



Title	大振幅分子運動を示す超分子カチオンを導入した[Ni(dmit) ₂]塩の構造と誘電性
Author(s)	巖, 寅男
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(環境科学)
Dissertation Number	甲第11359号
Issue Date	2014-03-25
DOI	https://doi.org/10.14943/doctoral.k11359
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/55560
Type	doctoral thesis
File Information	Yinnan_Yan.pdf



大振幅分子運動を示す超分子カチオンを 導入した[Ni(dmit)₂]塩の構造と誘電性

(Structure and dielectric properties of [Ni(dmit)₂] salts
with supramolecular cations showing large amplitude
molecular motion)

本論文は博士（環境科学院）学位論文として
北海道大学に提出されたものである

巖 寅男

目次

第1章 序論	4
1.1 有機ナノデバイスと誘電体	5
1.2 誘電体	6
1.2.1 誘電分極	6
1.2.2 分極の種類	8
1.2.3 強誘電性、焦電性、圧電性	10
1.3 強誘電体の分類	11
1.3.1 変位型強誘電体	11
1.3.2 秩序-無秩序型強誘電体	13
1.4 リラクサー誘電体	14
1.5 超分子の分子回転運動を利用した誘電体	16
1.5.1 固相分子ローター	17
1.5.2 柔粘性結晶	17
1.5.3 超分子カチオンを用いた分子ローター構造	17
1.6 本論文の目的	20
1.7 参考文献	21
第2章 実験の部	25
2.1 分子の合成	26
2.1.1 bis(1,3-dithiol-2-thione-4,5-dithiolato) nickel(III) tetrabutylammonium ((TBA) [Ni(dmit) ₂])の合成	26
2.1.2 3-fluoro-1-adamantylammonium chloride (F-AD-NH ₃ ⁺ Cl ⁻)の合成	26
2.2 結晶作製法	28
2.2.1 H型セルを用いた拡散法	28
2.2.2 サンプル瓶を用いた拡散法	28
2.2.3 ガラス直管を用いた拡散法	29
2.2.4 蒸発法	29
2.3 X線構造解析	31
2.4 物性評価	32
2.4.1 熱重量分析	32
2.4.2 DSC測定	32
2.4.3 磁化率測定	32

2.4.4 回転ポテンシャル計算および振り子運動エネルギー計算	32
2.4.5 分子軌道計算	33
2.4.6 誘電率測定	34
2.4.7 元素分析	34
2.5 参考文献	34
第3章 3-fluoro-1-adamantylammoniumカチオンを利用した結晶の作製	35
3.1 緒言	36
3.2 (F-AD-NH ₃ ⁺)[18]crown-6)[Ni(dmit) ₂]-	37
3.2.1 結晶作製	37
3.2.2 結晶構造	37
2.2.3 (F-AD-NH ₃ ⁺)([18]crown-6)超分子カチオン	40
2.2.4 誘電率測定	44
2.2.5 アニオン配列と磁気特性	46
3.3 (F-AD-NH ₃ ⁺)(dibenzo[18]crown-6)[Ni(dmit) ₂]-	49
3.3.1 結晶作製	49
3.3.2 結晶構造	49
3.3.3 (F-AD-NH ₃ ⁺)(DB[18]crown-6)超分子カチオン	51
3.3.4 誘電率測定	54
3.3.5 アニオン配列と磁気特性	55
3.4 (F-AD-NH ₃ ⁺)(dicyclohexano[18]crown-6)[Ni(dmit) ₂]	57
3.4.1 結晶作製	57
3.4.2 結晶構造	57
3.4.3 (F-AD-NH ₃ ⁺)(DCH[18]crown-6)超分子カチオン	59
3.4.4 誘電率測定	61
2.4.5 アニオン配列と磁化率	62
3.5 結語	64
3.7 参考文献	65
第4章 (naphthalene-1-aminium)カチオンを利用した結晶の作製	66
4.1 緒言	67
4.2 (1NA)(benzo[18]crown-6)[Ni(dmit) ₂]	68
4.2.1 結晶作製	68

4.2.2 結晶構造	68
4.2.3 (1NA+)(B[18]crown-6)超分子カチオン	72
4.2.4 誘電率測定	79
4.2.5 アニオン配列と磁気特性	80
4.3 (1NA)(dibenzo[18]crown-6)[Ni(dmit) ₂]	83
4.3.1 結晶作製	83
4.3.2 結晶構造	83
4.2.3 (1NA+)(DB[18]crown-6)超分子カチオン	85
4.3.5 アニオン配列と磁化率	90
4.4 (1NA)(dicyclohexano[18]crown-6)[Ni(dmit) ₂]	91
4.4.1 結晶作製	91
4.4.2 結晶構造	91
4.5 結語	98
4.6 参考文献	100
第5章 結論.....	101
謝辞	103

第 1 章 序論

1.1 有機ナノデバイスと誘電体

半導体エレクトロニクス分野では、環境低負荷、省エネルギーの次世代デバイスの開発が進められている。現在のICや半導体デバイスなど高度な性能を維持しつつ、低電力駆動・高効率やサブミクロンオーダーの集積回路、高効率の太陽電池システム、リサイクル可能なデバイスの改良・開発が精力的に行われており、現在主流となっている不純物注入を行った無機系材料のデバイスのみではなく、有機分子材料として、有機分子材料、強相関材料を用いて、様々な機能を有する次世代半導体材料の開発が急務となっている^[1]。

そこで、近年注目されているのが、分子性導体・磁性体研究で培われた分子集合体構築技術を用いて、高度な機能をもつナノデバイスの開拓である。このようなデバイスは、現在のシリコン系CPUデバイスよりも遥かに高速であり、現在のものからかなりのダウンサイジングを図ることができると予想されてる。小型のエレクトロニクスデバイスは、省スペース、省資源、省エネルギーに貢献するだけでなく、生産過程での省エネルギー化へとつながり廃棄物の縮減も可能となる。分子集合体機構技術と物性制御およびデバイス化の進展こそが、次世代ナノデバイス開発の鍵となると考えられ、実用化に向けたいっそうの研究発展が望まれている^[2]。

誘電体は半導体・導体と並んでナノデバイス構築の基本要素である。我々が用いている電子機器にも多数の誘電体が用いられており、強誘電体はコンデンサーや不揮発性メモリとして用いられている。現在実用化されている圧電性、強誘電性材料は多数報告されているが、この中でも広く用いられているのがチタン酸ジルコン酸鉛 ($\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$, PZT) やその固溶体である^[3]。しかしながらPZTには強い毒性を示す鉛が含まれていることから、世界的に使用禁止に向かう動きがあり、昨今においては非鉛系の新規材料の開発が望まれている。非鉛系の材料としては、無機酸化物では、Bi系の強誘電体 (BiMnO_3 や BiFeO_3) が、有機物では、ポリフッ化ビニリデン (PVDF) がそれぞれ報告されている^[4-6]。特に、重金属や希少金属を含まないPVDFは環境面からも有望な代替材料である。しかしながら、PVDFにおいては分極反転が主鎖の剛体回転により生じるため、駆動に要する電圧が非常に大きいなどの問題がある。一般に有機強誘電体は無機物と比較して自発分極が小さく、駆動電圧も高いためにこれらの問題の克服に向けて、低分子系も含めた有機強誘電体の幅広い物質設計・材料基板の充実が望まれている^[7]。

1.2 誘電体

導体は電界を与えると電流が流れるのに対して、絶縁体（誘電体）は電気分極という現象が起こる。以下、誘電体の基本的な物性について述べる。

1.2.1 誘電分極

物質は、原子、分子、イオン等から成っている。また、原子は原子核、電子等から成っている。従って、物質は、正電荷粒子（原子核や陽イオン）と負電荷粒子（電子や陰イオン）から構成されているともいえる。もし物質が絶縁体であるならば、これに電界を加えた場合、これら正電荷と負電荷はごくわずかに移動して止まる。この電荷の分布が変化して、電気双極子モーメントが生成または増大する現象を電気分極または単に分極という。導体では荷電粒子が流動し、電流が流れる。絶縁体では分極では分極は生じるが、定常電流は流れない（ただし、変位電流が流れる）。このとき絶縁体内の電荷の中性条件は保たれている。

ここで、まず電気双極子モーメントを以下のように定義する。正電荷（+Q）と負電荷（-Q）が距離Lだけ離れて存在したとき、これを電気双極子とよぶ。このときの負電荷から正電荷への向きのベクトル $\vec{L}$ に電荷Qをかけたベクトル量 $Q\vec{L}$ を双極子モーメント $\vec{m}_q$ と定

$$\vec{m}_q = Q\vec{L} \quad (1.1)$$

義する。すなわち、

であるFigure 1-1。従って、ベクトル $\vec{m}_q$ の方向と向きは、負電荷から正電荷への方向と向きであり、その大きさは m_q は

$$m_q = |\vec{m}_q| = QL \quad (1.2)$$

である。

+Qと-Qの電荷の列に対して直角方向に、電界 E を加えると、正電荷は E と同じ向きへLだけ変位する。（Figure1-2）このことを巨視的にみると、絶縁体に電界を加えないときは正電荷と負電荷が同じ密度に分布しているが、電界 E が加えられると、正負各電荷が相互に少しずつ変位して、絶縁体の表面または両端には正または負だけの電荷が誘起され

る。この現象を誘電分極といい、誘電分極を起こす物質という意味で絶縁体のことを誘電体と呼ぶ。

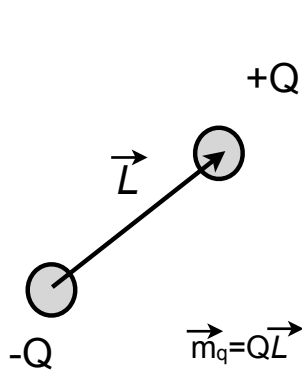


Figure 1-1. 電子双極子モーメント m_q 。Qは電荷の大きさ、 $\vec{L}$ は-Qから+Qへと向かく距離を示すベクトル。

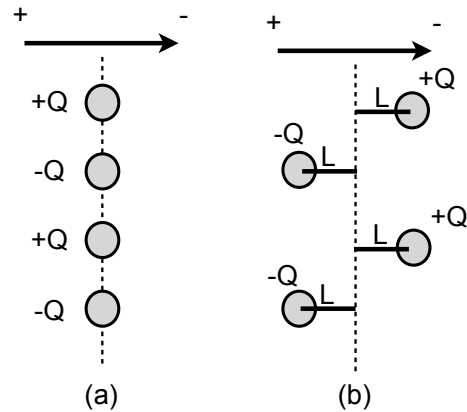


Figure 1-2. 分極。a) 電界 $E=0$ 。電荷は対称性を保ち、変位なし。b) 電界 E のもとで正電荷と負電荷がそれぞれ $\vec{L}$ だけ変位し、分極が生じる。

このような誘電体中に多数の電気双極子モーメントがあるとき、これらを単位体積内においてすべてベクトル的に加えたものを分極ベクトル $\vec{P}$ の第一の定義とする。

$$\vec{P} = \sum_i \vec{m}_{qi} / V = \sum_i Q \vec{L}_i / V \quad (1.3)$$

これはまた、次の第2の定義でも表現される。誘電体中の1点において、電荷の変位に垂直な単位面積を考え、その面積を通った電荷の量を大きさとし、正電荷の変位の方向をその方向とするベクトル $\vec{P}$ [C/m²]を分極と定義することもできる。この第1の定義と第2の定義は等しい。誘電体を電界 E 中におくと、誘電体内部では正負の電荷は打ち消し合い、 E に直角な誘電体の表面にのみ単位面積あたり $-P$ と $+P$ の電荷が現れる。 E に直角に面積 S 、平行に長さ L の誘電体とすると、両端には $\pm PS$ なる電荷が現れる。電気モーメントを M とし、誘電体内の双極子モーメントを $\vec{m}_{qi}$ とすると

$$\vec{M} = \sum_i \vec{m}_{qi} \quad (1.4)$$

となる。 $\vec{M}$ はまた、巨視的に見れば、長さLの両端に電荷 $\pm PS$ があるので、[(電気モーメント)=(電荷) X (長さ)]より

$$\vec{M} = (\vec{P}S)L = \vec{P}(SL) = \vec{P}V \quad (1.5)$$

となる。ここに $SL=V$ は誘電体の体積であるので、 $\vec{P}$ は

$$\vec{P} = \frac{\vec{M}}{V} = \frac{\sum_i \vec{m}_{qi}}{V} \quad (1.6)$$

となる。これは $\vec{P}$ が単位体積あたりの双極子モーメントのベクトルの和であることを示すため、第一の定義と一致することがわかる。

1.2.2 分極の種類

誘電体内で生じる誘電分極の起源としては主として配向分極、イオン分極、原子分極、電子分極などがある。さらにこれらの分極は、周波数に依存し、誘電分散を示す。

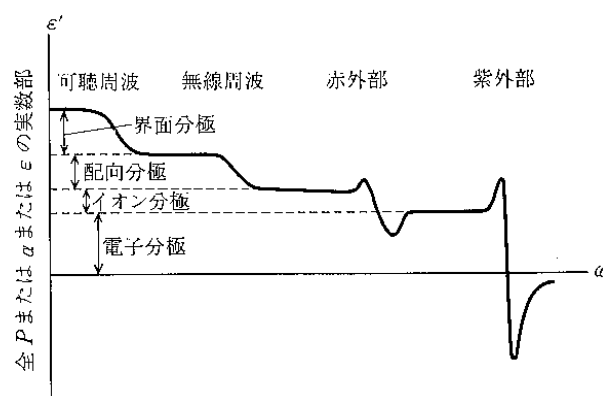


Figure 1-3. 全分極、全分極率、または誘電率の実部と各周波数の関係を示す模式図

○ 電子分極

孤立原子は通常の状態では中心に正電荷をもつ原子核をもち、その周囲に等方的に電子雲が分布し、電氣的に中性である。この原子を電界 E 中に入れると、軽い電子雲の重心と重い原子核とが相対的に変位することにより分極が生じる。これを電子分極 P_e と呼ぶ。電子分極 P_e はすべての物質に存在する。分散領域は紫外線領域であり、 10^{15} Hz程度である。

○ イオン分極

イオン結晶のように正負のイオンをもつ場合には、局所電界 E が加わると、正負のイオンは反対方向にそれぞれ変位するので、双極子モーメントを生じる。このイオン間の相対的な変位により誘起された分極をイオン分極 P_i と呼ぶ。分散領域は赤外線領域であり、 10^{13} Hz程度である。

○ 原子分極

CO_2 のような電気陰性度の差によって相対的に陰性と陽性になった原子が分子を作っている化合物でも分極は生じる。 CO_2 は直線状分子であり、分子全体の双極子モーメントの和はゼロである。しかし、分子長軸に対して平行ではない電界 E が加わると分子は分子内の電子密度の差により曲がる。このように分子全体として回転すること無く分子の変位によって誘起される分極を原子分極 P_A と呼ぶ。分散領域は赤外線領域であり、 10^{13} Hz程度である。

○ 配向分極

電気陰性度が異なる原子から構成される分子においては、分子自体に永久双極子モーメント m_p を有し、この永久双極子モーメント m_p の向きは熱運動などにより平均かされているとともに、永久双極子モーメントの和はゼロとなり、分極を示さない。電界 E を加えると、 m_p は E の向きに配向しようとして分極が生じる。これを配向分極 P_p と呼ぶ。分散領域はマイクロ波領域であり、 $10^6 \sim 10^9$ Hz程度である。

1.2.3 強誘電性、焦電性、圧電性

誘電体が力学的な応力を受けることにより結晶構造が変形し誘電分極を生じる現象を圧電効果という。これは歪みによって物質内のイオンや双極子モーメントの相対的位置が変化するために起こる。逆に圧電性物質に電界を加えると歪みが発生し、これは圧電効果と呼ばれる。圧電性を示す結晶は中心対称性がない結晶構造のものに限られる。（32晶族中20晶族）

圧電性物質のうち、極性軸を持つ結晶には焦電効果がある。（20晶族中10晶族）焦電性結晶は自発分極をもっており、温度変化させることにより分極量が変化する。つまり、加熱することで結晶表面に分極電荷が現れる。結晶の膨張率が結晶軸の方向により異なっているため分極が生じるためである。焦電性を示す結晶のうち、外部電場により分極の方向を変化できるものが強誘電体である。

強誘電体の内部は強誘電分域とよばれる微小領域に分かれており、隣接する分域同士は分域壁と呼ばれる境界で隔てられている。ここに電場を印加すると、分域壁の移動によって電場方向の分極をもつ分域が成長して最終的には全体の分極が揃い、逆向きに電場を印加すると、同様な機構で分極が反転する。理想な強誘電体の場合、常誘電相における静的誘電率（誘電分散のない低周波領域での誘電率）はCurie-Weiss則に従う温度依存性を示す。

$$\epsilon = \epsilon_{\infty} + \frac{C}{T - T_0} \quad (1.7)$$

CはCurie定数であり、一般に変位型強誘電体では秩序・無秩序型強誘電体よりも大きい値をとる。相転移に伴う秩序変数（例えば変位型誘電体におけるイオンの平衡位置）の温度変化が連続的な2次相転移の場合には、高温側から強誘電相転移温度に向かうに従って、誘電率に発散的な増大が観測される。温度低下に伴う誘電率の増大は、熱擾乱が抑えられるために双極子モーメントの応答が増大することに由来する。その際、変位型強誘電体ではイオンの変位運動の共鳴周波数が著しく低周波化する特徴があり、この現象はフォノンのソフト化と呼ばれている。

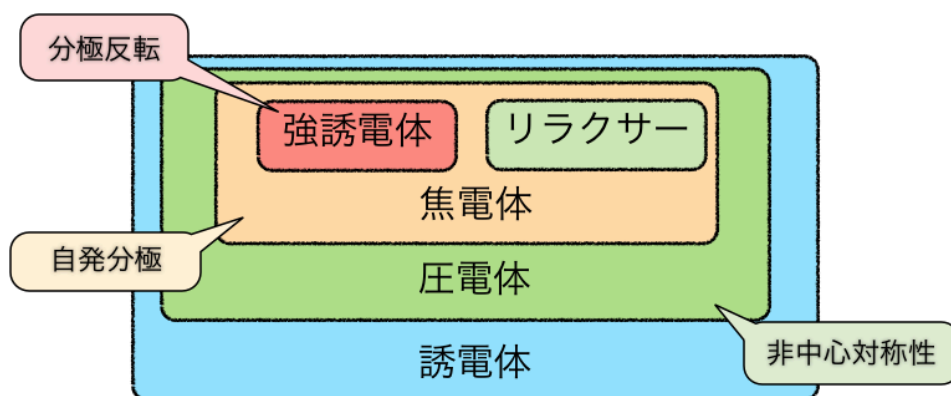


Figure 1-4. 誘電体の分類の模式図

1.3 強誘電体の分類

強誘電体は、電気分極が外部電圧の向きに応じて反転し、それがゼロ電圧下でも保持される性質をもつ物質を指し、特徴として大きな比誘電率、圧電性、焦電性、履歴効果、非線形光学効果が挙げられる。これらの性質により、圧電センサー、アクチュエーター、コンデンサー、メモリー、熱センサー、非線形光学素子など幅広い分野で利用されている。現在実用化されている強誘電体は、 $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ (PZT)や $\text{Pb}(\text{Mg,Nb})\text{O}_3$ (PMN) などがあるが、毒性が強い鉛が高濃度に含有しているために、代替材料の登場が期待されている。非鉛系強誘電体の開発では、将来の資源安定供給に懸念が残る希少金属（タンタル、ニオブ、ビスマスなど）も多用されている。一方、豊富で安全な元素だけで構成される有機強誘電体は近年まで、圧電機能が利用されるポリフッ化ビニリデン（PVDF）など少数の高分子に限定され、材料開発は無機強誘電体と比較して遅れを取っていた。強誘電体は様々なタイプの結晶で多数存在し、その性質は細かく見れば様々である。最近になって、有機結晶に基づく高性能な強誘電体が開拓されつつあり、注目を集めつつある。以下に典型的な強誘電体について述べる。

1.3.1 変位型強誘電体

変位型強誘電体は一般に、常誘電相では自発的に整列する永久双極子モーメントが存在しないが、強誘電相ではカチオンとアニオンが常誘電の位置から変位することによって生じる。変位型強誘電体では、イオンに働く長距離力と短距離力がほぼ釣り合っており、高温では短距離力が強く、低温になるにつれて弱まり、短距離力が長距離力よりも弱まったときに変位型強誘電相転移が起こり、自発分極が生じる。無機物における変位型強誘電体

のほとんどはペロブスカイト型酸化物に属する。その代表的な例はチタン酸バリウム (BaTiO_3) とチタン酸鉛 (PbTiO_3) などがある。一方、有機物では、中性-イオン性転移 (NI転移) を利用した交互積層型電荷移動錯体が報告されている^[13a]。その代表的な例は十倉らによって報告されたテトラシアフルバレン (TTF) – クロラニル (CA) である^[13b]。電子供与体 (D) であるTTFと電子受容体 (A) であるCAはいずれも π 電子の相互作用により、交互積層構造を形成することができる。このとき、形成される電荷移動錯体では、 $D^{+p}A^{-p}$ で現される電荷移動量 (p) が、0.5以下の中性状態をとるか0.5以上のイオン状態をとるかは、DとAのイオン化に要するエネルギーとイオン化した結晶のマーデルングエネルギーと大小関係によって支配される。TTF-CAの場合では中性相 (高温側) においては電荷移動度が0.3という小さな値であるのに対して、イオン性相 (低温側) では0.7と高い値をとる。さらに、イオン性相では構成分子積層格子に二量体を形成して、反転対象性が破れて強誘電性が発現する^[13]。

