

(4,4'-bipyridinium)(dibenzo[24]crown-8)[Ni(dmit)₂]結晶の構造と物性

¹北大院環境科学, ²北大電子研, ³北大院地球環境科学
○白川祐基¹, 李思敏¹, 高橋仁徳^{1,2}, 野呂真一郎^{1,3}, 中村貴義^{1,2}

**Crystal Structure and Physical Properties of
(4,4'-bipyridinium)(dibenzo[24]crown-8)[Ni(dmit)₂]**

○Yuki Shirakawa¹, Simin Li¹, Kiyonori Takahashi^{1,2}, Shin-ichiro Noro^{1,3}, Takayoshi Nakamura^{1,2}

¹ Graduate School of Environmental Science, Hokkaido University, Japan

² Research Institute for Electronic Science, Hokkaido University, Japan

³ Faculty of Environmental Earth Science, Hokkaido University, Japan

【Abstract】 Proton dynamics and molecular motion within the crystal have been attracting much attention because of the potential for applying ferroelectric materials. In this study, we synthesized (4,4'-bipyridinium⁺)(dibenzo[24]crown-8)[Ni(dmit)₂]⁻ (**1**), in which dibenzo[24]crown-8 included bipyridinium cation forming one-dimensional hydrogen bonding chain. The DSC measurement revealed the first order transition at around 235 K. The crystal **1** showed semiconducting behavior from room temperature down to phase transition temperature. Below 235 K, **1** become insulating. The magnetic spins of [Ni(dmit)₂]⁻ exhibit ferromagnetic interaction at low temperature with Weiss temperature of +0.57 K. The crystal **1** showed an anomaly at around 160 K in temperature dependence of dielectric response, suggesting the proton transfer.

【序】 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さまざまな分子物性の発現を担う。例えば、(HDABCO)₂(TCNQ)₃ 結晶においては一次元水素結合鎖におけるプロトン移動によって分極反転が起こり、強誘電性が発現する¹。また、(*m*-fluoroanilinium)(dibenzo[18]crown-6)[Ni(dmit)₂]結晶においては、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って強誘電転移が発現する²。

本研究ではプロトン受容部位を 2 つ有する 4,4'-bipyridinium (bpy⁺)と、大きな環サイズを持ち、複素環カチオンを完全に包接することが可能である dibenzo[24]crown-8 (DB[24]crown-8)を用いることで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を開殻分子である [Ni(dmit)₂]⁻に導入した。得られた結晶(bpy⁺)(DB[24]crown-8)[Ni(dmit)₂]⁻ (**1**)について構造と物性の相関を評価した。

【結果と考察】 298 K における **1** の結晶構造を Fig. 1 に示す。晶系は monoclinic、空間群は C2/c であり、結晶内には独立な bpy⁺、DB[24]crown-8、[Ni(dmit)₂]⁻がそれぞれ 0.5 分子ずつ存在していた。bpy⁺と DB[24]crown-8 は *b* 軸方向に交互に積層し、

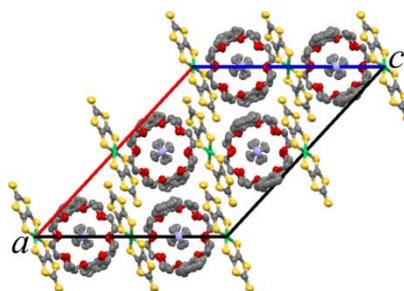


Fig. 1. Crystal structure of crystal **1** at 298 K.

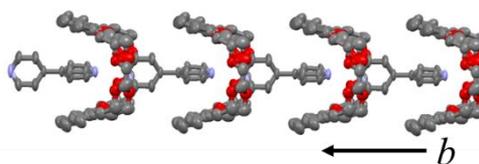


Fig. 2 Supramolecular structure of crystal **1** at 298 K.

