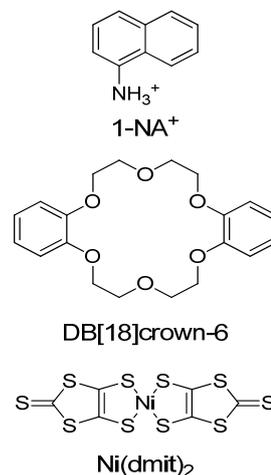
(北大電子研<sup>1</sup>・北大院環境科学<sup>2</sup>・東北大多元研<sup>3</sup>) ○久保和也<sup>1,2</sup>・巖寅男<sup>1,2</sup>・  
野呂真一郎<sup>1,2</sup>・芥川智行<sup>3</sup>・中村貴義<sup>1,2</sup>

Structural phase transition through molecular motion of  
(1-naphtylamminium<sup>+</sup>)(dibenzo[18]crown-6) supramolecular cation in the solid state  
(Research Institute for Electronic Science, Hokkaido University<sup>1</sup>; Graduate School of  
Environmental Science, Hokkaido University<sup>2</sup>; Institute of Multidisciplinary Research for  
Advanced Materials, Tohoku University<sup>3</sup>) KUBO, Kazuya<sup>1,2</sup>; Yan, Yin-Nan<sup>1</sup>; NORO,  
Shin-ichiro<sup>1,2</sup>; AKUTAGAWA, Tomoyuki<sup>3</sup>; NAKAMURA, Takayoshi<sup>1,2</sup>

**【背景】**有機アンモニウムカチオンとクラウンエーテル誘導体は、水素結合を介した超分子カチオンを形成し、結晶内で回転や振り子運動など、様々な分子運動を実現することができる。このような分子運動として、我々は、(*m*-FAni<sup>+</sup>)(DB[18]crown-6) (*m*-FAni<sup>+</sup> = *m*-fluoroanilinium, DB[18]crown-6 = dibenzo[18]crown-6) 超分子ローター構造の結晶内における 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ている[1]。しかしながら、結晶内における分子回転運動は、回転分子周りの立体障害に大きく影響されるため、実際に結晶内での分子回転を実現するには困難を伴う。一方、結晶内での振り子運動は、分子回転運動に比べ立体障害の影響を受けにくく、実現はより容易である[2]。本研究では、1-naphtylamminium<sup>+</sup> (1-NA<sup>+</sup>)と DB[18]crown-6 からなる超分子カチオンと Ni(dmit)<sub>2</sub> (dmit<sup>2-</sup> = 2-thioxo-1,3-dithiole-4,5-dithiolate) からなる結晶 (1-NA<sup>+</sup>)(DB[18]crown-6)[Ni(dmit)<sub>2</sub>] (**1**)を合成し、単結晶 X 線構造解析と誘電率測定の結果を基に、結晶内振り子運動の詳細について検討したので報告する。

**【合成】** (1-NA<sup>+</sup>)(BF<sub>4</sub>)と DB[18]crown-6 を H 型セルの片側に、もう一方に (Bu<sub>4</sub>N)[Ni(dmit)<sub>2</sub>]を加えてアセトニトリルに溶解させ、1 週間、室温で静置することにより黒色針状の結晶 **1** を得た。結晶 **1** の組成は、単結晶 X 線構造解析と元素分析により決定した。

**【結果】** 図 1 に 300 K における *a* 軸方向から見た結晶 **1** の構造を示す。*ac* 面に平行な方向に、1-NA<sup>+</sup>と DB[18]crown-6 からなるカチオン層と [Ni(dmit)<sub>2</sub>]からなるアニオン層が形成され、カチオン層とアニオン層が *b* 軸方向に交互に積層した構造を構築していた。カチオン層内では、1-NA<sup>+</sup>のアミノ基と DB[18]crown-6 の酸素原子間の水素結合を介し、超分子カチオン(1-NA<sup>+</sup>)(DB[18]crown-6)が形成されていた。この超分子カチ