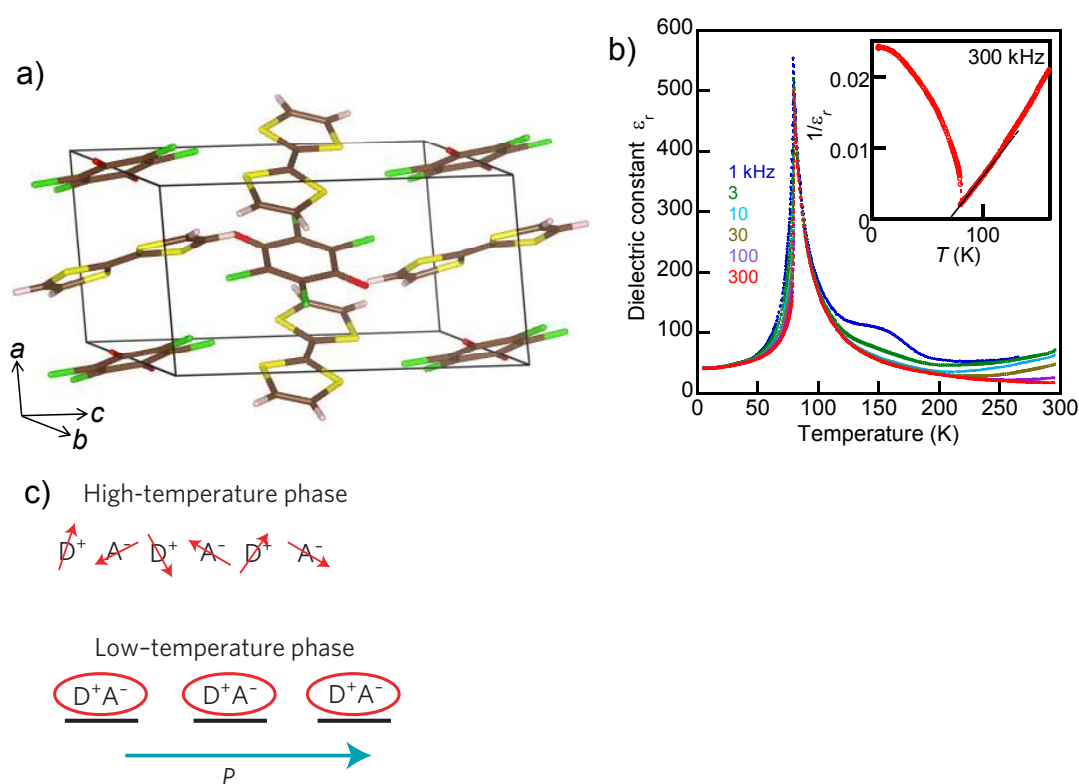


Figure 1-5. a) TTF-CAのユニットセル、b) 誘電率の温度依存性と周波数依存性、c) 中性-イオン性転位の模式図

1.3.2 秩序-無秩序型強誘電体

秩序-無秩序型強誘電体は変位型強誘電体と比較するとその種類は少ない。秩序-無秩序型強誘電体は一定の大きさの永久双極子モーメントを結晶内にもち、高温ではその双極子が無秩序に配向していて、自発分極が無く、温度が低下するに伴い、双極子が一方向に揃い秩序-無秩序転移を生じて自発分極が起こる。無機物における代表的な例として亜硝酸ナトリウム (NaNO_2)、有機物では、Rochelle塩や硫酸グリシン (TGS) などがある。

Rochelle塩は最初に発見された有機強誘電体である。酒石酸イオンを含んだRochelle塩は -18°C と 24°C にCurie温度を有し、この範囲内でのみ a 軸方向に強誘電性が発現する。これは Na^{23} の電場勾配 (electric field gradient, EFG) の変化に大きく作用される。低温側では、結晶内の Na^{23} のEFGテンソルに基づく反転可能な双極子モーメントがすべて等価であり、それらが反平行に存在しているため自発分極を生じない。温度範囲内では、 Na^{23} のEFGテンソルが非等価となり、A siteとB siteとその価が異なってくる。これにより、2種類の双極子モーメント間の相互作用が有力となり結晶全体が分極する。さらに高温側では熱擾乱によって、まだ等価となり自発分極が消える。^[12,14]。

TGSはその結晶構造があまり単純でないにもかかわらず、強誘電性が発見されてから現在まで、かなり多くの実験が行われてきた。これはこの結晶が強誘電軸 (b 軸) に垂直なヘキ開面をもつため、容易に試料を作製することができることや 49°C にCurie温度をもち測定に都合の良い温度であることやその単結晶が容易に作成が可能であり、比較的湿気の影響を受け難いことなどが挙げられる。単結晶の b 軸に沿って3種類のグリシンが存在して、グリシンIは全構成原子が全同一平面上に存在して、 $b=1/4$ および $3/4$ 面に 12.5° 傾いた方向をとっている。グリシンIIとグリシンIIIはともに $b=0$ および $1/2$ の面の近くにあり、グリシンIIの構成原子は全部一平面上にあるが、グリシンIIIではNがCとOとのつくる平面から $0.27 \text{ \AA}$ 離れた位置にある。また、グリシンIとIIはグリシニウムイオン ($\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COOH}$)、グリシンIIIは両性イオン ($\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COO}^-$) をそれぞれ形成している。グリシンIIとIIIを結ぶ水素結合のOとOの距離が短い ($2.44 \text{ \AA}$) ことから、O-O間を動くプロトンによりグリシンIIからIII、グリシンIIIからIIへと変化し、これに伴って、グリシン中のNの移動を生じ、またその影響によってグリシンIの分子面の傾きに変化が生ずるため b 軸方向に分極が生ずると考えられている^[12, 15]。

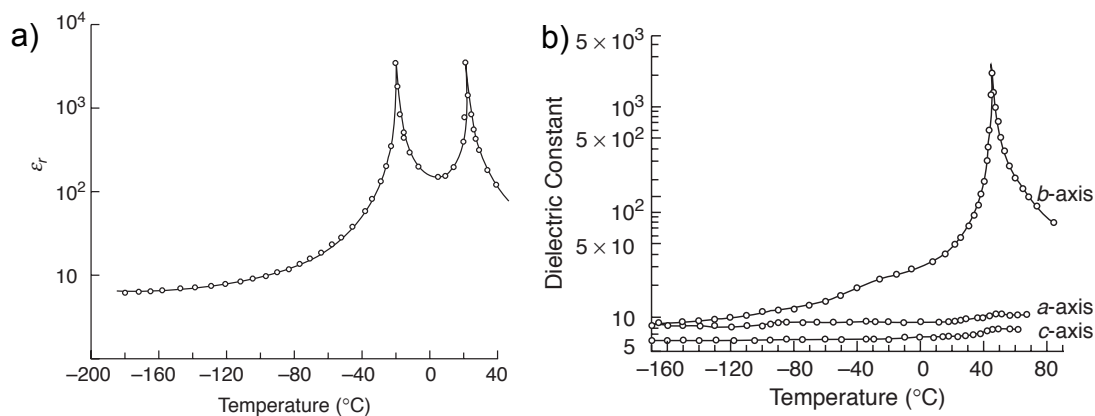


Figure 1-6. Rochelle塩 (a)とTGS (b)の誘電率の温度依存性

1.4 リラクサー誘電体

リラクサー誘電体は、極めて大きな誘電率と圧電定数を持ちながら誘電損失と温度係数が小さいなど、理想的な誘電・圧電材料として近年盛んに応用研究が行われ、すでに広い分野で利用されている。リラクサー誘電体の主な特徴としては、大きな誘電応答とともに、①散漫相転移、②巨大な圧電効果、③顕著な緩和現象などが挙げられる。このため、アクチュエータ、圧電素子、コンデンサー、センサーなどでの応用が期待されている。リラクサー誘電体の特有の現象がどのように発現するかに関しては、系の持つ「不均質性」が重要であるという共通認識はあるものの未だに定説は存在しない。

典型的なリラクサー誘電体に $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN) とその固溶体である。PMNは最も初期に発見されたリラクサー強誘電体であり、特に研究が進んでいる化合物である。PMNは室温付近の広い温度範囲にわたって誘電率の実数部にブロードなピークを示し、ピーク値は15000程度を示す。実数部のピークが測定周波数の増加とともに高温側に移動し、虚数部にも実数部の周波数分散に対応した挙動が観測される。

PMNとその固溶体はペロブスカイト酸化物であり ABO_3 構造を示す。この ABO_3 構造のAサイトに Pb^{2+} が入り、Bサイトに平均価数4+と成るように Mg^{2+} と Nb^{5+} が1:2で含まれている。電気的中性を保つためには1:2で固溶する必要があるが、 Mg^{2+} と Nb^{5+} のイオン半径が大きく異なるため、1:1で固溶したほうが格子系が安定化する。この2つの状態を同時に満たすことは不可能であるため、系はフラストレーションの状態に陥り、結晶内に長距離秩序が存在しない。しかし、 Mg^{2+} と Nb^{5+} が完全にランダムに存在しているわけではなく、局所的に秩序化した短距離秩序が存在している。そして、このナノメートルサイズの短距離

秩序がランダムな電場を生じさせ、これらは極性微小領域あるいは強誘電ナノ領域と呼ばれている。このような対称性が低下した領域が生成するものの、それぞれの極性微小領域の分極ベクトルがランダム配向しているために、打ち消しあって全体としては巨視的な分極は形成されない。この極微小領域の結晶全体に対する割合は室温付近以下の巨大誘電率を示す温度域で温度の低下とともに急激に増加するが、極低温でも全体に行き渡ることには無いために本来は起こるべき強誘電相転移が阻害されて、この極性微小領域状態に凍結される^[16]。

一般的にリラクサー誘電体の評価として用いられているのはVogel-Fulcher (VF) 式である。VF式は以下の式で現されている^[17]。

$$\ln v_m = -\frac{E_a}{k_B(T_m - T_f)} + \ln v_0 \quad (1.8)$$

$$k_B = 1.3807 \times 10^{-23} J / K$$

$$1eV = 1.6022 \times 10^{-19} J$$

v_m は緩和ピーク周波数、 v_0 は緩和周波数、 E_a は活性化エネルギー、 T_m は緩和ピーク温度、 T_f は凍結温度をそれぞれ現している。このとき凍結温度はVogel-Fulcher温度と一致し、一般的に原子の揺らぎが凍結された温度を現すがここでは極微小領域に凍結された温度を現している。そして、 $T_f = 0$ のときにArrhenius型の温度依存性となる。本来、Vogel-Fulcher式は結晶のガラス転移を評価するのに用いられるが、上記で示したリラクサー誘電体の緩和現象と良く似た挙動を示すことからよく当てはまる。

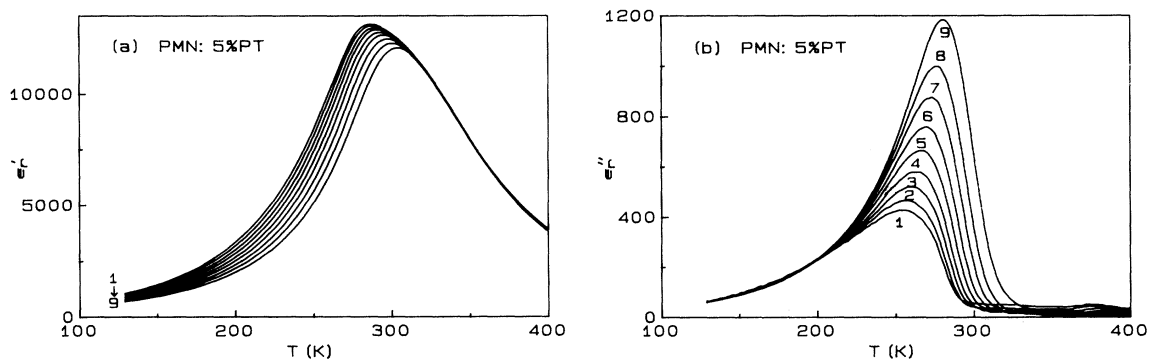


Figure 1-7. 0.95PMN-0.05PTの複素誘電率の周波数依存性と温度依存性 (1) 0.1, (2) 0.3, (3) 1, (4) 3, (5) 10, (6) 30, (7) 100, (8) 300, (9) 1000 kHz

1.5 超分子の分子回転運動を利用した誘電体

ロタキサンやカテナンはその自由度の高い分子構造により複数の熱力学的な安定状態をとることが可能であり、複雑な分子マシンを構築するのに有用なパーツとして利用することができる^[18]。これら分子の可動部位を、電場磁場の印加や光励起などといった外部刺激や酸化還元反応のような化学反応を利用することで制御することが可能である^[18, 19]。例えば、液相において化学反応を利用したカテナンの一方向回転やロタキサン分子シャトルなどが報告されている^[18-21]。一方、生体には様々な分子モーターが存在しており、例えば、ATPaseは一方向回転によりADPからATPを合成している^[22]。この分子モーターは細胞膜内に存在し、膜内外のプロトン濃度勾配を利用して分子回転し、3個のプロトンの通過により1回転し、それに伴い1分子のATPを生成する。また、逆反応も可能であり、ATPをエネルギー源とすることができる。この生体分子モーターは高いエネルギー変換効率を有するプロトンポンプとして機能している。この生体分子モーターは細胞膜の同じ方向に並んでいることから、ATPの生成・消費に伴い双方向へのプロトン輸送が可能ということである^[22]。これは、液相中でランダムな分布を示す人工モーターとは大きく異なる。ATPのような複雑な分子構造を人為的に構築することは困難であるが、このような分子モーターが結晶内で構築できれば、この問題を解決することができる。固相分子モーターは回転子の方向が整列するという観点から生物的功能を模倣するためのモデルシステムとして有望視されている。我々の知る限り、液相における一方向分子回転はいくつか報告されているが^[23]、固相においては未だ達成されていない。固相での一方向回転を達成するためには、液相とは異なるアプローチが必要である。

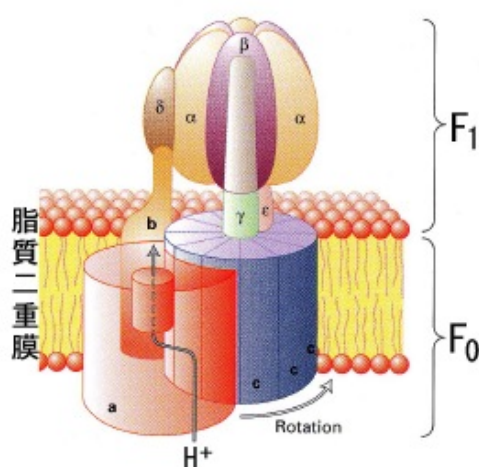


Figure 1-8. F₀F₁ ATP aseの模式図

1.5.1 固相分子ローター

固相分子モーターの実現は難しいものの、結晶中でのランダムな回転を示す系（以下分子ローターと呼ぶ）については近年報告が見られている^[24]。一般に固体状態では回転分子は隣接する分子との間の立体障害が大きいため回転は困難である。固体状態での回転エネルギー障壁を削減するための有望なアプローチとして、かさの大きいステーターと組み合わせることでローターを360°回転するのに十分な領域を確保する方法が報告され、メリーゴーラウンド型やジャイロスコープ型のような分子が合成されている^[25-29]。

アダマンタンやC₆₀は対称性が高く、単体では柔軟性結晶を形成する。このように比較的大きく対称性の良い分子を用いることにより、結晶内での回転を実現することができる。このような分子は分子設計の観点から自由度が高く、固相分子ローターを実現するのに有用である。

1.5.2 柔粘性結晶

分子結晶を低温から加熱していくと、分子運動が激しくなって結晶格子をたもつことができなくなる温度で融解する。このとき、分子の形状が球形に近い場合は分子運動がまず起こり、分子の重心の位置に関しては並進対称性を保ったまま配向だけが乱れた状態になる。これを回転転移とよび、このような状態にある結晶を柔粘性結晶という。分子の回転の自由度に関しては液体状態にあり、分子の重心に関して、かろうじて結晶状態を保持している状態である。柔粘性結晶の状態からさらに温度を上昇させると、ある温度から重心が動き始め、真の液体状態となる。

1.5.3 超分子カチオンを用いた分子ローター構造

クラウンエーテルはその環の空孔径に適合した金属イオンや分子を選択的に錯形成するイオン選択性がある。本研究室では、これまでこのイオン選択性を利用してクラウンエーテル-金属、クラウンエーテル-有機アンモニウムからなる超分子カチオンを構築して、-1 価の[Ni(dmit)₂]⁻ (dmit²⁻ = 2-thioxo-1,3-dithiole-4,5-dithiolate) のカウンターカチオンとして組み合わせることで超分子構造設計によるアニオンの配列制御およびそれに基づく新規な電子的、磁氣的機能の開拓に関する報告を行ってきた。[Ni(dmit)₂]にクラウンエーテル超分子カチオンを導入したときの利点として以下のことが挙げられる。一つ目は、有機お

よび/または無機カチオンとクラウンエーテルの組み合わせは、多様な分子ローター構造を形成することができる。二つ目は、自己組織化によってクラウンエーテルがカチオンを選択的に包接することによりローター-ステーター型超分子カチオンをワンポットで合成ができる。三つ目は、分子ローターがカチオン性であるために磁氣的及び電氣的特性を有する[Ni(dmit)₂]アニオンと共存させることができる。このようなハイブリッドな結晶は分子ローターの回転運動と磁気スピンや伝導電子との相互作用によって、独特な物理特性を発現する可能性を秘めている。

本研究室では超分子カチオンのカウンターアニオンとして[Ni(dmit)₂]⁻を用いている。[Ni(dmit)₂]⁻は $S = 1/2$ のスピンをもつ平面 π 共役系分子である。そのため、周囲に立体障害を持たず分子間の軌道の重なりを生みやすい。ほとんどのdmit錯体に言えること特徴は1) 分子面に垂直方向のp軌道の重なりと2) 分子短軸方向にせりだした硫黄原子によるp軌道の重なりにより、p軌道ネットワーク1次元性や2次元性を帯びる傾向があり、理論的には3次元性を帯びることも可能である。このとき、[Ni(dmit)₂]⁻は $S = 1/2$ のスピンを持つため、[Ni(dmit)₂]⁻が多次元に組み合わさったときには、そのスピン配列に対応した興味深い磁性を示す可能性がある。

超分子ローターを有する結晶の報告例として、(Ph-NH₃⁺)([18]crown-6)[Ni(dmit)₂]⁻や(AD-NH₃⁺)([18]crown-6)[Ni(dmit)₂]⁻についても報告している^[30,31]。(Ph-NH₃⁺ = anilinium, AD-NH₃⁺ = adamantylammonium) これらの塩は、複数の種類の回転を有し、Ph-NH₃⁺やAD-NH₃⁺は[18]crown-6と異なる回転周波数で回転することを固体¹H-および²H-NMR測定を用いて確認している。同時に結晶内において、高い分子対称性を有するアダマンチル基が回転するのに必要な回転障壁がフェニル基と比較して極端に低く(15-18 kJ mol⁻¹)、回転速度も遥かに速いことが分かった。しかし、分子対称性が大きいということは同時にAD-NH₃⁺が回転することで変化する双極子モーメントも小さいためにローター部位の回転に基づく誘電的な応答が小さい。

そこで、(*m*-fluoroanilinium)(dibenzo[18]crown-6)[Ni(dmit)₂]⁻が芥川らによって報告された^[32]。*m*-fluoroaniliniumは回転軸に対して垂直な方向に双極子モーメントを有するためにローター部位の回転運動に対して応答を示す。回転軸に対して垂直な方向への交流電場の印加に対して強誘電性を示し、相転移温度 T_c が346 Kを示した。

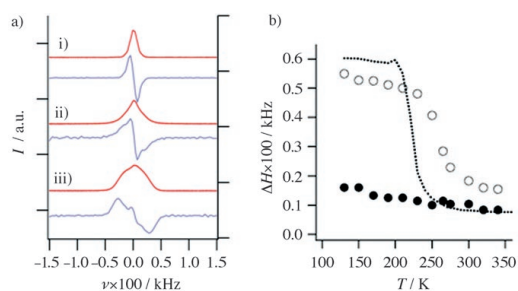


Figure 1-9. $(\text{Ph-NH}_3^+)([\text{18}]\text{crown-6})[\text{Ni(dmit)}_2]^-$ の広域固体 ^1H -NMR測定結果。i) 340 K, ii) 265 K, iii) 190 K

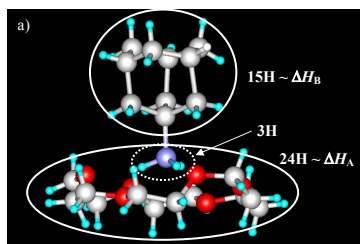


Figure 1-10. $(\text{AD-NH}_3^+)([\text{18}]\text{crown-6})[\text{Ni(dmit)}_2]^-$ の120 Kにおける広域固体 ^1H -NMR測定結果。

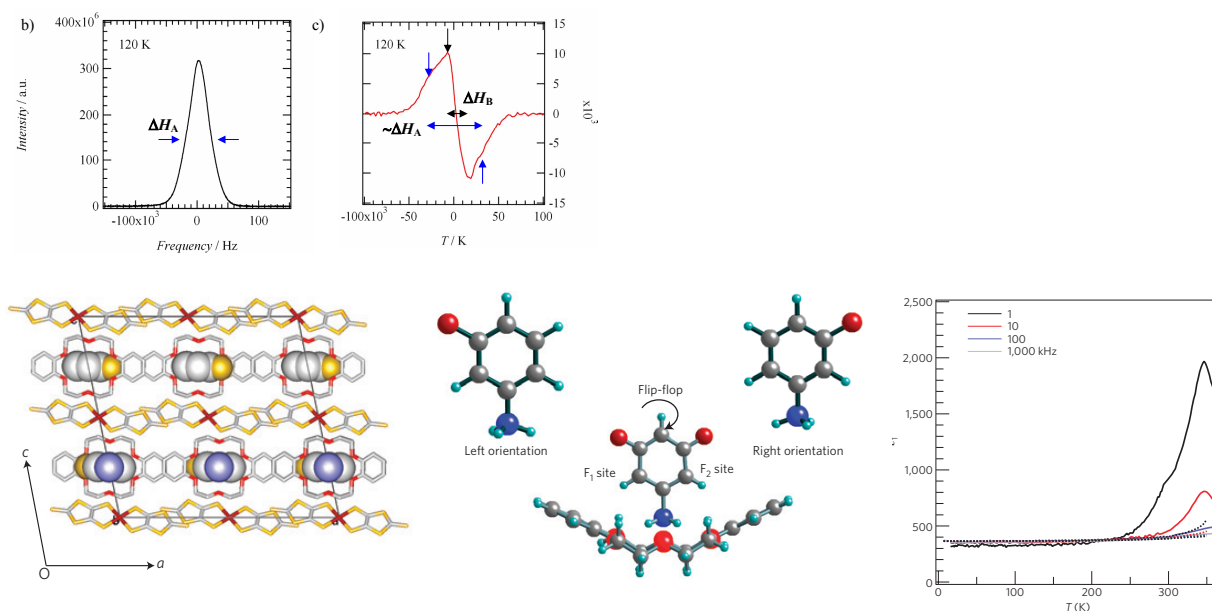


Figure 1-11. $(m\text{-fluoroanilinium})(\text{dibenzo}[\text{18}]\text{crown-6})[\text{Ni(dmit)}_2]^-$ の結晶構造の b 軸投影図、 a 軸方向への誘電率の温度および周波数依存性, $T_c = 346 \text{ K}$.