一次元のカラムを形成していた。 bpy^+ とDB[24]crown-8はそれぞれ2つのサイト間でのディスオーダーが見られた。 bpy^+ の片方のピリジン環はクラウンエーテルのベンゼン環と π - π 相互作用していることから、 bpy^+ とDB[24]crown-8は、対を形成してディスオーダーしていると考えられる。もう一方のピリジン環はカラム内に包接されたピリジン環と直交していた (Fig. 2)。隣り合う bpy^+ における水素結合距離は2.644 Åであり、 bpy^+ は強い一次元水素結合鎖を形成していることが明らかとなった。

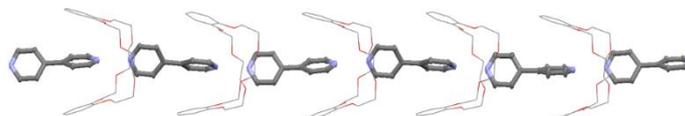


Fig. 4. Supramolecular structure of crystal **1** at 93 K.

DSC 測定において 235 K

付近に熱異常が観測され、結晶は 1 次相転移を示すことが明らかとなった (Fig. 3)。93 K における **1** の構造は、298 K と比較して大きく異なっていた。晶系は triclinic、空間群は $P-1$ であり、対称性の低下が見られた。結晶学的に独立な bpy^+ 、DB[24]crown-8、 $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ はそれぞれ 5 分子ずつ存在していた。Fig. 4 に 93 K における **1** の超分子カチオン構造を示す。298 K で直交していた bpy^+ のピリジン環は、約 60 度ねじれた構造をとっていた。低温では bpy^+ にディスオーダーは観測されなかったことから、高温相では bpy^+ が分子運動していることが示唆される。

二端子法による直流伝導度測定を行ったところ、**1** は室温から半導体的な挙動を示し、活性化エネルギーは 0.21 eV であった。235 K 以下では測定値に大きなばらつきが生じ、この温度以下では絶縁化していることが示唆された。DSC における熱異常は主に bpy^+ のコンフォメーション変化に起因していると考えられ、 $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ の配列に大きな変化は見られなかったが、相転移に伴う $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ の配列のわずかな変化が、伝導度に大きな変化を及ぼしているものと考えられる。**1** の磁化率を測定したところ、低温で弱い強磁性的な相互作用が見られ、Weiss 温度は +0.57 K であった。**1** の誘電率の周波数温度依存性の結果を Fig. 5 に示す。 ϵ_2 が 235 K 付近から急激に増大していた。これは高温で半導体的挙動を示した直流伝導度の測定結果と一致した。一方で ϵ_1 においては 160 K 付近に誘電異常が観測され、プロトン移動の可能性が示唆された。

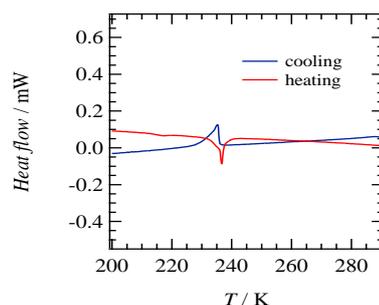


Fig. 3 DSC for crystal **1**.

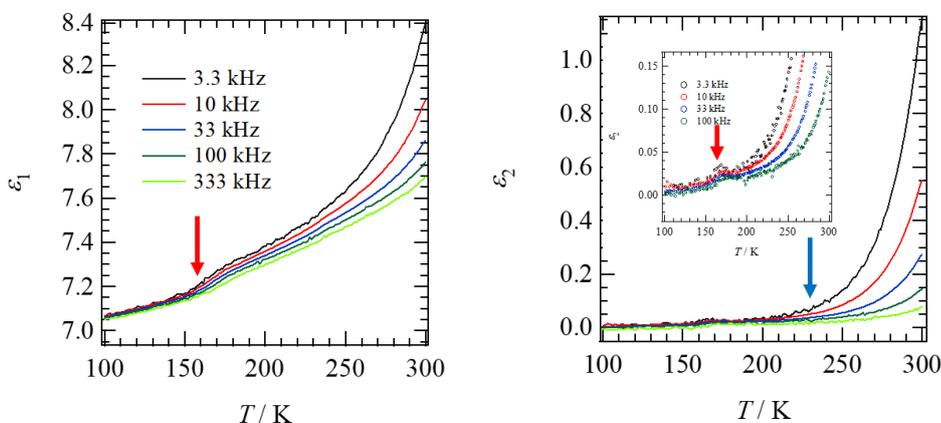


Fig. 5. Dielectric response of crystal **1**.

【参考文献】

[1] T. Akutagawa *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 291-294 (2004).

[2] T. Akutagawa *et al.* *Nature Mater.* **8**, 342-347 (2009).