オンが、 $a$  軸方向に一次元的なカラム構造を形成していた。 $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$  アニオン分子は、 $1\text{-NA}^+$  分子を分子面の両側から挟み込むように配列していた。結晶 **1** の 300 K における晶系と空間群はそれぞれ、*monoclinic*,  $P2_1/m$  であった (表 1)。結晶 **1** の単結晶 X 線構造解析を 100 K で行ったところ、空間群が  $P2_1$  となり対称性の低下が見られた。超分子カチオン部位の構造を検討したところ、300 K では  $1\text{-NA}^+$  分子の分子面内に鏡映面が存在する。しかし、100 K では、 $1\text{-NA}^+$  と DB[18]crown-6 に傾きが生じることにより鏡映面が消失することが分かった (図 2)。超分子カチオン部位における温度因子の大きさと向きも考慮すると、この結晶内では、 $1\text{-NA}^+$  分子の分子面外方向に対する振り子運動が示唆された。単結晶 X 線構造解析を 300 K から 100 K まで 20 K おきに行ったところ、この構造は 180 K から 220 K にかけて徐々に変化し、二次相転移であることが示唆された。

結晶 **1** の誘電率を、各軸方向に 300 K から 20 K の範囲において、交流電場の周波数を 1, 10, 100, 1000 kHz で測定したところ、各軸方向の誘電率の実部と虚部において、 $1\text{-NA}^+$  分子の面外振り子運動に起因すると考えられる周波数に依存する誘電応答がみられた。磁化率の温度変化測定では、 $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$  の  $S = 1/2$  スピンに起因するキュリーワイス的な挙動が見られた。

**【参考文献】** [1] T. Akutagawa *et al.*, *Nat. Mater.* **2009**, 8, 342. [2] T. Akutagawa *et al.*, *Chem. Asian J.* **2010**, 5, 520.

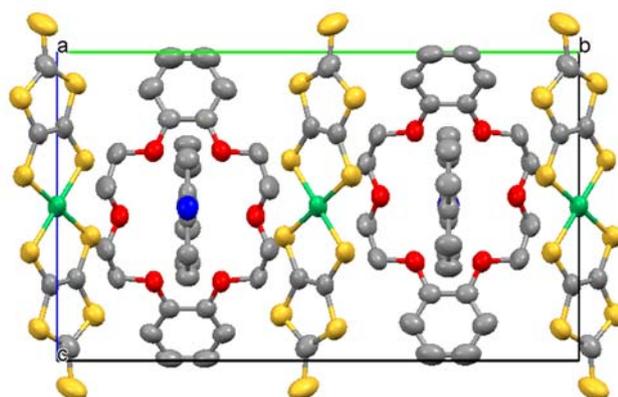


図 1  $a$  軸方向から見た結晶 **1** の構造。

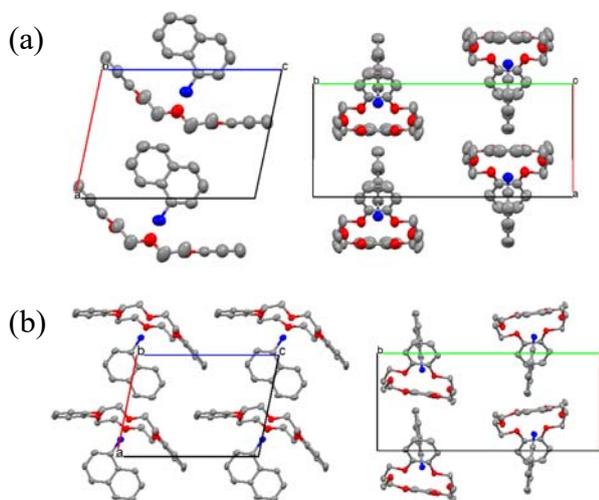


図 2 (a) 300 K および (b) 100 K における結晶 **1** 超分子カチオン構造。

表 1 結晶 **1** の構造パラメータ

Chemical formula	$\text{C}_{36}\text{H}_{34}\text{NNiO}_6\text{S}_{10}$	
Formula weight	955.95	
Temperature / K	300	100
Crystal system	monoclinic	
Space group	$P2_1/m$	$P2_1$
$a / \text{\AA}$	8.8274(11)	8.7352(10)
$b / \text{\AA}$	19.7846(19)	19.5930(17)
$c / \text{\AA}$	12.0539(11)	11.8860(11)
$\beta / ^\circ$	101.854(2)	101.338(4)
$V / \text{\AA}^3$	2060.3(4)	1994.6(3)
$Z$	2	2
$R (I > 2\sigma(I))$	0.0492	0.0448
$wR$ (all data)	0.1551	0.1122
GOF	1.081	1.017
Flack		0.476(7)