1.6 本論文の目的

超分子ローターを利用した強誘電体として、(*m*-F-Ph-NH₃⁺)(dibenzo[18]crown-6)[Ni(dmit)₂]について既に報告している。この結晶は*m*-F-Ph-NH₃⁺が回転軸であるC-N軸に対して垂直な方向に双極子モーメントをもつために外部電場に対して応答を示す。a軸方向への電場印可に対してflip-flop運動を示し、強誘電転移は346 Kである。この結晶における回転ポテンシャルは約250 kJ mol⁻¹である。しかしながら、他のクラウンエーテル誘導体を用いた結晶では、(*m*-F-Ph-NH₃⁺)[18]crown-6)[Ni(dmit)₂] (1500, 1200 kJ mol⁻¹)や(*m*-F-Ph-NH₃⁺)(DCH[18]crown-6)[Ni(dmit)₂] (3000, 1500 kJ mol⁻¹) は非常に大きいため分子回転が不可能であり、外部電場に対する応答がなく、結晶は常誘電体である。

本論文では強誘電結晶の作製のために以下の2つ方向からアプローチを行った。

- 1) 回転障壁を抑えて、分子回転が可能な超分子ローターを利用して強誘電性を発現させる。
- 2) 分子回転とは異なる方法で、双極子モーメントを変化させて強誘電性を発現させる。

まず、1) について検証した。そこで、分子回転が容易になると考えられるアダマンタン誘導体に注目した。我々はこれまで、(Ph-NH₃⁺)[18]crown-6)[Ni(dmit)₂]と(AD-NH₃⁺)[18]crown-6)[Ni(dmit)₂]について報告している。2つの結晶におけるPh部位(40 kJ mol⁻¹)とAD部位(10 kJ mol⁻¹)の回転ポテンシャルを比較してAD部位の回転ポテンシャルのほうが小さいことがわかった。そこで、*m*-F-Ph-NH₃⁺と同様に回転軸に対して垂直方向に双極子モーメントをもつF-AD-NH₃⁺ (F-AD-NH₃⁺ = 3-fluoro-1-adamantylammonium)を合成し、結晶に組み込んで結晶構造と物性評価を行った。

分子内で回転できない場合でもベンゼン環などの大きな残基が大振幅の振り子運動を示し、それに基づく大きな誘電応答を示すことが報告されている。そこで、2) について検証した。我々はこれまで、(*o*-NH₂-Ph-NH₃⁺)(dibenzo[18]crown-6)[Ni(dmit)₂] (*o*-NH₂-Ph-NH₃⁺ = *o*-aminoanilinium)について報告している。この結晶は*o*-NH₂-Ph部位の回転ポテンシャル計算により回転ポテンシャルが1200 kJ mol⁻¹と大きく、回転運動は不可能である。一方、面内方向と面外方向に運動の自由度があり、*o*-NH₂-Ph-NH₃⁺分子の振り子運動が可能であり、この振り子運動に基づく大きな誘電応答を観測した。そこで、カチオンをnaphthalene-1-aminium (1NA⁺)に換えることによって、1NA分子が傾くことによる双極子モーメントの変化を期待した。1NA分子は少しの分子の揺らぎでも大きな双極子モーメントの変化が得られるため、強誘電体設計に有用である期待できる。

本論文は5つの章からなり、各章はそれぞれの節に細分される。各章の第1節では緒言としてその目的と背景を論じた。また、各章の最後の節では結論としてその章で得られた結果をまとめた。各章の内容は以下の通りである。

第1章では、序論としてその目的と背景を論じた。

第2章では、実験の部として詳細にまとめた。

第3章では、F-AD-NH₃⁺をカチオンとして用いた結晶(F-AD-NH₃⁺)[(18)crown-6][Ni(dmit)₂]⁻ (**1a**, **1b**)、(F-AD-NH₃⁺)(dibenzo[18]crown-6)[Ni(dmit)₂]⁻ (**2**)、(F-AD-NH₃⁺)(DCH[18]crown-6)[Ni(dmit)₂]⁻ (**3**)を作製し、結晶構造、回転ポテンシャル、誘電性、磁性の評価を行った。その結果、いずれの結晶においても *m*-F-Ph-NH₃⁺カチオンを導入した結晶と比較して、回転ポテンシャルが減少したことが分かった。そして、F-AD部位の回転に伴う大きな誘電応答が得られた。

第4章では、1NA⁺をカチオンとして用いた結晶(1NA⁺)(benzo[18]crown-6)[Ni(dmit)₂]⁻ (**4a**)、(1NA⁺)(benzo[18]crown-6)[Ni(dmit)₂]⁻ (CH₃CN) (**4b**)、(1NA⁺)(dibenzo[18]crown-6)[Ni(dmit)₂]⁻ (**5**)、(1NA⁺)(dicyclohexano[18]crown-6)[Ni(dmit)₂]⁻ (**6a**, **6b**)を作製し、結晶構造、誘電性、磁性の評価を行った。その結果、振り子運動に伴う大きな誘電応答が得られた。また、結晶**5**においてリラクサー誘電体の様な誘電緩和が観測された。

第5章では、本論文をまとめた。

1.7 参考文献

- [1] 伊藤安之（編）、MMIC技術の基礎と応用、リアライズ社、**1996**
- [2] 日経サイエンス、別冊日系サイエンス ここまできたナノテク、株式会社日経サイエンス、**2002**
- [3] (a) M. Mc QUARRIE, *J. Appl. Phys.***1953**, 24, 1334. (b) W.,J.MERZ and J. R. ANDERSON, *Bell Lab. Record*, **1955**, 33, 335. (c) J.R. ANDERSON, G. W. BRADY, W. J. MERZ and J. P. REMEIK, *J. Appl. Phys.*, **1955**, 26,1387. (d) G.W. TAYLOR, *ibid.*, **1967**, 38, 4697. (e) V. M. Fridkin, *Ferroelectrics–Semiconductors* (Nauka, Moscow, **1976**)
- [4] T. Shishidou, N. Mikamo, Y. Uratani, F. Ishii and T. Oguchi, *J. Phys.: Condens. Matter.*, **2004**, 16, S5677.
- [5] Y.P. Wang, L. Zhou, M.F. Zhang, X.Y. Chen, J.M. Liu, Z.G. Liu, *Appl. Phys. Lett.*, **2004** 84, 1731.
- [6] Y. Takase and A. Odajima, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1982**, 21, L707.
- [7] S. Horiuchi and Y. Tokura, *Nature mater.*, **2008**, 7, 357.
- [8] 小林啓二、林直人（著）、固体有機化学、化学同人、**2009**

- [9] 作道恒太郎（著）、固体物理、裳華房、**2009**
- [10] 日本化学会（編）、実験化学講座、丸善、**2004**
- [11] J. C. ANDERSON, Dielectrics, Reinhold Pub. Corp., **1964**
- [12] Kwan Chi Kao, Dielectric Phenomena in Solids, Academic Press, **2004**
- [13] (a) J. B. Torrance, J. E. Vazquez, J. J. Mayerle and V. Y. Lee, *Phys. Rev. Lett.*, **1980**, 46, 253, (b) Y. Tokura, S. Koshihara, Y. Iwasa, H. Okamoto, T. Komatsu, T. Koda, N. Iwasawa, and G. Saito, *Phys. Rev. Lett.*, **1989**, 63, 2405. (c) K. Kobayashi, S. Horiuchi, R. Kumai, F. Kagawa, Y. Murakami, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **2012**, 108, 237601. (d) Kensuke KOBAYASHI and Reiji KUMAI, *PF NEWS*, **2012**, 30, 3.
- [14] J. VALASEK. *PhysRev.* **1920**, 17, 475
- [15] (a) B. T. Matthias, C. E. Miller, and J. R. Remeika, *Phys. Rev.*, **1956**, 104, 849, (b) 田中陽一、和久茂、応用物理、**1958**, 27, 561
- [16] (a) 川路 均, 守屋映祐, 東條壮男, 阿竹 徹, 熱測定, **2006**, 33, 217. (b) T. Tsurumi, H. Adachi, H. Kakemoto, S. Wada, H. Chazono, and H. Kishi, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1*, **2002**, 41, 6929. (c) R. Babbitt, T. Koscica, W. Drach, and L. Didomenico, *Integr. Ferroelectrics* **1995**, 8, 65. (d) D. Garcia, R. Guo, and A. S. Bhalla, *Ceram. Trans.* **2002**, 131, 329. (e) Minoru SODA, Masato MATSUURA, Yusuke WAKABAYASHI, and Kazuma HIROTA, *J. Phys. Soc. Jpn.* **2011**, 80, 043705, (f) Z. G. Lu and G. Calvarin, *Phys. Rev. B*, **1994**, 51, 2194, (g) Z. G. Lu and G. Calvarin, *Phys. Rev. B*, **1995**, 51, 2694
- [17] (a) G. A. Smolenskii and V. A. Isupov, *Zh. Tech. Fiz.* **1954**, 24, 1375, (b) G. A. Smolenskii, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **1970**, 28, 26.
- [18] (a) Lindoy, L. F.; Atkinson, I. M. *Self-assembly in Supramolecular Systems*; Stoddart, J. F. Ed.; RSC; Cambridge, **2000**. (b) *Molecular Switches*; Feringa, B. L. Ed.; WILEY-VCH: Weinheim, **2001**. (c) *Molecular Machines Special Issue, Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 412.
- [19] (a) Balzani, V.; Credi, A.; Raymo, F. M.; Stoddart, J. F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 3348. (b) Kottas, G. S.; Clarke, L. I.; Horinek, D.; Michl, *J. Chem. Rev.* **2005**, 105, 1281. (c) Kay, E. R.; Leigh, D. A.; Zerbetto, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 72.
- [20] (a) Bissell, R. A.; Córdova, E.; Kaifer, A. E.; Stoddart, J. F. *Nature* **1994**, 369, 133. (b) Martínez-Díaz, M. -V.; Spencer, N.; Stoddart, J. F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, 36, 1904. (c) Bermudez, V.; Capron, N.; Gase, T.; Gatti, F. G.; Kajzar, F.; Leigh, D. A.; Zerbetto, F.; Zhang, S. *Nature* **2000**, 406, 608. (d) Brouwer, A. M.; Frochot, C.; Gatti, F. G.; Leigh, D. A.; Mottier, L.; Paolucci, F.; Roffia, S.; Wurpel, G. W. H. *Science* **2001**, 291, 2124. (e) Collin, J. P.; Dietrich-Buchecker, C.; Gaviña, P.; Jimenez-Molero, M. C.; Sauvage, J. -P. *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 477. (f) Jimenez-Molero, M. C.; Dietrich-Buchecker, C.; Sauvage, J. -P. *Chem. Commun.* **2003**, 1613. (g) Zheng, X.; Mulcahy, M. E.; Horinek, D.; Galeotti, F.; Magnera, T. F.; Michl, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 4540. (h) Hernández, J. V.; Kay, E. R.; Leigh, D. A. *Science* **2004**, 306, 1532. (i) Fletcher, S. P.; Dumur, F.; Pollard, M. M.; Feringa, B. L. *Science* **2005**, 310, 80. (j) Hawthorne, M. F.; Zink, J. I.; Skelton, J. M. Bayer, M. J.; Liu, C.; Livshits, E.; Baer, R.; Neuhauser, D. *Science* **2004**, 303, 1849.
- [21] (a) Kelly, T. R.; Silva, H. D.; Silva, R. A. *Nature* **1999**, 401, 150. (b) Koumura, N.; Zijlstra, R. W. J.; van Delden, R. A.; Harada, N.; Feringa, B. L. *Nature* **1999**, 401, 152. (c)

- Kelly, T. R.; Silva, R. A.; Silva, H. D.; Jasmin, S.; Zhao, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6935. (d) Feringa, B. L. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 504. (e) Koumura, N.; Geertsema, E. M.; van Gelder, M. B.; Meetsma, A.; Feringa, B. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5037. (f) van Delden, R. A.; Koumura, N.; Harada, N.; Feringa, B. L. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2002**, *99*, 4945. (g) Feringa, B. L.; van Delden, R. A.; ter Wiel, M. K. *J. Pure Appl. Chem.* **2003**, *75*, 563. (h) Leigh, D. A.; Wong, J. K. Y.; Dehez, F.; Zerbetto, F. *Nature* **2003**, *424*, 174. (i) van Delden, R. A.; Hurenkamp, J. H.; Feringa, B. L. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 2845.
- [22] Stryer, L. *Biochemistry*; Freeman: New York, **1995**.
- [23] (a) Gardinier, J. R.; Pellechia, P. J.; Smith, M. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12449. (b) Horike, S.; Matsuda, R.; Tanaka, D.; Matsubara, S.; Mizuno, M.; Endo, K.; Kitagawa, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7226. (c) Horinek, D.; Michl, J. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2005**, *102*, 14175.
- [24] (a) Akutagawa, T.; Shitagami, K.; Nishihara, S.; Takeda, S.; Hasegawa, T.; Nakamura, T.; Hosokoshi, Y.; Inoue, K.; Ikeuchi, S.; Miyazaki, Y.; Saito, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4397. (b) Ikeuchi, S.; Miyazaki, Y.; Takeda, S.; Akutagawa, T.; Nishihara, S.; Nakamura, T.; Saito, K. *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 044514. (c) Nishihara, S.; Akutagawa, T.; Sato, D.; Takeda, S.; Noro, S.; Nakamura, T. *Chem, Asian J.* **2007**, *2*, 1083.
- [25] (a) Wendeler, M.; Fattah, J.; Twyman, J. M.; Edwards, J. A.; Dobson, M. C.; Heyes, J. S.; Prout, K. *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 9793. (b) Casarini, D.; Lunazzi, L.; Mazzanti, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2536
- [26] (a) Buchanan, G. W.; Kirby, R. A.; Ripmeester, J. A.; Ratcliffe, C. I. *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 4783. (b) Ratcliffe, C. I.; Ripmeester, J. A.; Buchanan, G. W.; Denike, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3294.
- [27] Bedard, T. C.; Moore, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10662.
- [28] (a) T. Akutagawa, H. Koshinaka, Q. Ye, S. Noro, J. Kawamata, H. Yamaki, T. Nakamura, *Chem. Asian J.* **2010**, *5*, 520. (b) T. Akutagawa, D. Sato, Q. Ye, T. Endo, S. Noro, S. Takeda, T. Nakamura, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 8219. (c) T. Akutagawa, H. Koshinaka, Q. Ye, S. Noro, J. Kawamata, H. Yamaki, T. Nakamura, *Chem. Asian J.* **2010**, *5*, 520. (d) Q. Ye, T. Akutagawa, S. Noro, T. Nakamura, R.-G. Xiong, *Cryst. Growth & Des.* **2010**, *10*, 4856. (e) Q. Ye, T. Akutagawa, H.-Y. Ye, T. Hang, J.-Z. Ge, R.-G. Xiong, S. Noro, T. Nakamura, *CrystEngComm* **2011**, *13*, 6185. (f) Q. Ye, T. Akutagawa, N. Hoshino, T. Kikuchi, S. Noro, R.-G. Xiong, T. Nakamura, *Cryst. Growth & Des.* **2011**, *11*, 4175. (g) N. Hoshino, K. Kubo, T. Nakamura, T. Akutagawa, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 9297.
- [29] (a) Takamatsu, N.; Akutagawa, T.; Hasegawa, T.; Nakamura, T.; Inabe, T.; Fujita, W.; Awaga, K. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 870. (b) Akutagawa, T.; Nishihara, S.; Takamatsu, N.; Hasegawa, T.; Nakamura, T.; Inabe, T. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 5871. (c) Akutagawa, T.; Takamatsu, N.; Shitagami, K.; Hasegawa, T.; Nakamura, T.; Inabe, T. *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 2118. (d) Akutagawa, T.; Hashimoto, A.; Nishihara, S.; Hasegawa, T.; Nakamura, T. *J. Phys. Chem. B.* **2003**, *107*, 66. (e) Nishihara, T.; Akutagawa, T.; Hasegawa, T.; Nakamura, T. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 2480. (f) Akutagawa, T.; Matsuura, K.; Nishihara, S.; Noro, S.; Nakamura, T. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 3271. (g) Akutagawa, T.; Matsuura, K.; Hashimoto, A.; Nakamura, T. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 4454.
- [30] (a) Sato, D.; Akutagawa, T.; Takeda, S.; Noro, S.; Nakamura, T. *Inorg. Chem.* **2007**,

46, 363. (b) Akutagawa, T.; Sato, D.; Koshinaka, H.; Aonuma, M.; Noro, S.; Takeda, S.; Nakamura, T. *Inorg. Chem.* **2008** *47*, 13.

[31] Akutagawa, T.; Nakamura, T. *Dalton Trans* **2008**, *45*, 6321

[32] Akutagawa, T.; Koshinaka, H.; Sato, D.; Takeda, S.; Noro, S.; Takahashi, H.; Kumai, R.; Tokura, Y.; Nakamura, T. *Nature Materials* **2009**, *8*, 342.

第2章 実験の部

2.1 配位子の合成

2.1.1 bis(1,3-dithiol-2-thione-4,5-dithiolato) nickel(III) tetrabutylammonium ((TBA)[Ni(dmit)₂])の合成

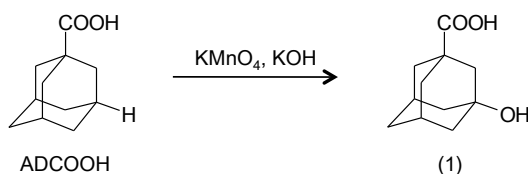
(TBA)[Ni(dmit)₂]の合成は、参考文献⁽¹⁾に記載した方法を参考にして、窒素雰囲気下で行った。合成した化合物の同定は元素分析を共用機器管理センターに委託測定してもらった。最終収率：25.6 %, 理論値：C:38.03, H:5.37, N:2.02, 実験値：C:38.03, H:5.11, N:1.96.

2.1.2 3-fluoro-1-adamantylammonium chloride (F-AD-NH₃⁺Cl⁻)の合成

3-fluoro-1-adamantylammoniumは1-adamantanecarboxylic acid (ADCOOH) から水酸基置換、フルオロ基置換、hofmann転位を経て合成した^(2,3)。

3-hydroxyl-adamantanecarboxylic acid (HO-ADCOOH, (1)) の合成

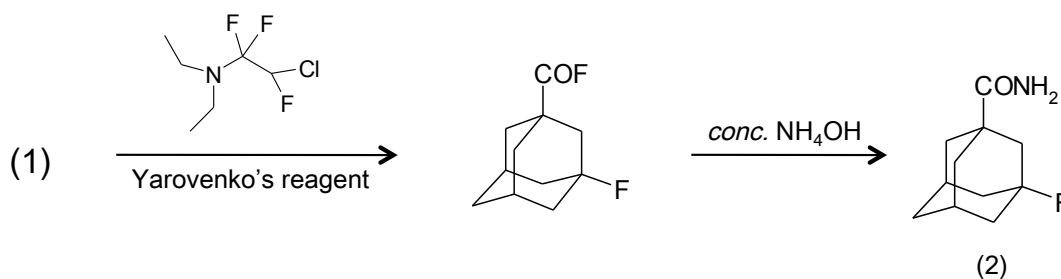
かまんがんKMnO₄, 6.15 gを2% KOH水溶液100 mlに加えて50~60℃に温めて、そこに1-adamantanecarboxylic acid (ADCOOH) 6.04 g (33.5 mmol)を少量ずつ加えた。溶液の温度をキープしながら8時間攪拌した。*conc.* HClを加えて溶液を強酸性に調整し、NaHSO₃をMnO₂の赤紫色が消えるまで加えて、1時間ほど攪拌した。溶液を吸引ろ過し、残渣をアセトンに溶かして不純物をろ過した。ろ液を100 mlぐらいまで濃縮して、H₂Oを20 ml加えてエバポレートでアセトンを留去した。沈殿を吸引ろ過して、真空乾燥することで、化合物(1)の粗結晶を得た。粗結晶にクロロホルムを加えることで未反応の1-adamantanecarboxylic acidを除去し、吸引ろ過した後、真空乾燥することで3-hydroxyl-1-adamantanecarboxylic acid (1) (3.15 g, 16.1 mmol)が得られた。(収率：47.9 %) 元素分析：理論値 (C: 67.3, H: 8.22), 実験値 (C: 67.1, H: 8.26).



Scheme 1

3-fluoro-1-adamantanecarboxamide (F-AD-CONH₂, (2))の合成

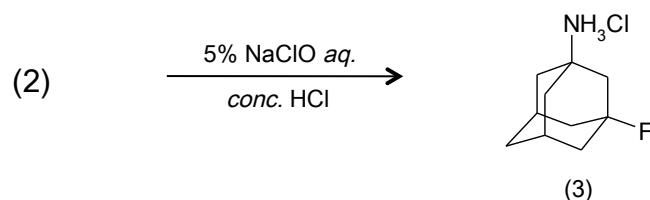
化合物(1) (4.97 g, 25.3 mmol)をYarovenko試薬(N,N-diethyl-2-chloro-1,1,2-trifluoroethylamine 90%)、12 gにN₂雰囲気下でゆっくり加えた。このとき、発熱反応を伴うので、発熱が終わって室温に戻るまで待ち、さらに30分攪拌した。(計100分)
少量のジエチルエーテルを加えて、生成物を溶かして予めアイスバスで冷やしておいた農アンモニア水100 ml中にゆっくり滴下させると白色沈殿が生じた。しばらくアイスバス中で攪拌した後、吸引ろ過して真空乾燥することで、化合物 (2)の粗結晶を得た。粗結晶をクロロホルム / ヘキサンで再結晶することで3-fluoro-1-adamantanecarboxamide (2) (3.66 g, 20.5 mmol)が得られた。(収率：81.1 %) 元素分析, 理論値 (C: 67.0, H: 8.18, N: 7.10), 実験値 (C: 66.4, H: 8.68, N: 6.51).



Scheme 2

3-fluoro-1-adamantylammonium chloride (F-AD-NH₃⁺Cl⁻, (3))の合成

化合物 (2)、0.91 g (5.12 mmol)を5% NaClO aq. (20 ml) に少量ずつ加え、70~80 °Cで3時間攪拌した。化合物 (2) が完全に溶解していることを確認した後、溶液を室温まで放冷すると淡黄色の沈殿物が生じた。少量のジエチルエーテルを加えて沈殿物を溶かした後、エーテル抽出を3回行った。集めたエーテル層を脱イオン水で2回洗浄した後、無水炭酸カリウムを加えて1時間攪拌した。無水炭酸カリウムをろ過した後、ろ液にconc.HClを加えると白色沈殿が生じた。溶媒を留去した後、真空乾燥すると淡黄の析出物が得られた。この析出物をメタノール / アセトニトリルで再結晶することで、3-fluoro-1-adamantylammonium chloride (3) の白色結晶、(0.65 g, 3.17 mmol)が得られた。(収率：61.9 %、1-adamantanecarboxylic acidから化合物 (3) への最終収率：24.0 %) 元素分析：理論値 (C : 58.4, H : 8.33, N : 6.81), 実験値 (C : 58.2, H : 8.78, N : 6.65).



Scheme 3

2.2 結晶作製法

各結晶は以下のいずれかの方法で作製することができた。

2.2.1 H型セルを用いた拡散法

下図のようにクラウンエーテルとアンモニウム塩を同じ側に、(TBA)[Ni(dmit)₂]を逆側に入れて、それぞれ脱水アセトニトリルに溶かした後、中央から脱水アセトニトリルをゆっくり注ぎ、2週間室温で静置するとH型セルの液面付近と足付近に結晶が生成される。

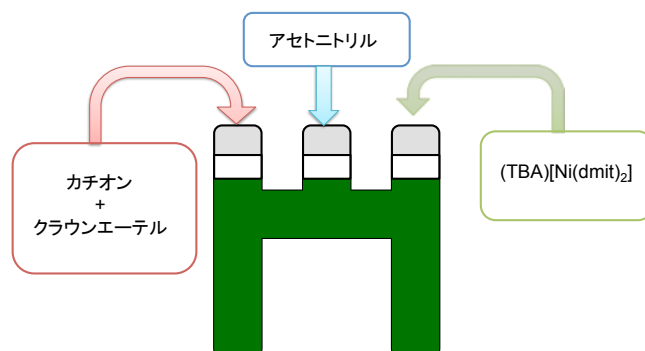


Figure 2-1. H型セルを利用した拡散法の模式図

2.2.2 サンプル瓶を用いた拡散法

(TBA)[Ni(dmit)₂]を脱水アセトニトリルで溶かした後、20 mlのサンプル瓶に入れてこれを50 mlサンプル瓶中に置いた。クラウンエーテルとアンモニウム塩を脱水アセトニトリルで溶かした0.06 M (1 : 1)の溶液を50 mlサンプル瓶に壁伝いに入れて、最後に液面が20 mlのサンプル瓶よりわずかな高くなるまで脱水アセトニトリルを加えた。蓋をして2週間室温で静置すると液面付近に結晶析出する。

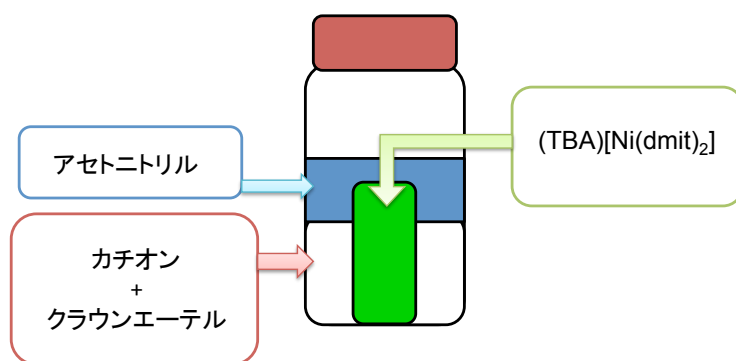


Figure 2-2. サンプル瓶を利用した拡散法の模式図

2.2.3 ガラス直管を用いた拡散法

$\Phi_{8\text{mm}}$ ガラス製直管にクラウンエーテルとアンモニウム塩を脱水アセトニトリルに溶かしたカチオン液をゆっくり加えて、 $(\text{TBA})[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ を脱水アセトニトリルに溶かした溶液をゆっくり壁伝いに加えて2週間室温中で静置しすることで、液面と直管の底に結晶が析出する。

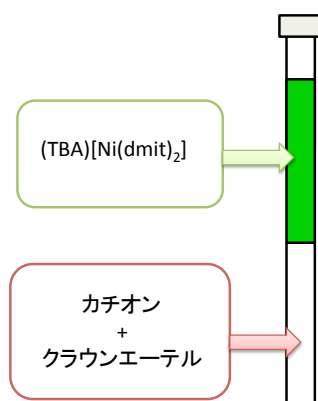


Figure 2-3. ガラス直管を利用した拡散法の模式図

2.2.4 蒸発法

サンプル瓶の中でクラウンエーテルとアンモニウム塩を脱水アセトニトリルで溶かしたカチオン液と $(\text{TBA})[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ を脱水アセトニトリルで溶かしたアニオン液を混合した。そこに、あらかじめ $\Phi_{1\sim 2\text{mm}}$ の穴を数個開けたラップまたはビンの蓋で栓をして静置した。2~3週間後、溶液が濃縮され、サンプルビンの底に結晶が析出する。溶媒が完全に蒸発しきる前に結晶を回収した。

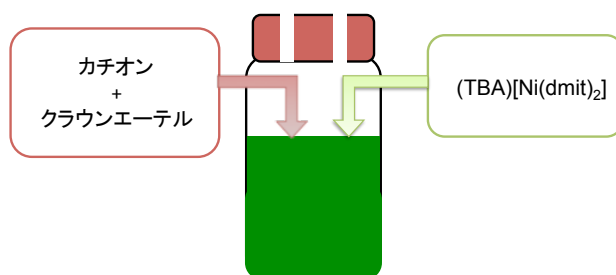


Figure 2-4. 蒸発法の模式図

結晶**1a**と**1b**はH型セルを用いた拡散法では作製することができないが、濃縮法に切り替えることで作製することができた。このとき、結晶**1a**と**1b**で生成される速度が異なるために先に結晶**1a**が生成されて、濾過した後の液をさらに濃縮することで結晶**1b**が生成された。

結晶**2**は室温にて、上記の2種類の拡散法によって作製することができた。

結晶**3**は室温における拡散法ではうまく結晶が作製できなかったが、冷蔵庫中での直管を利用した拡散法で作製することができた。

結晶**4a**と**4b**はH型セルを用いた拡散法では作製することができないが、濃縮法に切り替えることで作製することができた。このとき、結晶**4a**と**4b**は同時に生成されるが、顕微鏡を用いて分けることができた。

結晶**5**はH型セルを用いた拡散法で作製することができた。

結晶**6a**と**6b**はH型セルを用いた拡散法では作製することができなかったが、濃縮法に切り替えることで作製することができた。こちらは結晶の形が似ておりうまく分離することができなかった。

dibenzo[18]crown-6、benzo[18]crown-6を用いたサンプルは濃縮法でも作製することができるが、クラウンエーテルの溶解度が低く、不純物として析出しやすいため、この方法はこれらの結晶作製には不適切である。

Table 2-1. H型セルを利用した拡散法に用いたカチオン、クラウンエーテル、アニオン量

salt number	cation		crown ether		TBA[Ni(dmit) ₂]	solvent
1a	F-AD-NH ₃ ⁺ Cl ⁻	0.18 mmol	[18]crown-6	0.37 mmol	0.03 mmol	acetonitrile
1b	F-AD-NH ₃ ⁺ Cl ⁻	0.18 mmol	[18]crown-6	0.37 mmol	0.03 mmol	acetonitrile
2	F-AD-NH ₃ ⁺ Cl ⁻	0.18 mmol	dibenzo[18]crown-6	0.31 mmol	0.03 mmol	acetonitrile
3	F-AD-NH ₃ ⁺ Cl ⁻	0.18 mmol	DCH[18]crown-6	0.27 mmol	0.03 mmol	acetonitrile
4a	1NA ⁺ BF ₄ ⁻	0.12 mmol	benzo[18]crown-6	0.42 mmol	0.03 mmol	acetonitrile
4b	1NA ⁺ BF ₄ ⁻	0.12 mmol	benzo[18]crown-6	0.42 mmol	0.03 mmol	acetone
4b	1NA ⁺ BF ₄ ⁻	0.30 mmol	benzo[18]crown-6	0.92 mmol	0.07 mmol	acetonitrile
5	1NA ⁺ BF ₄ ⁻	0.15 mmol	dibenzo[18]crown-6	0.39 mmol	0.03 mmol	acetonitrile
6a	1NA ⁺ BF ₄ ⁻	0.13 mmol	DCH[18]crown-6	0.37 mmol	0.03 mmol	acetonitrile
6b	1NA ⁺ BF ₄ ⁻	0.13 mmol	DCH[18]crown-6	0.37 mmol	0.03 mmol	acetonitrile

2.3 X線構造解析

X線構造解析には、Rigaku R-Axis Rapid Imaging Plate型, WeissenbergカメラとMo-K α (0.71069 Å) 線を用いて強度データ収集を行った。構造解析ソフトとしてRigaku Crystal Structureを用いて解析を行った。今回、得られた全結晶の組成と空間群をTable 2-2にまとめた。空間群が変化したのが結晶**2**と**5**であり、強誘電性が発現可能な空間群も結晶**2** (*C2/c* (#15)) と**5** (*P2₁* (#4))である。

Table 2-2. 本実験で得られた全結晶の組成とその空間群

結晶番号	組成	空間群
1a	(F-AD-NH ₃ ⁺)([18]crown-6)[Ni(dmit) ₂] ⁻	<i>P</i> $\bar{1}$ (#2)
1b	(F-AD-NH ₃ ⁺)([18]crown-6)[Ni(dmit) ₂] ⁻	<i>P</i> $\bar{1}$ (#2)
2	(F-AD-NH ₃ ⁺)(dibenzo[18]crown-6)[Ni(dmit) ₂] ⁻	<i>C2/c</i> (#15) (173 K), <i>Cmcm</i> (#63) (300 K)
3	(F-AD-NH ₃ ⁺)(DCH[18]crown-6)[Ni(dmit) ₂] ⁻	<i>P2₁/c</i> (#14)
4a	(1NA ⁺)(benzo[18]crown-6)[Ni(dmit) ₂] ⁻	<i>P</i> $\bar{1}$ (#2)
4b	(1NA ⁺)(benzo[18]crown-6)[Ni(dmit) ₂] ⁻ (CH ₃ CN)	<i>P</i> $\bar{1}$ (#2)
5	(1NA ⁺)(dibenzo[18]crown-6)[Ni(dmit) ₂] ⁻	<i>P2₁</i> (#4) (173 K), <i>P2₁/m</i> (#11) (300 K)
6a	(1NA ⁺)(DCH[18]crown-6)[Ni(dmit) ₂] ⁻	<i>P</i> $\bar{1}$ (#2)
6b	(1NA ⁺)(DCH[18]crown-6)[Ni(dmit) ₂] ⁻	<i>P</i> $\bar{1}$ (#2)

2.4 物性評価

本論文において行われた実験において、使用した機器を以下に示す。

2.4.1 熱重量分析

TG-DTA測定には、Rigaku社製、Thermo plus TG 8120を使用した。基準サンプルには酸化アルミニウム (Al_2O_3) を使用した。サンプルを10 mg程度をアルミニウムパンに入れて測定した。測定は窒素雰囲気下で298 Kから773 Kの温度範囲、5 K min^{-1} の昇温速度で行った。

2.4.2 DSC測定

DSC測定には、Rigaku社製、Thermo plus DSC 8230を使用した。基準サンプルには酸化アルミニウム (Al_2O_3) を使用した。サンプルを～10 mg、アルミニウムパンにいれてアルミニウムリードで封じたものを用いて測定した。測定は大気下で、173 Kから373 Kの温度範囲、5 K min^{-1} の昇温速度で行った。低温測定には、液化窒素を利用して行っている。

2.4.3 磁化率測定

磁化率測定はQuantum Design MPMS-XL5 magnetometerを用いて測定を行った。サンプルは複数の結晶をポリ塩化ビニリデンフィルム (サランラップ) またはアルミホイルに包み、市販のストローに差し込んで固定した。ゼロ磁場下で2 Kまで冷却した後、1T (10000 Oe) の磁場をかけ2–300 Kにおける温度依存性測定を行った。ポリ塩化ビニリデンフィルムとアルミホイルの磁化率は同一条件で測定した後、サンプルの測定値のbackgroundとして用いている。

2.4.4 回転ポテンシャル計算および振り子運動エネルギー計算

X線構造解析で得られた結晶構造を用いてその結晶内の回転ポテンシャルおよび振り子運動エネルギーを計算した。それぞれのポテンシャル変化はX線構造解析で得られた分子

座標を標準座標 (0°) と定義して、Gaussian 03を用いて理論計算を行った。基底関数にはHartree Fock法の6-31G(d)基底を用いた。回転ポテンシャル計算では、カチオン分子C-N軸を回転軸として回転させたときのシングルポイントエネルギーを計算した。振動エネルギー計算では、1NA分子のナフタレン環を窒素原子を中心に面内方向および面外方向にそれぞれ $\pm 5^\circ$ ずつ傾けたときのシングルポイントエネルギーを計算した。

これは熱エネルギーよりも充分大きな値であるが、過大に評価された値である。計算に用いたモデルはすべての分子を剛体として考え、熱振動、回転運動、変形などの分子運動が起きないものと見なして計算している。このため、実際では原子が近づくと、最安定状態をとるために、その分子を避けようと分子が回転や変形する。それをすべて無視しているため、実際の値よりも大きくなる。

2.4.5 分子軌道計算

結晶構造を決定した錯体については、拡張ヒュッケル法を用いて[Ni(dmit)₂]分子間のトランスファー積分(*t*)を計算した。用いた計算ソフトはExtdHとScal (東工大院理工 森健彦先生 URL: <http://www.op.titech.ac.jp/lab/mori/lib/program1.html>)を用いた。

Table 2-3. ヒュッケル計算に用いた各原子における拡張ヒュッケルパラメーター

Ni	3	28	18	
<i>n</i>	<i>l</i>	ζ	<i>Ryd</i>	
4	0	2.1	-0.805	
4	1	2.1	-0.461	
3	2	0	-1.044	
2	5.75	0.5798	2.3	0.5782
S	3	16	10	
<i>n</i>	<i>l</i>	ζ	<i>Ryd</i>	
3	0	2.122	-1.4706	
3	1	1.827	-0.8088	
3	2	1.5	-0.4	
C	2	6	2	
<i>n</i>	<i>l</i>	ζ	<i>Ryd</i>	
2	0	1.625	-1.573	
2	1	1.625	-0.838	

主量子数 (*n*)、方位量子数 (*l*)、slater軌道の軌道指数 (ζ)、リュードベリ原子単位系におけるイオン化エネルギー(*Ryd*)のような各原子における拡張ヒュッケルパラメーターは(東工大院理工 森健彦先生 URL: <http://www.op.titech.ac.jp/lab/mori/EHTB/EHTB~1.html>)の

研究室ホームページ上に記載している。

2.4.6 誘電率測定

誘電率は二端子キャパシタンス法で測定した。金ペースト（Tokuriki 8560）を用いて10 μm の金線をサンプル両面に固定し、測定用試料ホルダーに導入して、クライオスタットを用いて15 K～300 Kの範囲内で、インピーダンスアナライザー（Agilent Technologies 4294A）により等価並列キャパシタンス（ C_p ）と $\tan\delta$ （ D ）の測定を行った。測定のパラメータは金ペーストで覆われた部分の電極面積（ S ）と電極間距離（ r ）を用いて複素誘電率の実部 ϵ_1 と虚部 ϵ_2 を算出した。誘電率は100 Hz～1 MHzの交流周波数領域で測定し、誘電率は以下の式で算出した。

$$\epsilon_1 = \frac{r}{S} \times \frac{C_p}{\epsilon_0} \quad (2.1)$$

$$\epsilon_2 = \epsilon_1 \times D \quad (2.2)$$

$$(\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-14} \text{ F / cm})$$

2.4.7 元素分析

元素分析は共用機器管理センターに委託測定を行った。CHN測定(柳本MT-6、ジェイサイエンスラボMICRO CORDER JM10)とイオンクロマトグラフ(Dionex DX-500)を用いている。

2.5 参考文献

- [1] 村田誠四郎著, 第5版実験科学講座22, 丸善, (2006)
- [2] Novel synthesis of 3-fluoro-1-adamantane and some of its derivatives, *Synth. Commun.*, **1988**, 18, 1967
- [3] Jan Kopecky and Jaroslav Smejkal, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, **1980**, 45, 2971

第3章 3-fluoro-1-adamantylammoniumカチオンを 利用した結晶の作製

3.1 緒言

超分子ローターを利用した強誘電体として、(*m*-F-Ph-NH₃⁺)(dibenzo[18]crown-6)[Ni(dmit)₂]⁻について既に報告している^[1]。この結晶は*m*-F-Ph-NH₃⁺が回転軸であるC-N軸に対して垂直な方向に双極子モーメントをもつために外部電場に対して応答を示す。a軸方向への電場印可に対してflip-flop運動を示し、強誘電転移は346 Kである。この結晶における回転ポテンシャルは約250 kJ mol⁻¹である。しかしながら、他のクラウンエーテル誘導体を用いた結晶では、(*m*-F-Ph-NH₃⁺)([18]crown-6)[Ni(dmit)₂] (1500, 1200 kJ mol⁻¹) や (*m*-F-Ph-NH₃⁺)(DCH[18]crown-6)[Ni(dmit)₂] (3000, 1500 kJ mol⁻¹) はあまりにも大きく分子回転は不可能であるため、常誘電性を示す^[2]。

強誘電性が発現するためには、結晶内の永久双極子が分極反転を示す必要がある。そのために、この回転障壁を抑えることによって、超分子カチオンが容易に回転し、この分子運動に基づく強誘電性が発現させることができるのではないかと考えた。

そこで、分子回転が容易になると考えられるアダマンタン誘導体に注目した。我々はこれまで、アダマンタン骨格を有する、1-adamantylammonium (AD-NH₃⁺) をカチオンとした、(AD-NH₃⁺)(dibenzo[18]crown-6)[Ni(dmit)₂]⁻ や (AD-NH₃⁺)(DCH[18]crown-6)[Ni(dmit)₂]⁻ について報告している^[3]。AD-NH₃⁺ を有するこれらの結晶内のAD部位の回転障壁は20 kJ mol⁻¹程度であり、同系のPh-NH₃⁺結晶である (Ph-NH₃⁺)(dibenzo[18]crown-6)[Ni(dmit)₂]⁻ や (Ph-NH₃⁺)(DCH[18]crown-6)[Ni(dmit)₂]⁻ の200 kJ mol⁻¹ と300 kJ mol⁻¹ と比較して非常に低い。これはAD-NH₃⁺は球状に近いため、回転重心がはっきり存在し、分子回転するための空間を確保することができることに起因する。しかし、AD-NH₃⁺カチオンは回転軸方向以外に双極子モーメントを持たないために、外部電場に応答しない。

本章においては、*m*-F-Ph-NH₃⁺と同様に回転軸に対して垂直方向に双極子モーメントをもつ3-fluoro-1-adamantylammonium (F-AD-NH₃⁺) カチオンを合成し、(F-AD-NH₃⁺)(クラウンエーテル)超分子カチオンを有する結晶を作製し、結晶構造、回転ポテンシャル、誘電性、磁性を精査した。

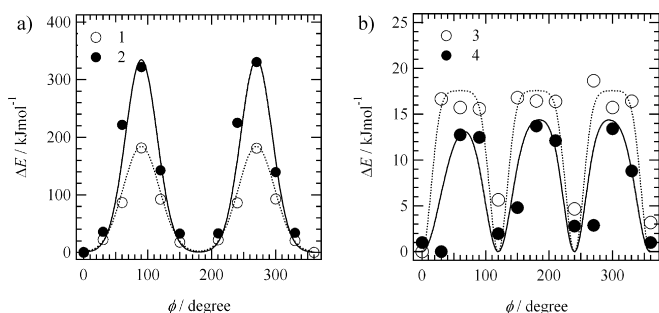


Figure 3-1. (Ph-NH₃⁺)(DCH[18]crown-6)[Ni(dmit)₂]⁻ (1), (Ph-NH₃⁺)(dibenzo[18]crown-6)[Ni(dmit)₂]⁻ (2), (AD-NH₃⁺)(DCH[18]crown-6)[Ni(dmit)₂]⁻ (3), (AD-NH₃⁺)(DCH[18]crown-6)[Ni(dmit)₂]⁻ (4) の回転ポテンシャル計算

3.2 (F-AD-NH₃⁺)[18]crown-6)[Ni(dmit)₂]⁻

3.2.1 結晶作製

(F-AD-NH₃⁺)[18]crown-6)[Ni(dmit)₂]⁻ (**1a**, **1b**)は同一バッチが得られた。F-AD-NH₃⁺Cl⁻ (40 mg)と[18]crown-6 (120 mg) をH管セルの片側に、(n-Bu₄N)[Ni(dmit)₂] (20 mg)を反対側に入れて、それぞれをアセトニトリルで溶解した後にアセトニトリルで2週間拡散させた。

結晶の生成が見られなかったので、サンプル瓶に移した後、蒸発法により結晶を得た。先に結晶**1a**が生成し、その後に結晶**1b**が生成した。結晶**1a**、**1b**の組成は、X線結晶構造および元素分析により決定した。

3.2.2 結晶構造

結晶**1a**、**1b**の結晶構造のパラメータをTable 3-1に示す。

Table 3-1. 結晶**1a**と**1b**の結晶パラメーター

	1a		1b	
T / K	300	100	300	100
Chemical formula	C ₂₈ H ₄₁ FNO ₆ S ₁₀ Ni	C ₂₈ H ₄₁ FNO ₆ S ₁₀ Ni	C ₂₈ H ₄₁ FNO ₆ S ₁₀ Ni	C ₂₈ H ₄₁ FNO ₆ S ₁₀ Ni
Formula weight	885.93	885.93	885.93	885.93
Space group	<i>P</i> 1̄ (#2)	<i>P</i> 1̄ (#2)	<i>P</i> 1̄ (#2)	<i>P</i> 1̄ (#2)
<i>a</i> , Å	10.1879(7)	10.1112(3)	11.093(2)	10.9356(5)
<i>b</i> , Å	13.4675(9)	13.2896(4)	13.495(2)	13.3450(6)
<i>c</i> , Å	15.3053(12)	15.2796(6)	14.892(2)	14.7375(6)
α , deg.	67.6444(18)	67.3723(9)	67.844(3)	68.079(1)
β , deg.	88.023(2)	88.0469(10)	72.009(3)	72.258(2)
γ , deg.	83.5687(19)	83.204(19)	82.809(3)	83.591(2)
<i>V</i> , Å ³	1929.92(2)	1881.68(11)	1963.7(4)	1900.3(2)
<i>Z</i>	2	2	2	2
Dcalc., g·cm ⁻³	1.524	1.564	1.498	1.548
μ , cm ⁻¹	10.884	11.162	10.696	11.053
Reflections measured	18932	18467	19320	18348
Independent reflections	8722	8486	8851	8509
Reflections used	8722	8486	8851	8509
<i>R</i> ^{a)}	0.0466	0.0274	0.0932	0.0771
<i>R</i> _w (<i>F</i> ²) ^{a)}	0.0997	0.0731	0.2609	0.2046
GOF	1.109	1.050	1.135	1.203

$$^a R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|, R_w = (\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w F_o^2)^{1/2}.$$

Figure 3-2aに結晶**1a**の*a*軸投影図を示す。結晶学的に独立であるカチオンと[18]crown-6と[Ni(dmit)₂]はそれぞれ1分子であり、結晶**1a**の組成は(F-AD-NH₃⁺)[18]crown-6)[Ni(dmit)₂]である。F-AD-NH₃⁺のNH₃⁺基は[18]crown-6の酸素原子との水素結合を介して包接され、(F-AD-NH₃⁺)[18]crown-6)超分子カチオンを形成した。隣り合う超分子カチオンは*b*軸方向に反平行に配列されていることにより、互いの超分子カチオンの双極子モーメントは打ち消し合っている。(Figure 3-2b)

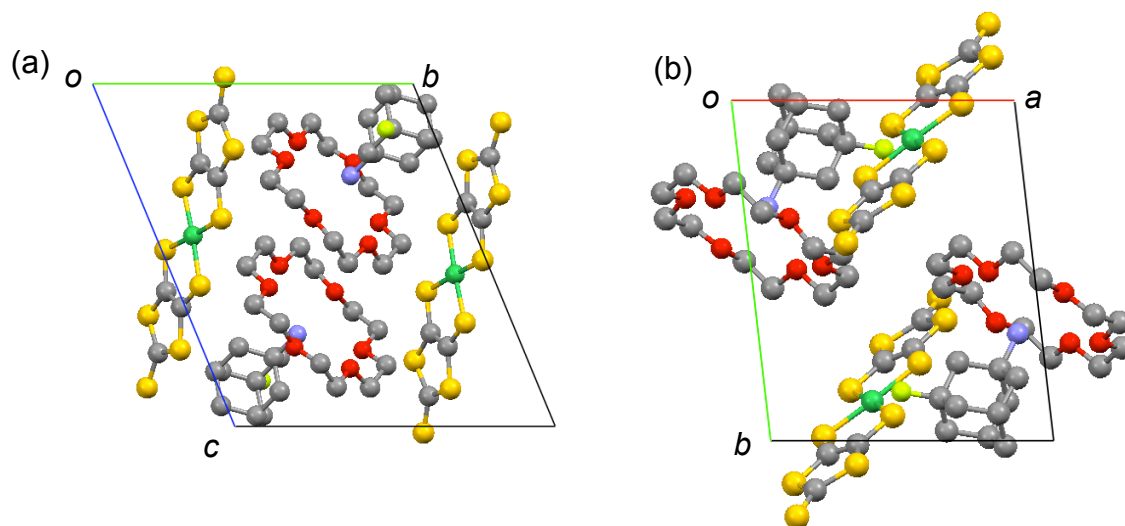


Figure 3-2. 100 Kにおける結晶**1a**のユニットセル、a) *a*軸投影図 b) *c*軸投影図

Figure 3-3aと**3-3b**に結晶**1a**の[Ni(dmit)₂]⁻アニオンの*a*軸と*b*軸投影図を示す。[Ni(dmit)₂]⁻アニオンはダイマーを形成しながら、*c*軸方向に1次元鎖を形成している。(F-AD-NH₃⁺)[18]crown-6)超分子カチオンと[Ni(dmit)₂]⁻アニオンの1次元鎖は*b*+*c*軸方向に交互に配列している。

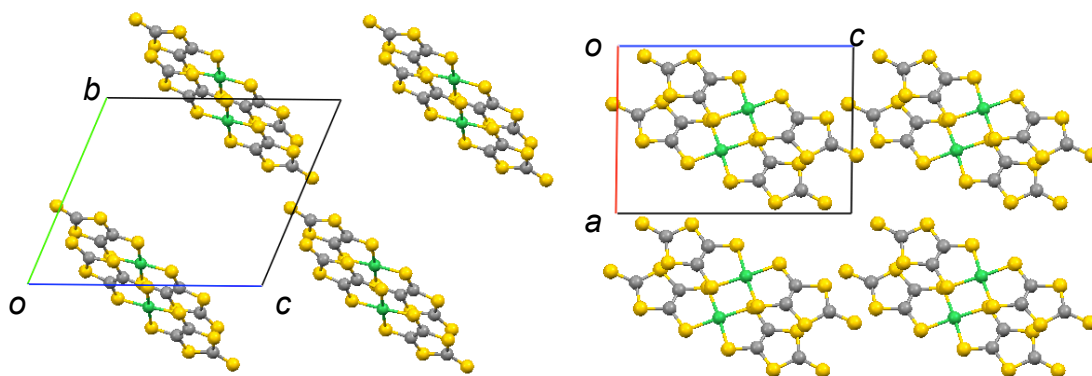


Figure 3-3. 100 Kにおける結晶**1a**のアニオン配列a) *a*軸投影図, b) *b*軸投影図.

結晶**1b**の組成は**1a**と全く同じ $(F-AD-NH_3^+)[(18)crown-6][Ni(dmit)_2]$ である。結晶**1b**においても、 $(F-AD-NH_3^+)[(18)crown-6]$ 超分子カチオンが形成している。結晶**1b**の超分子カチオンとアニオンの配列は結晶**1a**と大きく異なっている。**Figures 3-4a**と**4-4b**に結晶**1b**の*a*軸と*b*軸投影図をそれぞれ示す。

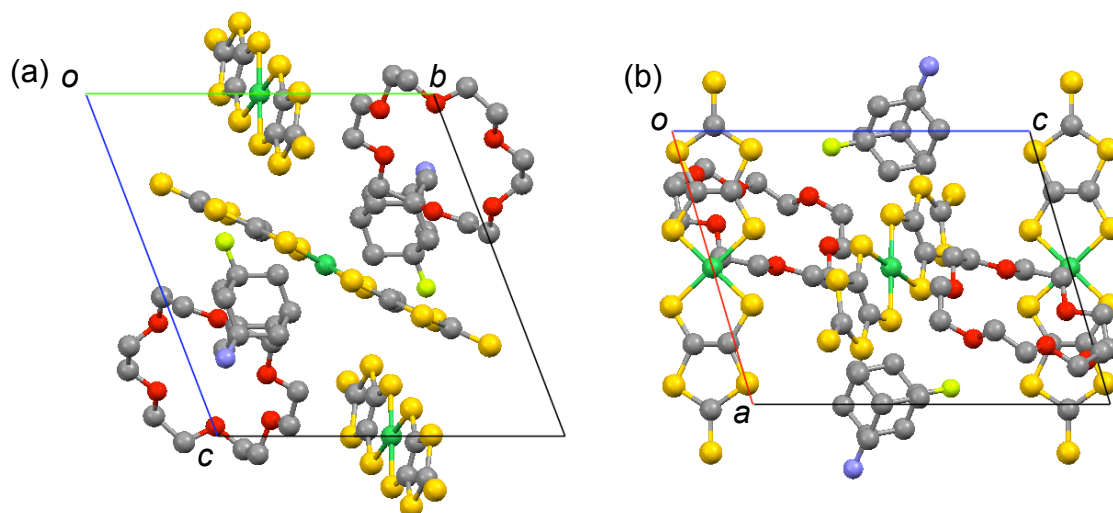


Figure 3-4. 100 Kにおける結晶**1b**のユニットセル、a) *a*軸投影図 b) *b*軸投影図

結晶**1b**では、結晶学的に独立な $[Ni(dmit)_2]$ アニオンが2種類存在することである。*a*軸方向に対して1次元鎖を形成している $[Ni(dmit)_2]$ をA（青）、Aに対してねじれている $[Ni(dmit)_2]$ をB（赤）とする。（**Figure 3-5**）

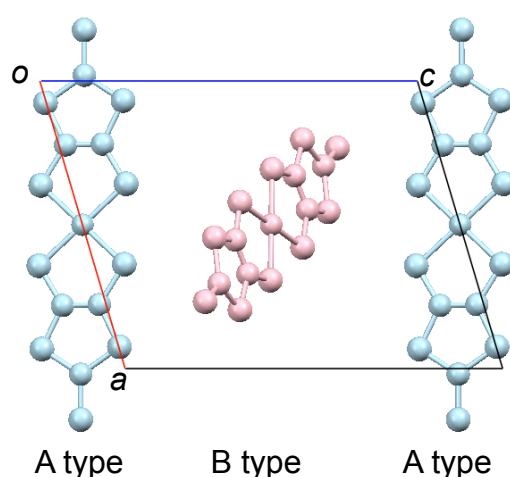


Figure 3-5. 100 Kにおける結晶**1b**のアニオン配列の*b*軸投影図 ピンク: Aタイプ, 青: Bタイプ

2.2.3 (F-AD-NH₃⁺)([18]crown-6)超分子カチオン

Figure 3-6に100 Kと300 Kにおける結晶**1a**の超分子カチオンを示す。結晶**1a**内の超分子カチオンは[18]crown-6の酸素面に対して直立している。Table 3-2にN...O原子間の結合距離をまとめた。結晶**1a**では2.963–3.030 Åであり、6対のN-H...O水素結合が存在していることが考えられる。(F-AD-NH₃⁺)([18]crown-6)においてF-AD部位はC-N軸を回転軸として、[18]crown-6の酸素面に対して平行に回転することができる。100 Kでのフッ素原子の温度因子(Beq=3.0)は小さく、[18]crown-6の炭素原子の平均の温度因子も(Beq=2.3)小さくともに大きく動いていないことがわかる。一方、300 Kではフッ素原子の温度因子(Beq=11.2)は横に大きく広がり、F-AD部位がC-N結合を回転軸とした円周方向に揺れていることが示唆される。また、[18]crown-6の炭素原子の平均の温度因子(Beq=7.4)となり、[18]crown-6も面内回転方向に揺れていることが示唆される。

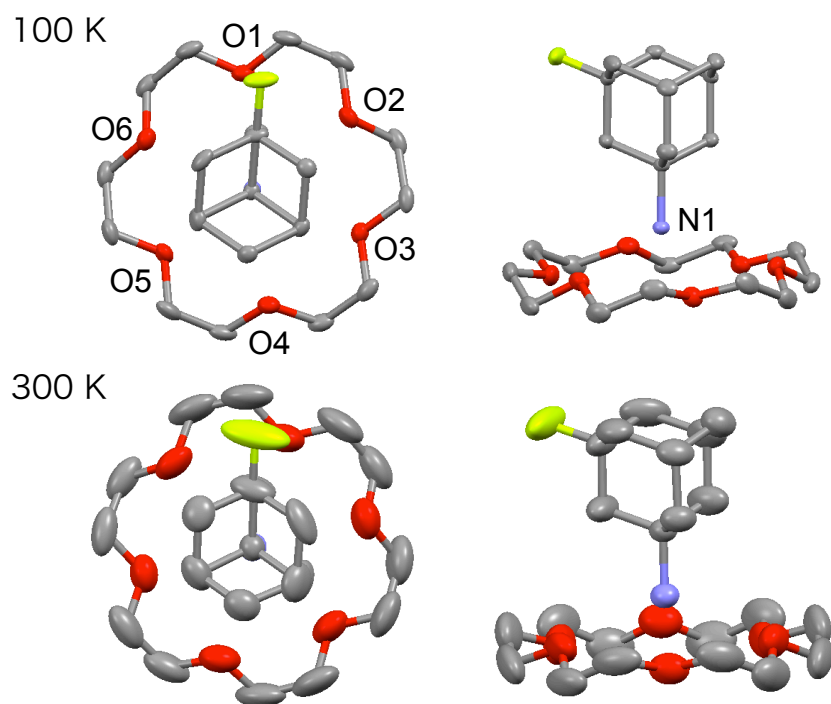


Figure 3-6. 100 Kと300 Kにおける結晶**1a**内の (F-AD-NH₃⁺)([18]crown-6)超分子カチオン

Table 3-2. 結晶**1a**、**1b**内の(F-AD-NH₃⁺)([18]crown-6)超分子カチオンのN…O間の結合距離

	T / K	N…O1 / Å	N…O2 / Å	N…O3 / Å	N…O4 / Å	N…O5 / Å	N…O6 / Å
1a	100	2.949	3.035	2.970	3.030	2.963	2.969
	300	2.993	3.037	2.969	3.027	2.970	2.982
1b	100	2.952	2.984	2.916	3.054	2.949	2.981
	300	3.057	2.931	3.001	2.959	2.986	2.954

結晶**1a**のF-AD-NH₃⁺カチオンは擬似的な3回軸を有していることから、回転により120°ごとにフルオロ基のディスオーダーが確認されるはずである。実際は300 Kにおいてもフルオロ基にディスオーダーは確認されなかった。

そこで、F-AD-NH₃⁺分子の結晶内での回転の評価をするために回転ポテンシャル計算を行った。まず、100 KにおけるX線構造解析で得られた分子座標を0°(**Figure 2-6a**)と定義した。このとき計算に用いた分子は(F-AD-NH₃)₂([18]crown-6)₂[Ni(dmit)₂]₃であり (**Figure 3-7a**)、基底関数はRHF/6-31(d)を用いた。F-AD-NH₃⁺のC-N軸を回転軸としてF-AD部位を反時計回りに回転させて、F-AD-NH₃⁺と隣接している分子からなる*ab initio*計算によって得られたエネルギーと0°でのエネルギー差(ΔE)によって回転角 Φ_1 における回転ポテンシャルを算出した。(**Figure 3-7b**)

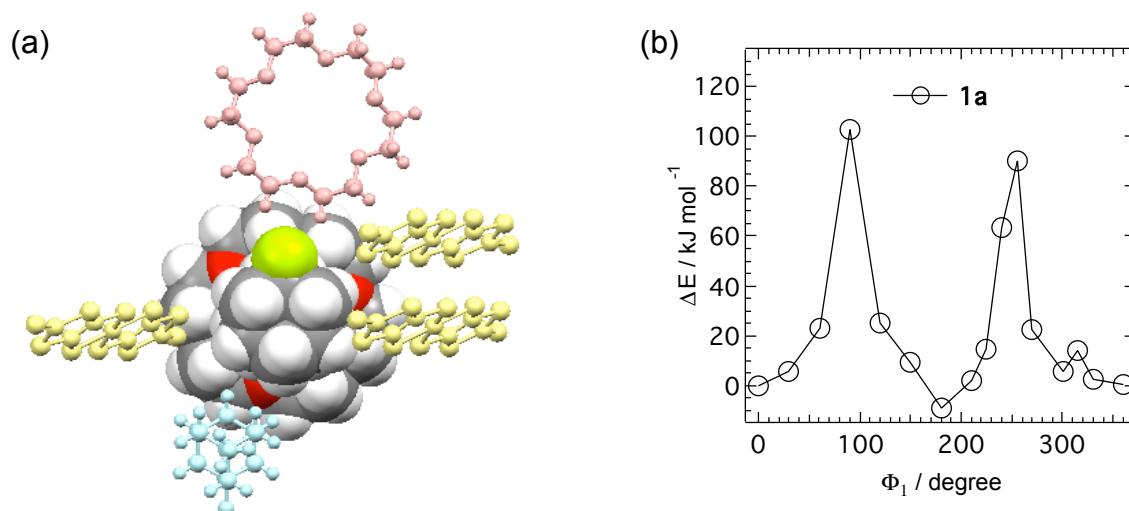


Figure 3-7. a) 分子の回転ポテンシャル計算の基準に用いた分子モデル構造（ピンク：[18]crown-6, 黄色：[Ni(dmit)₂], 青：F-AD-NH₃⁺) b) 結晶**1a**の回転ポテンシャル計算

Figure 3-7bより、結晶**1a**は最大で100 kJ mol⁻¹の回転障壁を有し、 $\Phi_1 = 0^\circ, 180^\circ$ のときに最安定状態を示す、2極小ポテンシャルであることが分かる。結晶構造ではF-AD-

NH₃⁺の両側に[Ni(dmit)₂]⁻アニオンが存在し、それらの分子とフルオロ基の相互作用により障壁が決まっているものと考えている。

また、回転ポテンシャル計算では回転障壁が100 kJ mol⁻¹と低い。これは熱エネルギーよりも充分大きな値であるが、実験の部で述べたように過大に評価された値である。実際に室温で3 MHzでflip-flop運動している(anilinium)([18]crown-6)[Ni(dmit)₂]では40 kJ mol⁻¹と計算されており、室温で十分に回転可能であると推測される。にもかかわらず、実際は、300 Kにおいてもフッ素基のディスオーダーを確認することができなかった。これは隣接するF-AD-NH₃⁺分子が大きく影響をしていると考えられる。二つのF-AD-NH₃⁺分子は互いに反平行に存在しており、片方のF-AD-NH₃⁺分子が180°回転すると双極子-双極子相互作用を受ける。180°回転するとさらにもう片方のF-AD-NH₃⁺分子も回転可能であり、双方が180°回転するとフルオロ基がぶつかり合ってしまう。そして、双方が150°ずつ回転したとき、フルオロ基同士が最も接近して約1.3 Åとなり回転が不可能であることがいえる。(Figure 3-8) 以上のことから180°付近でのフッ素原子の存在確率が低くなってしまうものと考えられる。

一方、回転軸であるC-N軸に対して水平に電場を印加した場合、電場に対してF-AD-NH₃⁺のフッ素原子の方向が揃うため、結果的に隣接するF-AD-NH₃⁺分子のフッ素原子が接近する確率が減少し、スムーズな回転が実現する可能性がある。

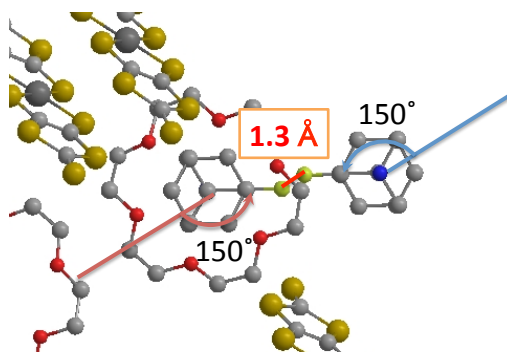


Figure 3-8. F-AD部位が最接近したときの模式図

Figure 3-9に100 Kと300 Kにおける結晶**1b**の超分子カチオンを示す。結晶**1b**内の超分子カチオンも結晶**1a**と同様に[18]crown-6の酸素面に対して直立した形の超分子カチオンを形成している。100 Kでのフッ素原子の温度因子(Beq=7.1)は結晶**1a**と比較すると回転方向に広がっており、100 Kでも少し揺れていることが考えられる。300 Kではフッ素原子の温度因子 (Beq=12.3, 18.2) は横にさらに広がり、F-AD-NH₃⁺のフッ素原子にディスオー

ダーを観測することができた。これらの結果は、結晶**1b**は結晶**1a**よりもF-AD部位の回転障壁が小さいことを示唆している。[18]crown-6の炭素原子の平均の温度因子を100 Kでは $Beq=6.5$ であるのに対して300 Kでは $Beq=14.0$ と増加しており、[18]crown-6も面内回転方向に揺れていると考えられる。

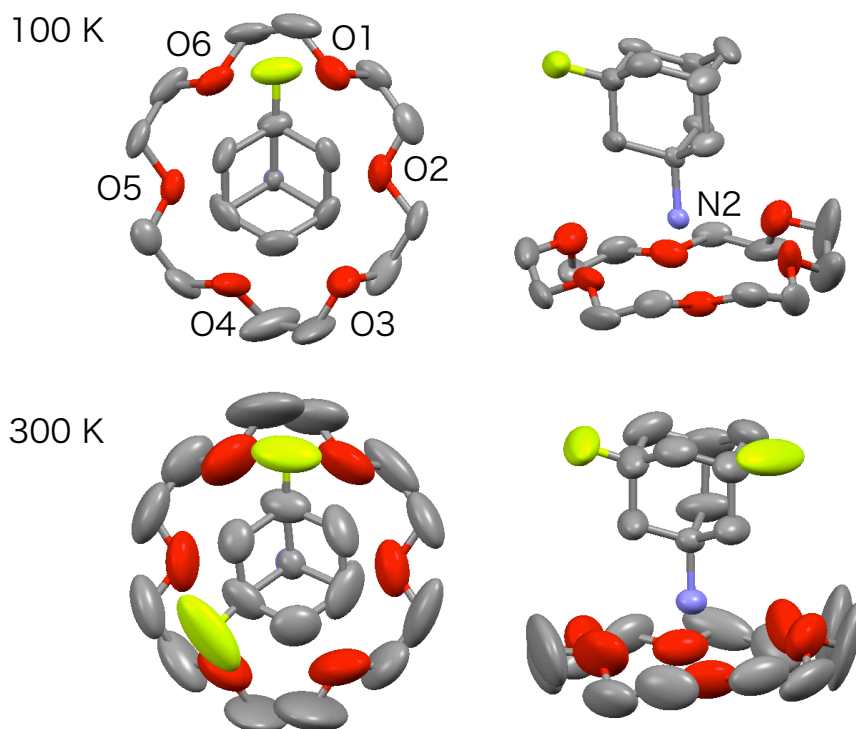


Figure 3-9. 100 Kと300 Kにおける結晶**1b**内の (F-AD-NH₃⁺)([18]crown-6)超分子カチオン

Table 2-2に示すようにN $\cdots$ O原子間の結合距離は結晶**1b**では2.916 – 3.054 Åであり、結晶**1a**と同様に6対のN-H $\cdots$ O水素結合によって、超分子カチオンを形成している。

上記のように、結晶**1b**では、300 KにおいてF-AD-NH₃⁺カチオンのフッ素原子に動的なディスオーダーが2か所確認することができる。そこで、結晶**1a**と同様にF-AD-NH₃⁺基の結晶内での回転の評価をするために回転ポテンシャル計算を行った。100 KにおけるX線構造解析で得られた分子座標を0°(**Figure 3-10a**)と定義して、回転ポテンシャルを求めた。(**Figure 3-10b**) このとき計算に用いた分子は(F-AD-NH₃)([18]crown-6)₃[Ni(dmit)₂]₃である。

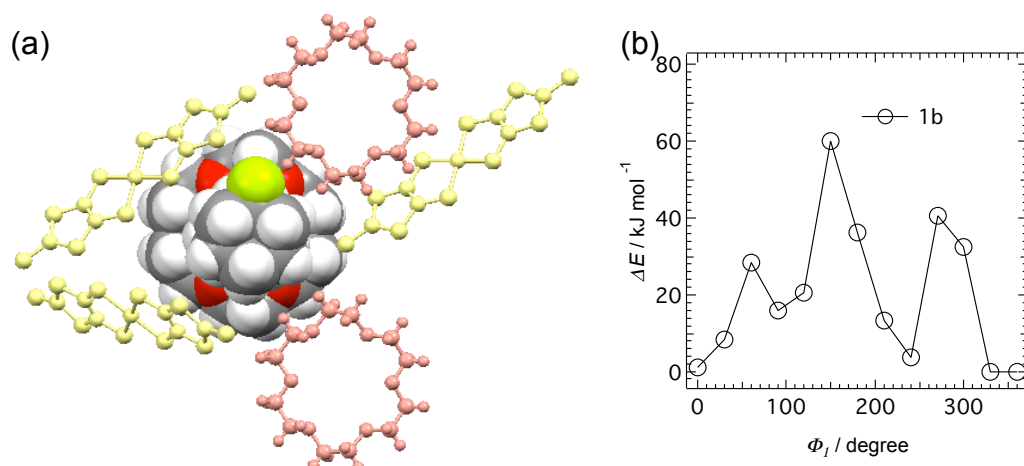


Figure 3-10. a) 分子の回転ポテンシャル計算の基準に用いた分子モデル構造（ピンク：[18]crown-6, 黄色：[Ni(dmit)₂]) b) 結晶**1b**の回転ポテンシャル計算

Figure 3-10bより、結晶**1b**は最大で60 kJ mol⁻¹の回転障壁を有し、 $\phi_1 = 0^\circ, 240^\circ$ のときに最安定状態をとり、 $\phi_1 = 90^\circ$ のとき準安定状態をとる3極小ポテンシャルであることが分かる。F-AD-NH₃⁺カチオンの擬似的な3回対称性が反映している可能性がある。300 Kにおいて、F-AD-NH₃⁺カチオンのフッ素原子にディスオーダーが現れ、3つある安定状態のうち $\phi_1 = 0^\circ, 240^\circ$ の時に確認することができる。ポテンシャル計算からでは90°の安定状態は他の2つの安定状態よりもややエネルギーが大きいことから、こちらは準安定状態であると考えられる。 $\phi_1 = 90^\circ$ 付近の空間は二つの[Ni(dmit)₂]によって囲まれており、周囲の他の安定状態よりもエネルギーが高くなったと考えられる。

2.2.4 誘電率測定

結晶**1a**と**1b**の誘電率(ϵ_1)の温度依存性と周波数依存性を測定した。結晶**1a**と**1b**のa-, b-, c軸に交流電場を印加したときの各周波数(1, 10, 100, 1000 kHz)における ϵ_1 vs. T プロットを**Figure 3-11**と**3-12**にそれぞれ示す。低周波数での大きな応答は分子運動に起因すると考えられる。

Figure 3-2より結晶**1a**内の回転軸はa, b, c軸のいずれの軸上に存在していないが、F-AD部位が回転すると仮定したとき、ac面上で双極子モーメントが大きく変化することが考えられる。**Figure 3-11**より、結晶**1a**のa軸に室温付近で低周波数で大きな応答が見られた。そして、c軸方向においても若干ながら誘電応答に周波数依存性と温度依存性がみられたが、b軸方向ではそれらよりもかなり小さかった。この誘電応答はF-AD部位の回転に基づいていると考えられる。しかしながら、後述する結晶**1b**と比較してかなり小さくFAD部位

が回転し難いためであると考えられる。

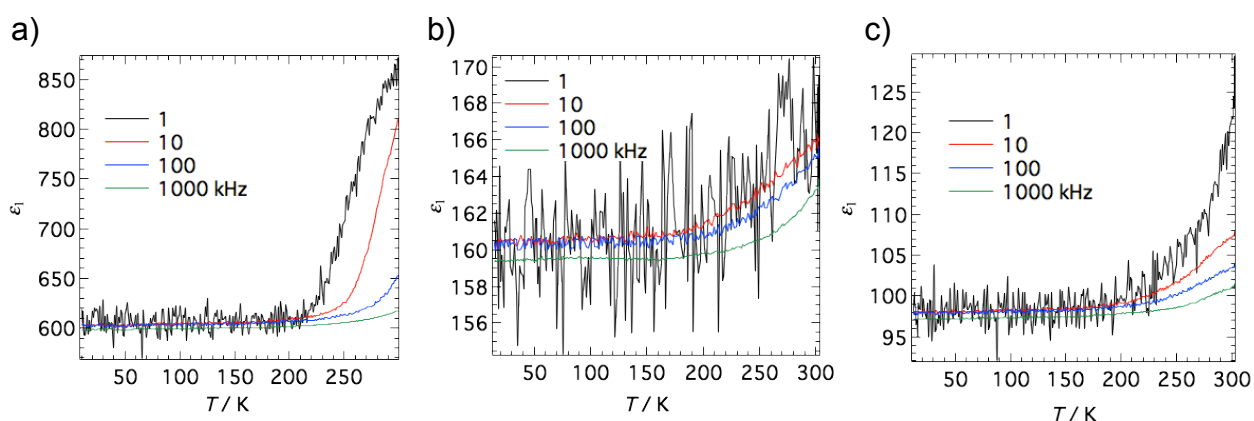


Figure 3-11. 結晶**1a**における誘電率の温度依存性および周波数依存性 a) *a*軸、b) *b*軸、c) *c*軸方向からの誘電率測定

結晶**1b**では、*a*および*c*軸方向への電場印加において、低周波数で大きな誘電応答が得られた。(Figure 3-12) Figure 3-4より、結晶**1b**においても、結晶**1a**と同様に回転軸は*a*, *b*, *c*軸のいずれの軸上に存在はしてない。結晶**1b**では、F-AD部位が回転したときにいずれの軸方向に対してもある程度の双極子モーメントの変化が期待できることである。

回転ポテンシャル計算において回転障壁がおよそ60 kJ mol⁻¹と低く、構造解析において室温付近にF-AD-NH₃⁺カチオンのフッ素原子に動的なディスオーダーが確認されたことや誘電率測定において室温付近に大きな温度依存性と低周波数での応答がより大きいという周波数依存性を有していることから、結晶**1b**内のF-AD部位は回転していることが示唆される。しかしながら、結晶**1b**の空間群に変化は見られないので、低温で強誘電体となっているとは考えにくい。

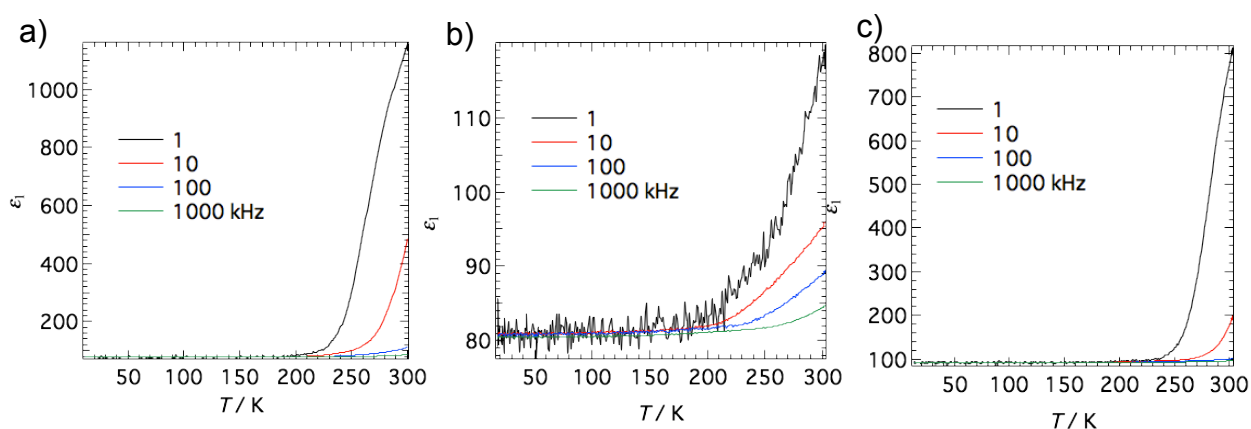


Figure 3-12. 結晶**1b**における誘電率の温度依存性および周波数依存性 a) *a*軸、b) *b*軸、c) *c*軸方向からの誘電率測定

2.2.5 アニオン配列と磁気特性

結晶の磁氣的性質を調べるために磁化率の温度依存性を測定とともに結晶内の $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ 分子間相互作用を拡張ヒュッケル法によるトランスファー積分 (t) を求めた。それぞれのトランスファー積分の計算結果を**Table 3-3**に示した。

Figure 3-13aは結晶**1a**内の $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ 配列の***b***軸投影図である。結晶**1a**の $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ は***b***-***c***軸方向と***a***軸方向に相互作用が確認された。 t_1 相互作用により $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ は二量体を形成しており、それらが***a***軸と***b***-***c***軸方向にそれぞれ t_2 と t_3 相互作用を介して2次元的なネットワーク構造を形成している。

Figure 3-13bは結晶**1b**内の $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ 配列の***b***軸投影図である。前節にも示したように結晶学的に独立な $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ アニオンが2種類存在し、 $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ は***a***軸方向と***c***軸方向に対して相互作用を示した。 t_1 は t_2 と t_3 と比較してかなり大きいため結晶**1b**においては***a***軸方向よに大きな相互作用があることが考えられる。この結果から結晶**1b**においてAの $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ は***a***軸方向に相互作用を示しながら、Bの $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ により***a***-***c***と***c***軸方向に弱い相互作用を示すことで***ac***面上において2次元的なネットワークを形成していると考えられる。

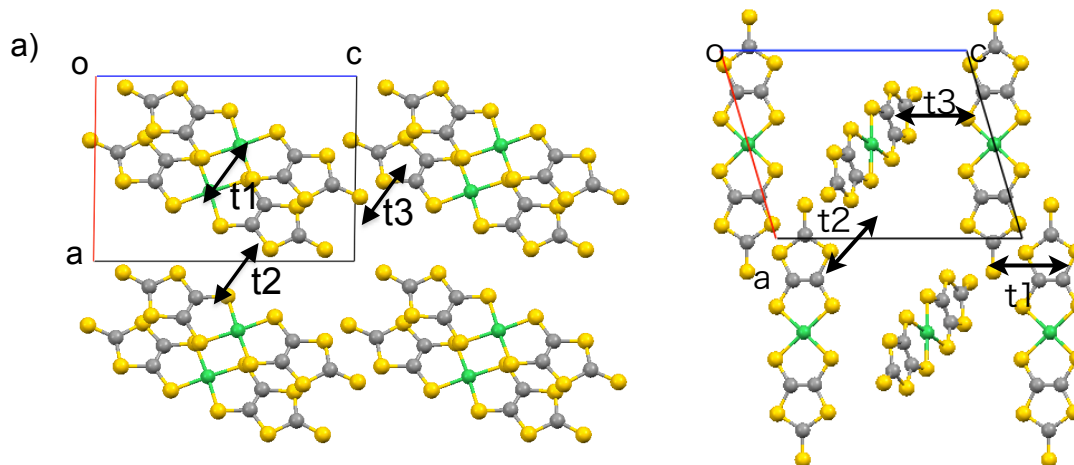


Figure 3-13. 結晶**1a** (a) と結晶**1b** (b) のアニオン配列の***b***軸投影図とトランスファー積分

Table 3-3. 結晶**1a**と**1b**のトランスファー積分

	1a		1b	
T / K	100	300	100	300
t_1 / meV	27.7	23.3	33.2	25.3
t_2 / meV	-7.76	-8.86	6.46	-4.44
t_3 / meV	11.2	9.75	-4.44	3.78

Figure 3-14に結晶**1a**の磁化率測定の結果を示した。**Figure 3-14b**より、結晶**1a**は非常に弱い強磁性的相互作用を示していることがわかった。Curie-Weiss式（式3.1）でのWeiss温度は $\theta = 2.7$ Kである。結晶**1a**内の $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ は二量体を形成していることから、強磁性的相互作用は考え難く、今後さらなる検討が必要である。

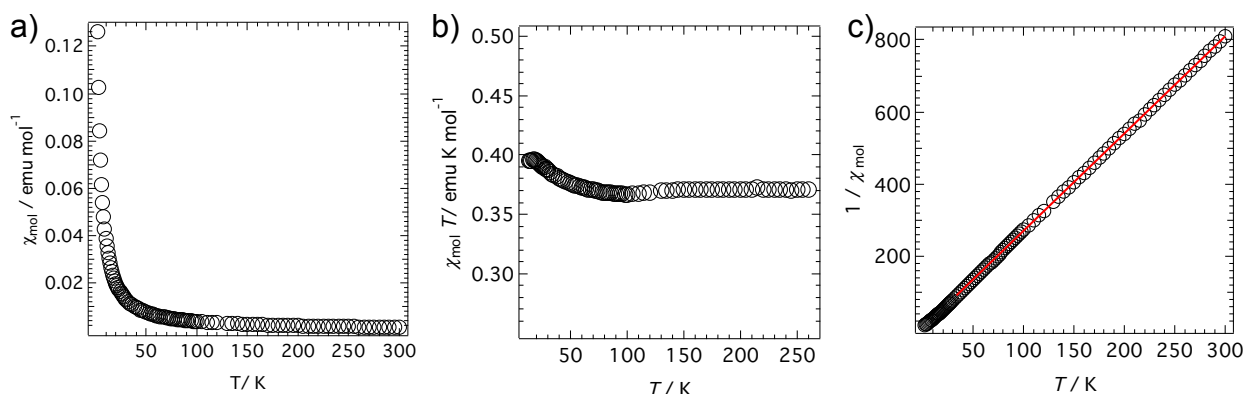


Figure 3-14. 結晶**1a**の磁化率の温度依存性 a) χ_{mol} vs. T , b) $\chi_{\text{mol}}T$ vs. T , c) $1/\chi_{\text{mol}}$ vs. T プロット

$$\chi_{\text{mol}} = \frac{C}{T - \theta} \quad (3.1)$$

Table 3-4. 結晶**1a**の磁化率のフィッティングパラメーター

$C / \text{emu K mol}^{-1}$	0.395
θ / K	2.7

Figure 2-15bに結晶**1b**の磁化率の温度依存性を示す。 $\chi_{\text{mol}}T$ vs. T プロットから反強磁性的相互作用が大きいことが予想されたが、単なるCurie-Weiss式（式2.1）でフィッティングすることができなかった。そこで、トランスファー積分計算より t_1 の相互作用が比較的強かったことから、Aの $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ の1次元鎖と独立したBの $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ の組み合わせでフィッティングを検討した。1次元鎖モデルとしてBoner-Fisherモデルを用い、独立したBの $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ のモデルにはCurie-Weissモデル用い、それらの単純な和である式(3.2)を用いて磁化率フィッティングした。低温域で非常に良く磁気挙動を再現できた。フィッティングパラメータを**Table 3-5**にまとめた。

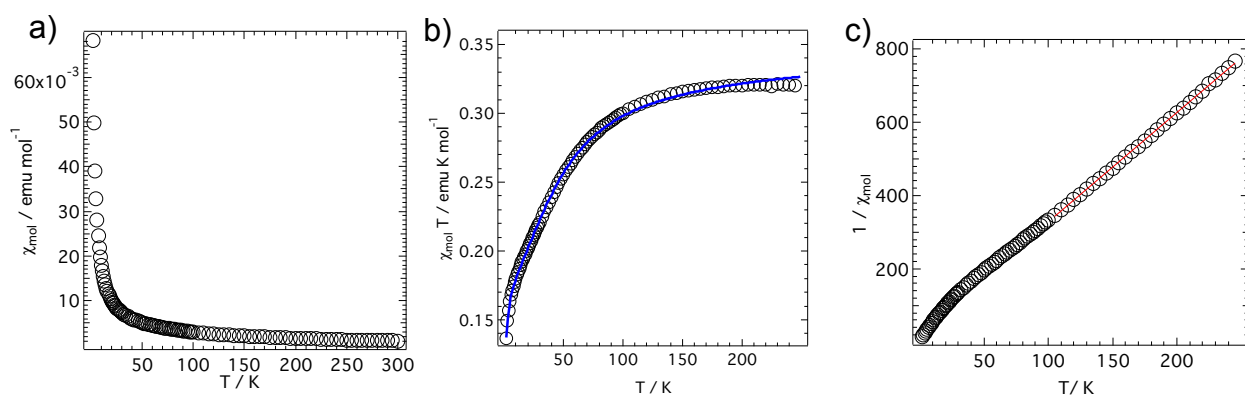


Figure 3-15. 結晶**1b**の磁化率の温度依存性 a) χ_{mol} vs. T , b) $\chi_{\text{mol}}T$ vs. T , c) $1/\chi_{\text{mol}}$ vs. T プロット

$$\chi_{CW+BF} = \frac{C_{CW}}{T - \theta} + \frac{4C_{BF}}{T} \left[\frac{0.25 + 0.14995x + 0.30094x^2}{1 + 1.9862x + 0.68854x^2 + 6.0626x^3} \right] \quad (3.2)$$

$$x = |J / k_B T|$$

Table 3-5. 結晶**1b**の磁化率のフィッティングパラメーター

$C_{CW} / \text{emu K mol}^{-1}$	0.177
θ / K	-0.62
$C_{BF} / \text{emu K mol}^{-1}$	0.174
$ J/k_B / \text{K}$	30.6

3.3 (F-AD-NH₃⁺)(dibenzo[18]crown-6)[Ni(dmit)₂]⁻

3.3.1 結晶作製

(F-AD-NH₃⁺)(dibenzo[18]crown-6)[Ni(dmit)₂]⁻ (**2**)はF-AD-NH₃⁺Cl⁻ (30 mg)とdibenzo[18]crown-6 (100 mg)をH型セルの片方に、(n-Bu₄N)[Ni(dmit)₂] (20 mg)を反対側に入れて、アセトニトリル中で2週間拡散させることにより、結晶**2**が得られた。結晶の組成は、X線結晶構造により決定した。

3.3.2 結晶構造

まず、結晶**2**の結晶構造のパラメータをTable 2-7に示す。

Table 3-6. 結晶**2**の結晶パラメーター

2		
T / K	300	173
Chemical formula	C ₃₆ H ₄₁ FNO ₆ S ₁₀ Ni	C ₃₆ H ₄₁ FNO ₆ S ₁₀ Ni
Formula weight	982.06	982.06
Space group	<i>Cmcm</i> (#63)	<i>C2/c</i> (#15)
<i>a</i> , Å	21.626(1)	21.534(4)
<i>b</i> , Å	9.0724(5)	8.929(2)(2)
<i>c</i> , Å	22.499(4)	22.433(4)
α , deg.	90	90
β , deg.	90	91.471(6)
γ , deg.	90	90
<i>V</i> , Å ³	4414(4)	4312(2)
<i>Z</i>	4	4
Dcalc., g·cm ⁻³	1.478	1.513
μ , cm ⁻¹	9.600	9.827
Reflections measured	21094	19102
Independent reflections	2645	4901
Reflections used	2645	4901
R ^{a)}	0.0451	0.1411
R _w (F ²) ^{a)}	0.1408	0.3052
GOF	1.124	1.067

$$^a R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|, R_w = (\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w F_o^2)^{1/2}.$$

Figure 3-16aに結晶**2**の173 Kにおける**a**軸投影図を示す。結晶**2**の組成は(F-AD-NH₃⁺)(dibenzo[18]crown-6)[Ni(dmit)₂]-である。結晶**2**内では、F-AD-NH₃⁺のNH₃⁺基がdibenzo[18]crown-6の酸素原子によって包接され、(F-AD-NH₃⁺)(dibenzo[18]crown-6)超分子カチオンが形成した。

Figure 3-17に結晶**2**における(F-AD-NH₃⁺)(dibenzo[18]crown-6)超分子カチオンと[Ni(dmit)₂]-アニオンの**c**軸投影図をそれぞれ示す。**Figure 3-17a**より(F-AD-NH₃⁺)(dibenzo[18]crown-6)超分子カチオンは**ab**面上で平行に配列しており、2次元層を形成している。隣り合うカチオン層とは反平行に配列していることにより、**b**軸方向には互いの双極子モーメントを打ち消し合いながら配列している(**Figure 3-16a**)。 **Figure 3-17b**より、[Ni(dmit)₂]-アニオンは硫黄-硫黄原子間のside-by-sideの相互作用を形成しながら、**ab**面上に2次元層を形成している。(F-AD-NH₃⁺)(dibenzo[18]crown-6)超分子カチオンと[Ni(dmit)₂]-アニオンの2次元層は**c**軸方向に交互積層構造を形成している。

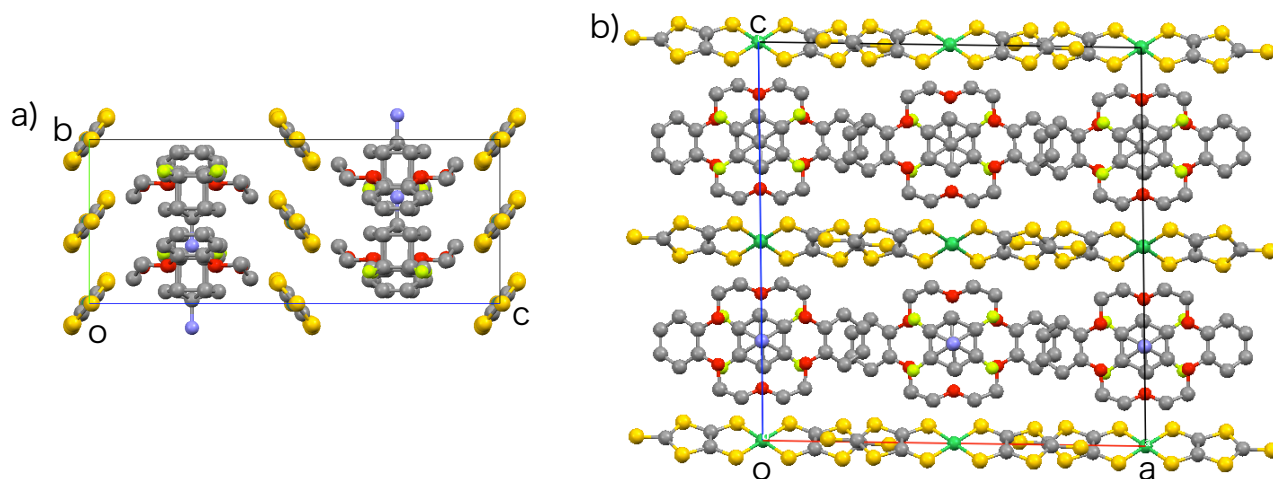


Figure 3-16. 300 Kにおける結晶**2**のユニットセル、a) **a**軸投影図 b) **b**軸投影図

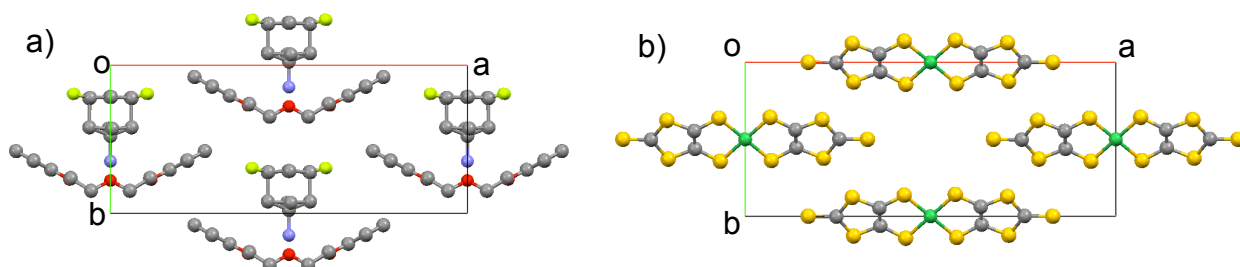


Figure 3-17. 173 Kにおける結晶**2**の(a) (F-AD-NH₃⁺)(dibenzo[18]crown-6)超分子カチオンと(b) [Ni(dmit)₂]-アニオンの**c**軸投影図

結晶**2**の300 Kでの空間群は173 Kのそれとは異なっていた。173 Kでの結晶構造は monoclinic であるのに対して、300 Kでは orthorhombic である。しかし、300 Kにおける結晶構造の配列様式自体は173 Kのそれとはとそれほど大きな変化はない。**Figures 3-18a**と**3-18b**に結晶**2**の*a*軸と*b*軸投影図をそれぞれ示す。300 Kにおいても、173 Kと同様に超分子カチオンと[Ni(dmit)₂]アニオンはそれぞれ、*ab*面上で2次元層を形成しており、*c*軸方向に交互積層構造を形成していた。

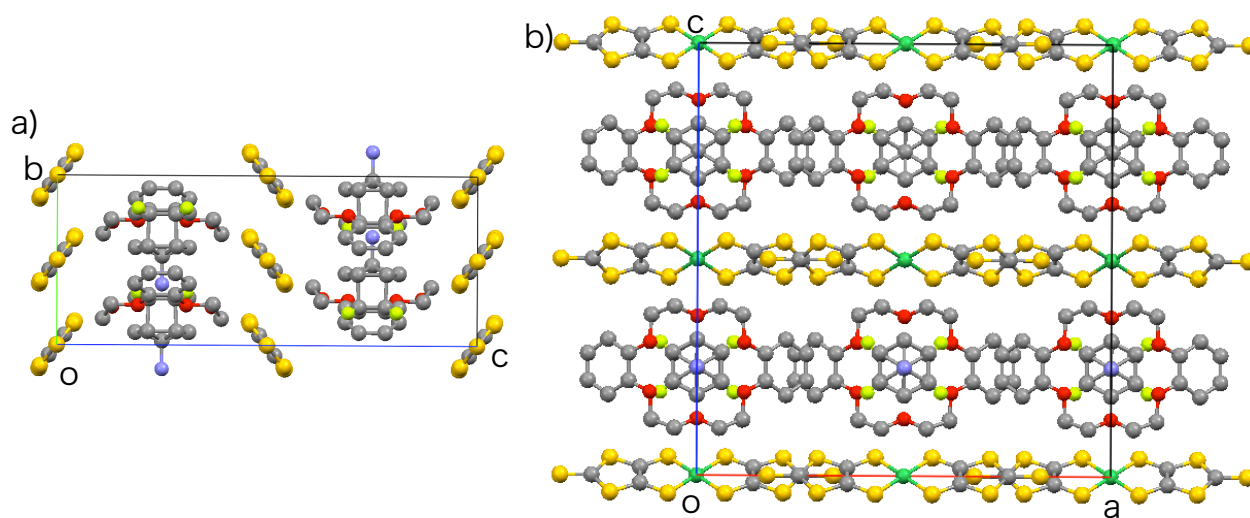


Figure 3-18. 173 Kにおける結晶**2**のユニットセル、a) *a*軸投影図 b) *b*軸投影図

3.3.3 (F-AD-NH₃⁺)(dibenzo[18]crown-6)超分子カチオン

室温でのX線構造解析を行った後に、低温側の測定を行う場合、結晶を急冷したときは構造を解析することができなかった。これは、結晶内の(F-AD-NH₃⁺)(dibenzo[18]crown-6)超分子カチオンのF-AD部位が後述するように回転運動をしているため、急冷により結晶内でF-AD部位がランダムに固定されるためであると予想された。そこで、300 Kでの解析を行った後に、173 Kまで0.5 K / minの温度変化でゆっくりと冷却したところ構造解析が可能となった。結晶**2**の173 Kと300 Kにおける (F-AD-NH₃⁺)(dibenzo[18]crown-6)超分子カチオンの構造を異方性温度因子を含めて示す。(Figure 3-19) (F-AD-NH₃⁺)(dibenzo[18]crown-6)のフッ素原子は*ac*面上で4カ所に確認できる。結晶内の(F-AD-NH₃⁺)(dibenzo[18]crown-6)は173Kにおいて、*a*-*c*軸上のフッ素原子 (Beq (F1, F3) = 8.73) が*a*+*c*軸上のフッ素原子 (Beq (F2, F4) = 2.82) よりも異方性熱因子が大きいことから、その付近での運動の自

由度が大きいことが示唆される。そして、F-AD-NH₃分子の回転ポテンシャルは、低温において、*a*-*c*軸上で2極小ポテンシャル（flip-flop運動）を形成をしていることが考えられる。そして、300 Kでは、*ac*面上の4カ所に見えたフルオロ基の異方性温度因子がそれぞれが平均化されて*ac*面上で均等に運動していることが確認される。(Beq (F1, F2, F3, F4) = 7.37) これにより、室温付近ではF-AD-NH₃分子の回転ポテンシャルは2極小ポテンシャルから4極小ポテンシャルへと変化していることが考えられる。173 Kと300 Kを比較して、その熱異方性が変化していることから、このフッ素原子のディスオーダーは動的なものであると推測でき、結晶内でF-AD部位が回転していることが示唆される。

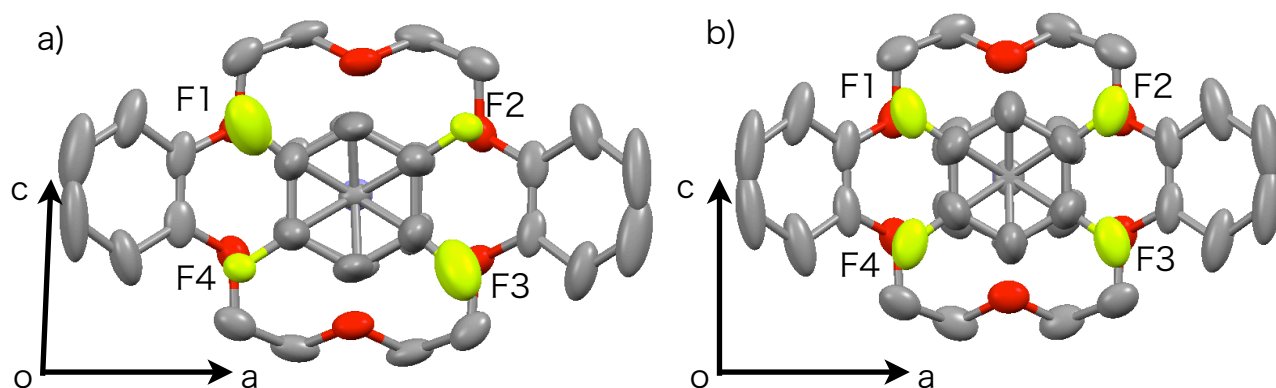


Figure 3-19. (a) 173 Kと(b) 300 Kにおける結晶2内の (F-AD-NH₃⁺)(dibenzo[18]crown-6)超分子カチオン

そこで、結晶内でのF-AD部位の回転を評価するために、回転ポテンシャル計算を行った。結晶2は173 Kと300 Kにて結晶系が異なっているため、それぞれの温度におけるX線構造解析で得られた分子座標を0°と定義した。(Figure 3-20a) このとき計算に用いた分子は(F-AD-NH₃)(dibenzo[18]crown-6)[Ni(dmit)₂]₂であり、基底関数はRHF/6-31(*d*)である。F-AD-NH₃⁺のC-N軸を回転軸としてF-AD部位を時計回りに回転させて、F-AD-NH₃⁺と隣接している分子からなる*ab initio*計算によって得られたエネルギー差(Δ*E*)を回転角φ₁に対してプロットした。(Figure 3-20b)

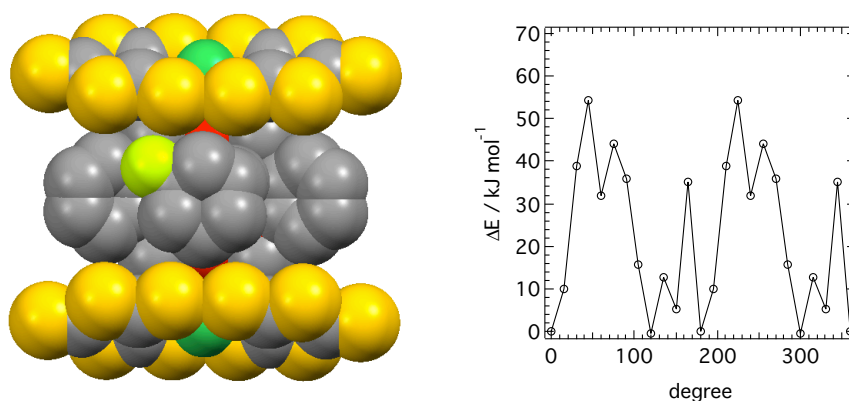


Figure 3-20. a) 分子の回転ポテンシャル計算の基準に用いた分子モデル構造、b) 結晶**2**の回転ポテンシャル計算

Figure 3-20bより、結晶**2**は173 Kにおける回転ポテンシャルは最大で50 kJ mol⁻¹の回転障壁を有し、 $\phi_1 = 0^\circ, 120^\circ, 180^\circ, 300^\circ$ のときに最安定状態を示す、4極小ポテンシャルであることが分かる。 $\phi_1 = 60^\circ, (240^\circ)$ および $120^\circ, (340^\circ)$ における障壁は[Ni(dmit)₂]分子との接触によるものである。

以上の結果は、(F-AD-NH₃⁺)(dibenzo[18]crown-6)超分子カチオンがac面内で回転していることを強く支持する。これまで報告した(*m*-fluoroanilinium)(dibenzo[18]crown-6)[Ni(dmit)₂]は0°と180°に安定状態を有する2極小ポテンシャルである。これにより、特定な一つの軸方向のみに対して大きな誘電応答が得られる。一方、今回得られた結晶**2**は4極小ポテンシャルもちac面内で大きな誘電応答を示すことが期待できる。**Figure 3-21**にその模式図を示す。ディスオーダーはa軸上とc軸上には存在していないが、フッ素原子が0°, 120°, 180°, 300°の位置に存在したときに生じる双極子モーメントの合成ベクトルにより、擬似的にa軸方向とc軸方向に誘電応答が現れることが期待できる。

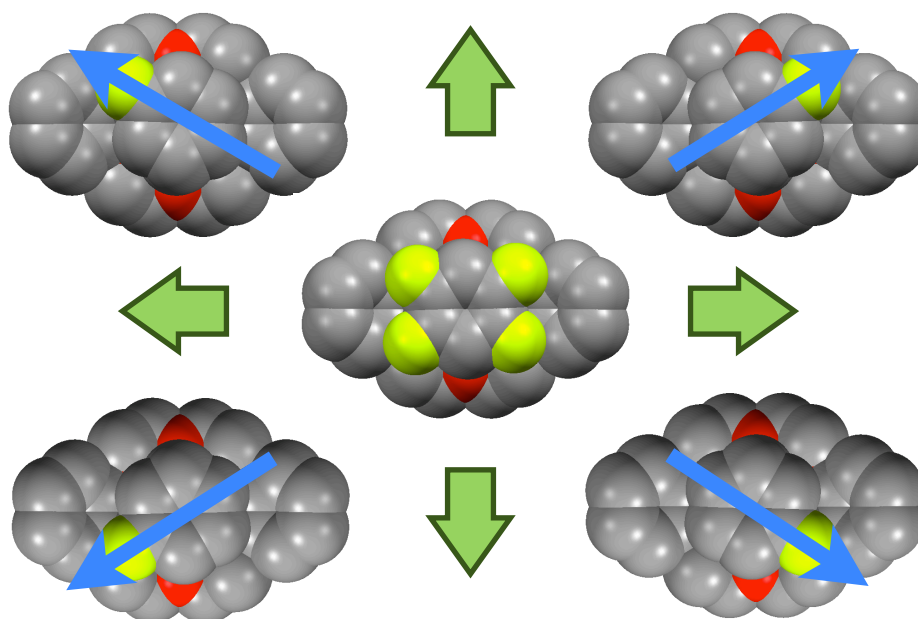


Figure 2-21. (F-AD-NH₃⁺)(dibenzo[18]crown-6)超分子カチオンの双極子モーメントとその合成ベクトル

3.3.4 誘電率測定

結晶**2**は非常に薄い板状結晶であるため a 軸および c 軸方向への誘電率測定は困難であった。そこで、最も面積が稼ぎやすい a 軸のみの誘電応答を測定した。測定結果を**Figure 3-21**に示した。(F-AD-NH₃⁺)(dibenzo[18]crown-6)超分子カチオンの回転軸であるC-N結合は b 軸上に存在している。そのため、 ac 面上で大きく動くことができる。室温付近で低周波数での大きいという周波数依存性を伴う誘電応答が確認されたことから、これは分子回転に伴うものであると示唆している。今後は、他の軸とペレットサンプルを用いても検証していく予定である。

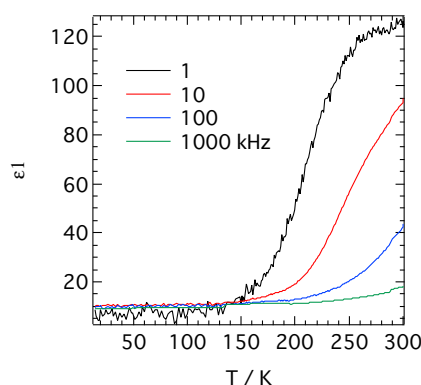


Figure 3-22. 結晶**2**の a 軸方向の誘電率の温度依存性および周波数依存性

3.3.5 アニオン配列と磁気特性

結晶の磁氣的性質を調べるために磁化率の温度依存性を測定するとともに結晶内の $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ 分子間相互作用を拡張ヒュッケル法によるトランスファー積分 (t) から見積もった。結晶**2**内の $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ アニオンの c 軸投影図を**Figure 3-23**に示す。トランスファー積分の計算結果はTable 3-7にまとめた。 $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ 分子間には $a+b$ 軸方向と $a-b$ 軸方向に相互作用が確認された。300 Kにおけるトランスファー積分結果から硫黄-硫黄原子間のside-by-side相互作用によって2次元層を形成していることが分かる。一方、173 Kでは、多少対称性が低下している。いずれの温度においても、層内の相互作用は小さく、空間群の変化に伴いアニオン層はカチオン層と交互積層構造形成していることから、層間における相互作用は無視できる。

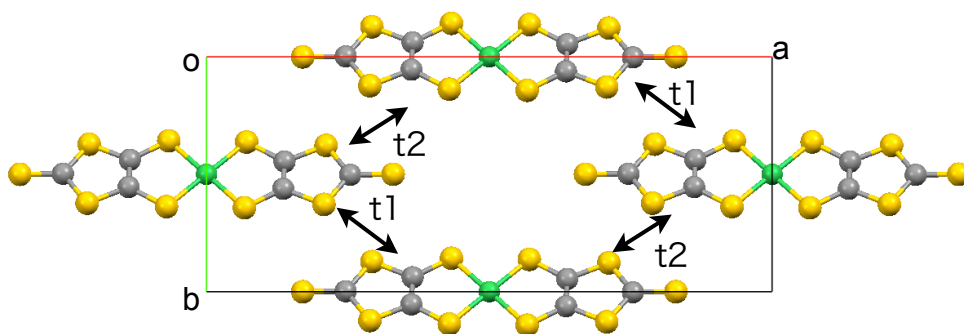


Figure 3-23. 結晶**2**のアニオン配列の c 軸投影図とトランスファー積分

Table3-7. 結晶**2**のトランスファー積分

	2	
Temperature / K	173	300
t_1 / meV	11.1	7.37
t_2 / meV	8.82	7.37

Figure 3-24に結晶**2**の磁化率測定の結果を示す。結晶**2**は弱い反強磁性的相互作用を示し、Curie-Weissモデル (式2.1) でフィッティングした結果、Curie定数 $C = 0.36 \text{ emu K mol}^{-1}$ で、Weiss温度 $\theta = -0.89 \text{ K}$ と求められた。結晶の空間群変化 (相転移) に伴う磁性の変化は、磁化率測定からは確認できなかった。

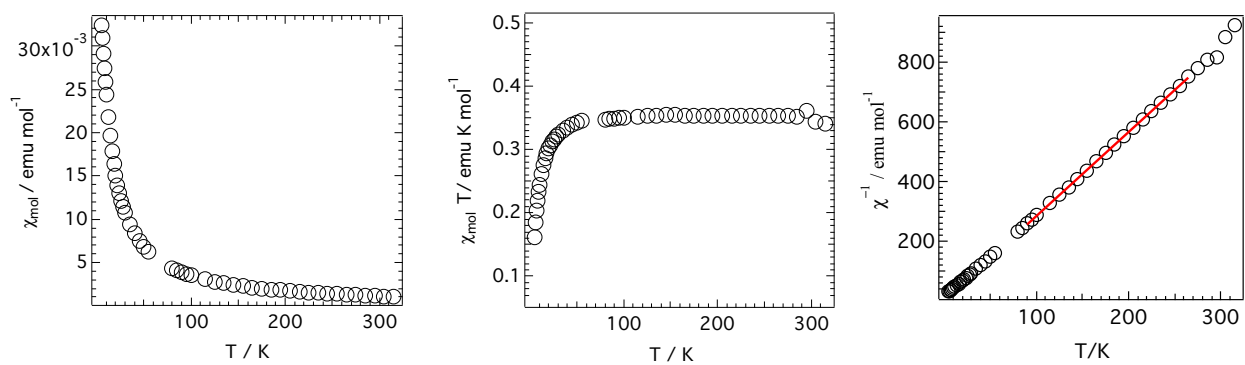


Figure 3-24. 結晶2の磁化率の温度依存性 a) χ_{mol} vs. T , b) $\chi_{\text{mol}} T$ vs. T , c) $1/\chi_{\text{mol}}$ vs. T プロット

Table 3-8. 結晶2の磁化率のフィッティングパラメーター

$C / \text{emu K mol}^{-1}$	0.355
θ / K	-0.879

3.4 (F-AD-NH₃⁺)(dicyclohexano[18]crown-6)[Ni(dmit)₂]

3.4.1 結晶作製

(F-AD-NH₃⁺)(DCH[18]crown-6)[Ni(dmit)₂] (**3**)はH型セルを標準拡散法により得た。F-AD-NH₃⁺Cl⁻ (30 mg)とDCH[18]crown-6(120 mg)を片側に、(n-Bu₄N)[Ni(dmit)₂] (20 mg)を反対側に入れて、それぞれをアセトニトリルで溶解した後にアセトニトリルで2週間拡散させた。

結晶の生成が見られなかったので、サンプル瓶に移した後、蒸発法により結晶を得た。先に結晶**3**が生成した。結晶**3**の組成は、X線結晶構造および元素分析により決定した。

3.4.2 結晶構造

結晶**3**の組成は (F-AD-NH₃⁺)(DCH[18]crown-6)[Ni(dmit)₂] (**3**) であり、monoclinicで、空間群は $P2_1/c$ である。

結晶**3**の結晶構造のパラメータをTable 3-9に示す。

Table 3-9. 結晶**3**の結晶パラメーター

<i>T</i> , K	300	100
formula	C ₃₆ H ₅₃ O ₆ NFS ₁₀ Ni	C ₃₆ H ₅₃ O ₆ NFS ₁₀ Ni
<i>F</i> _w	994.12	994.12
crystal system	monoclinic	monoclinic
space group	$P2_1/c$ (#14)	$P2_1/c$ (#14)
<i>a</i> , Å	18.243(3)	18.244(6)
<i>b</i> , Å	10.993(13)	10.968(4)
<i>c</i> , Å	22.414(4)	22.064(10)
β , deg.	95.066(6t)	94.163(16)
<i>V</i> , Å ³	4476.5(108)	4403.6(28)
<i>Z</i>	4	4
<i>D</i> _{calc} , g cm ⁻³	1.475	1.469
μ , cm ⁻¹	9.473	9.627
Reflections measured	42206	39518
Independent reflections	10254	10064
Reflections used	10254	10064
<i>R</i> ^{a)}	0.0845	0.0526
<i>R</i> _w (<i>F</i> ²) ^{a)}	0.2268	0.1454
GOF	1.107	1.073

$$^aR = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|, R_w = (\sum \omega (|F_o| - |F_c|)^2 / \sum \omega F_o^2)^{1/2}.$$

Figure 3-25aに結晶3の100 Kにおける**b**軸投影図と**c**軸投影図を示す。

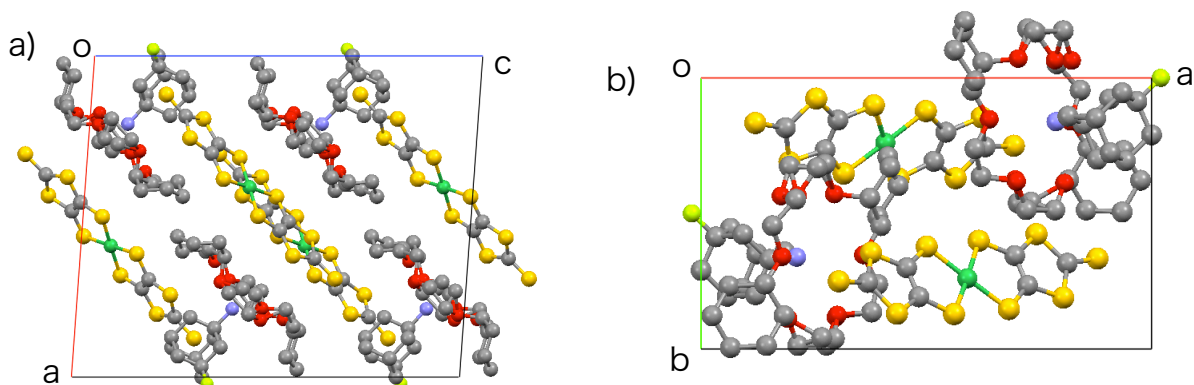


Figure 3-25. 100 Kにおける結晶3のユニットセル、a) *a*軸投影図 b) *c*軸投影図

Figure 3-26aに結晶3における(F-AD-NH₃⁺)(DCH[18]crown-6)超分子カチオンの**b**軸投影図を示す。**Figure 3-26a**より(F-AD-NH₃⁺)(DCH[18]crown-6)超分子カチオンの回転軸は*a*-*c*軸と平行である。*a*軸方向に隣り合う超分子カチオンは反平行に存在して、互いの双極子モーメントを打ち消し合いながら配列している。[Ni(dmit)₂]⁻アニオンは硫黄-硫黄原子間のside-by-sideの相互作用を形成しながら、*b*軸方向に一次元鎖を形成している。(Figure 3-26b) *a*軸方向と*c*軸方向には[Ni(dmit)₂]⁻間の相互作用はほとんど無い。

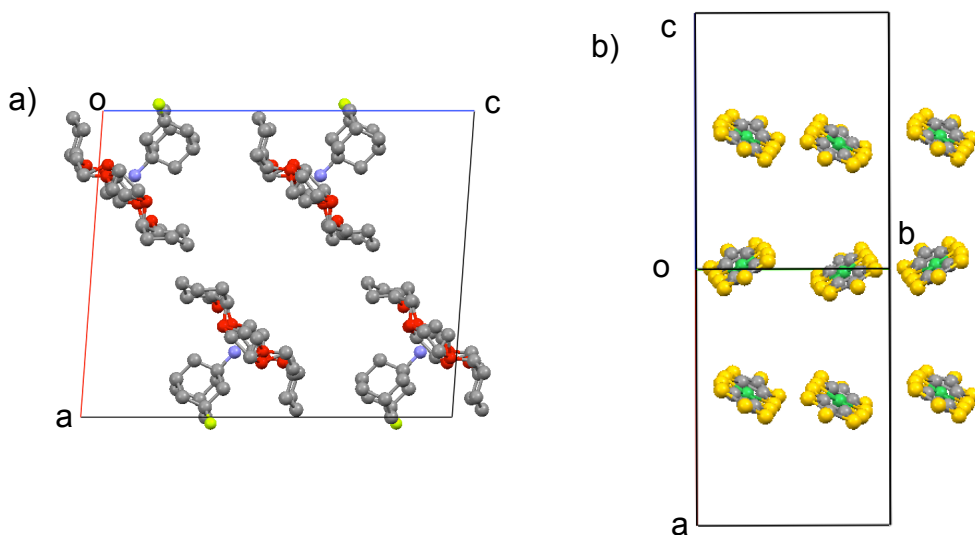


Figure 3-26. 173 Kにおける結晶2の(a) (F-AD-NH₃⁺)(DCH[18]crown-6)超分子カチオンの**b**軸投影図と(b) [Ni(dmit)₂]⁻アニオンの*a*-*c*軸投影図

3.4.3 (F-AD-NH₃⁺)(DCH[18]crown-6)超分子カチオン

F-AD-NH₃のアンモニウム基とDCH[18]crown-6の酸素原子は水素結合することによって、(F-AD-NH₃⁺)(DCH[18]crown-6)超分子カチオンを形成している。N-H··Oの距離をTable 2-11にまとめた。2.97 Åで一般的なN-H··O 水素結合距離の2.89 Åであることから水素結合が存在していることが考えられる。

Table 3-10. 結晶**3**内の(F-AD-NH₃⁺)(DCH[18]crown-6)超分子カチオンのN··O間の結合距離

	T / K	N··O1 / Å	N··O2 / Å	N··O3 / Å	N··O4 / Å	N··O5 / Å	N··O6 / Å
3	100	3.078	2.865, 2.957	2.875	3.053	3.003, 3.017	2.947
	300	3.112	2.935	2.872	3.088	2.954	2.935

Figure 3-27に100 Kと300 Kにおける結晶**3**の超分子カチオンを示す。結晶**3**内の超分子カチオンはF-AD-NH₃⁺の-NH₃⁺がDCH[18]crown-6の酸素原子によって包接され、DCH[18]crown-6の酸素面に対して直立した形の超分子カチオンを形成している。100 Kでのフッ素原子の温度因子(Beq=4.4)は小さくF-AD部位があまり揺れ動いてないことが示唆された。また、DCH[18]crown-6の炭素原子の熱異方性は小さいがDCH[18]crown-6の酸素面が揺れ動いている様なディスオーダーを確認することができた。一方、300 Kではフッ素原子の温度因子 (Beq=14.4) は100 Kのそれと比較して回転方向に広がり、F-AD部位が左右に大きく揺れていることが示唆される。300 Kにおいても、DCH[18]crown-6の炭素原子に酸素面が揺れている様なディスオーダーがみられた。

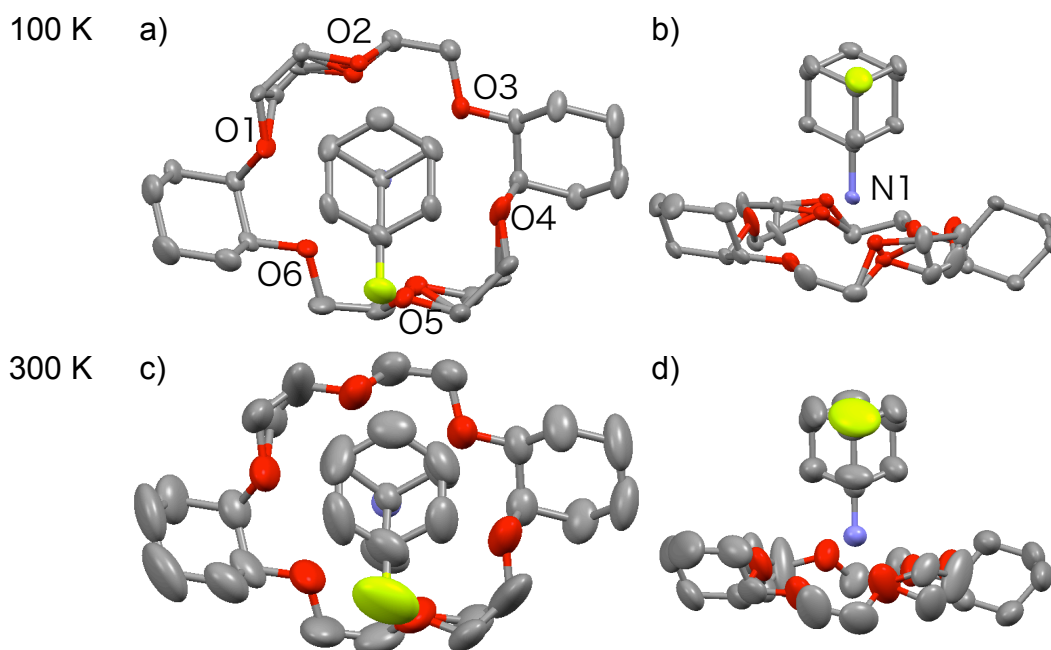


Figure 3-28. 100 Kと300 Kにおける結晶**3**内の (F-AD-NH₃⁺)(DCH[18]crown-6)超分子カチオン

F-AD-NH₃⁺分子の結晶内での回転の評価をするために回転ポテンシャル計算を行った。まず、100 KにおけるX線構造解析で得られた分子座標を0°(**Figure 3-29a**)と定義した。このとき計算に用いた分子は(F-AD-NH₃)(DCH[18]crown-6)₃[Ni(dmit)₂]₃であり、基底関数はRHF/6-31(d)である。F-AD-NH₃⁺のC-N軸を回転軸としてF-AD部位を時計回りに回転させて、*ab initio*計算によって得られたエネルギーと0°でのエネルギー差(ΔE)によって回転角 ϕ_1 における回転ポテンシャルを算出した。**(Figure 3-29b)** 全体的な回転障壁は小さく、270°付近に80 kJ/molと比較的大きな回転障壁が存在している。F-AD-NH₃のフッ素原子が150°, 210°, 270°に存在するときのそれぞれの位置の存在する[Ni(dmit)₂]の硫黄原子と最も接近して、回転障壁も増加している。270°で最も接近し、その結果大きな回転障壁を示した。

結晶**3**内の(F-AD-NH₃)(DCH[18]crown-6)超分子カチオンのフッ素原子にディスオーダーが見られなかった理由として、回転障壁が非常に小さいため、自由に回転できるものの極小は0°のエネルギーに対して有限であるため、最終的に最もエネルギーが安定な位置($\phi=0^\circ$)での存在確率が高くなっているためと考えられる。

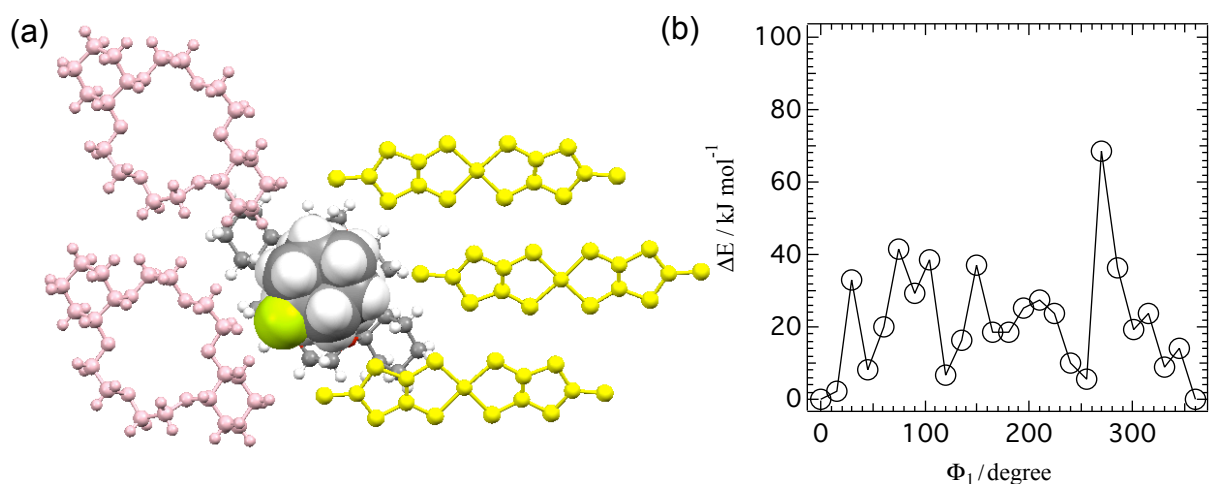


Figure 3-29. a) 分子の回転ポテンシャル計算の基準に用いた分子モデル構造（ピンク：[18]crown-6, 黄色：[Ni(dmit)₂]) b) 結晶**3**の回転ポテンシャル計算

3.4.4 誘電率測定

結晶**3**内の(F-AD-NH₃)(DCH[18]crown-6)超分子カチオンのC-N軸を回転軸は**a-c**軸上に平行である。したがって、F-AD部位が回転したときいずれの結晶軸方向に対してもある程度の応答が期待できる。

そこで、結晶**3**に対して、各軸に対して電場を印加して誘電応答を測定した。その結果を**Figure 3-30**に示す。いずれの軸においても誘電応答に周波数依存性と温度依存性は小さかった。今後、より高温での応答について精査する。

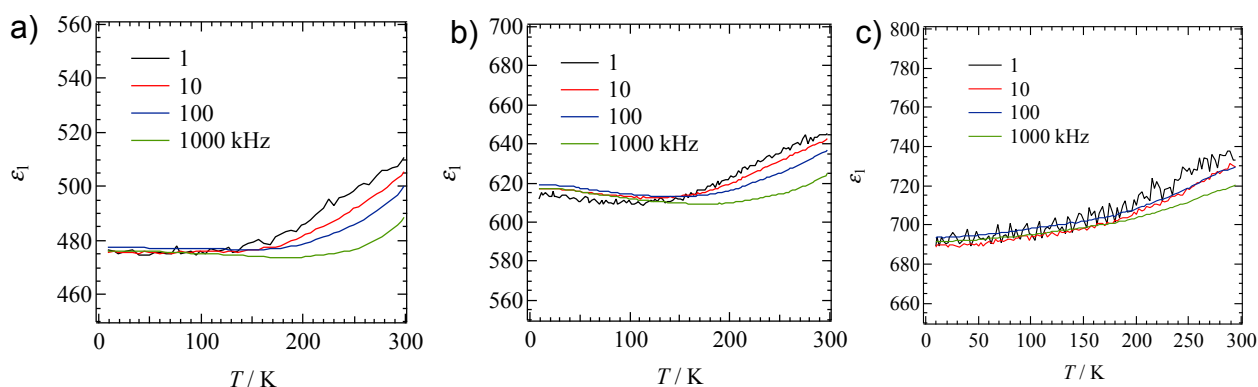


Figure 3-30. 結晶**3**における誘電率の温度依存性および周波数依存性 a) **a**軸、b) **b**軸、c) **c**軸方向からの誘電率測定

2.4.5 アニオン配列と磁化率

結晶の磁氣的性質を調べるために磁化率の温度依存性を測定するとともに結晶内の[Ni(dmit)₂]分子間相互作用を拡張ヒュッケル法によるトランスファー積分 (t) から見積もった。トランスファー積分の計算結果を**Figure 3-31**と**Table 3-10**に示した。**Figure 3-31**に結晶**3**内の[Ni(dmit)₂]-配列の a - c 軸投影図を示す。[Ni(dmit)₂]-はほぼ平面的な構造を形成している。 b 軸方向に硫黄間のside-by-side相互作用1次元鎖を形成していることが分かった。 a 軸方向と c 軸方向には相互作用はほとんど無く、分子の重なりも確認されなかった。**Figure 3-32**に結晶**3**の磁化率測定の結果を示す。磁化率はCurie-Weissモデルで再現することができ、 $C=0.399 \text{ emu K mol}^{-1}$ 、Weiss温度 (θ) = 1.65 Kという強磁性的相互作用を示した。[Ni(dmit)₂]-間の強磁性的な相互作用は、このようなside-by-sideの配列で見られることがあり、実際に(Anilinium)(DCH[18]crown-6)[Ni(dmit)₂]で確認されている^[3]。結晶**3**における強磁性的な相互作用も同様の機構に基づくと考えられる。

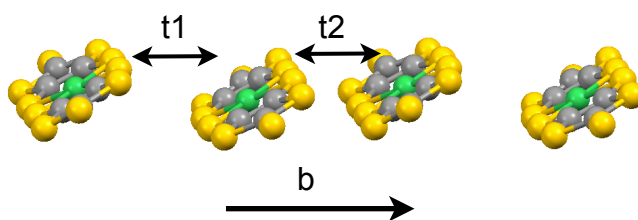


Figure 3-31. 100 Kにおける結晶**3**のアニオン配列の a - c 軸投影図

Table 3-10. 結晶**3**のトランスファー積分

3		
Temperature / K	100	300
t_1 / meV	15.6	10.3
t_2 / meV	-8.40	-2.57

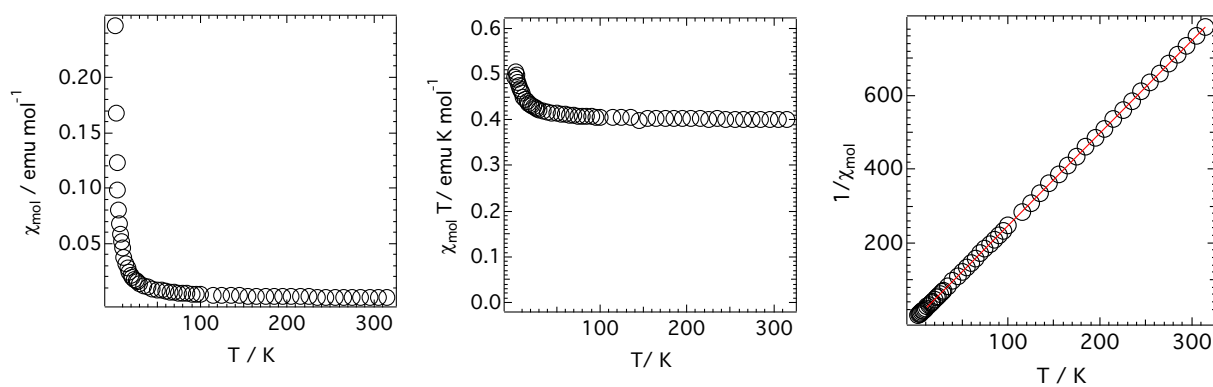


Figure 3-32. 結晶3の磁化率の温度依存性 a) χ_{mol} vs. T , b) $\chi_{\text{mol}} T$ vs. T , c) $1/\chi_{\text{mol}}$ vs. T プロット

Table 3-11. 結晶3の磁化率のフィッティングパラメーター

$C / \text{emu K mol}^{-1}$	0.399
θ / K	1.65

3.5 結語

本章では、(F-AD-NH₃⁺)[18]crown-6)[Ni(dmit)₂]⁻ (**1a**, **1b**)、(F-AD-NH₃⁺)(dibenzo[18]crown-6)[Ni(dmit)₂]⁻ (**2**)、(F-AD-NH₃⁺)(DCH[18]crown-6)[Ni(dmit)₂]⁻ (**3**) からなる4種類の結晶について示した。

多形を示し、結晶**1a**, **1b**それぞれについて結晶構造、回転ポテンシャル、誘電性、磁性を精査した。結晶構造では、結晶学的に独立な[Ni(dmit)₂]が結晶**1a**では1種類であり、結晶**1b**では2種類であった。また、(F-AD-NH₃⁺)[18]crown-6)超分子カチオンに、100 Kでは共にフッ素原子のディスオーダーが無かったのに対して、室温では結晶**1b**にのみディスオーダーが確認された。回転ポテンシャルは結晶**1b**のほうがより低かった。誘電特性では、結晶**1a**ではa軸方向にのみに大きな誘電応答と誘電率の周波数依存性と温度依存性が確認された。一方、結晶**1b**ではa軸方向とc軸方向に大きな誘電応答と誘電率の周波数依存性と温度依存性が確認された。これはフッ素原子のディスオーダーの方向とおおよそ一致している。この2種類の結晶の誘電率の上昇率を比較しても、圧倒的に結晶**1b**のほうが大きいという結果となった。磁性は、結晶**1a**では非常に弱い強磁性的相互作用を示しているのに対して、結晶**1b**では反強磁性的相互作用を示した。前者については[Ni(dmit)₂]の配向からうまく説明することは困難であった。

結晶**2**について結晶構造、回転ポテンシャル、誘電性、磁性を精査した。結晶構造では、結晶学的に独立な[Ni(dmit)₂]が1種類である。(F-AD-NH₃⁺)(dibenzo[18]crown-6)超分子カチオン上に4カ所に見えた。結晶**2**の空間群は173 KでC2/cであるのに対して、300 KではF-AD-NH₃⁺カチオンのフルオロ基がCmcmに変化し相転移が確認された。回転ポテンシャルは回転障壁が低い4極小ポテンシャルを示していた。(F-AD-NH₃⁺)(dibenzo[18]crown-6)超分子カチオン上に4カ所に見えたフルオロ基の異方性熱因子が温度上昇に伴いそれぞれが平均化されていたことと回転ポテンシャルから考慮するとこのディスオーダーは動的なものであり、結晶内でF-AD部位が回転していることが示唆される。誘電率測定は回転軸に対して垂直な方向であるa軸方向においても低周波数での応答がより大きいという周波数依存性と温度依存性が確認された。今後、ペレットサンプル等の測定から他の軸を含めた応答を精査する予定である。磁性は反強磁性的相互作用を示した。

結晶**3**について結晶構造、回転ポテンシャル、誘電性、磁性を精査した。結晶構造では、結晶学的に独立な[Ni(dmit)₂]が1種類である。(F-AD-NH₃⁺)(DCH[18]crown-6)超分子カチオン上のフッ素原子にディスオーダーは確認されなかった。回転ポテンシャルは回転障壁が非常に低い単極小ポテンシャルを示していた。誘電率測定はいずれの軸方向に対しても

大きな誘電応答は得られなかった。単極小ポテンシャルとの関係性は今後検討する。磁性は $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ 錯体には珍しい強磁性的相互作用を示した。

以上の結果より、アリールカチオンのかわり F-AD-NH₃⁺カチオンを導入することによって、分子回転が可能とされたエネルギー準位まで、回転ポテンシャルを小さくすることができた。flip-flop運動が可能とされた(*m*-fluoroanilinium)(dibenzo[18]crown-6)[Ni(dmit)₂] (250 kJ mol⁻¹)や(anilinium)(dibenzo[18]crown-6)[Ni(dmit)₂] (200 kJ mol⁻¹) と比較して、(*m*-fluoroanilinium)([18]crown-6)[Ni(dmit)₂] (1500, 1200 kJ mol⁻¹) や (*m*-fluoroanilinium)(DCH[18]crown-6)[Ni(dmit)₂] (3000, 1500 kJ mol⁻¹) はあまりにも大きく分子回転は不可能であるが、今回得られた結晶**1a** (100 kJ mol⁻¹)、**1b** (60 kJ mol⁻¹)、**2** (50 kJ mol⁻¹)、**3** (80 kJ mol⁻¹)とすべての同系結晶と比較して回転障壁を大きく抑えた結晶構造を取っていることで分子運動がする可能性がある。

また、アリールカチオンを利用した超分子カチオンの回転ポテンシャル曲線のほとんどは2極小ポテンシャル取っている。しかしながら、2極小ポテンシャルを示す超分子ローターのflip-flop運動では単一の軸方向でのみ、誘電応答が期待できない。そこで、F-AD-NH₃⁺カチオンを導入することによって、結晶**1a** (2極小)、**1b** (3極小)、**2** (4極小)、**3** (単極小) のような複雑な回転ポテンシャルを形成させることができた。これにより、複数の軸方向からの電場印可で大きな誘電応答を得ることが可能となる。

現在のところF-AD-NH₃⁺カチオンを利用した結晶において、強誘電体は得られていないが相転移を示す結晶を得た。

また、 $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ 錯体にはめずらしい、結晶**1a**や**3**のような強磁性的相互作用を示す結晶が得られていることから、今後のマルチフェロイックの発現も期待できる。

3.6 参考文献

- [1] Akutagawa, T.; Koshinaka, H.; Sato, D.; Takeda, S.; Noro, S.; Takahashi, H.; Kumai, R.; Tokura, Y.; Nakamura, T. *Nature Materials* **2009**, 8, 342.
- [2] Tomoyuki Akutagawa, Daisuke Sato, Qiong Ye, Shin-ichiro Noro and Takayoshi Nakamura, *Dalton Transactions*, **2010**, 39, 2191
- [3] Tomoyuki Akutagawa, Daisuke Sato, Hiroyuki Koshinaka, Masaaki Aonuma, Shin-ichiro Noro, Sadamu Takeda, and Takayoshi Nakamura, *Inorg. Chem.*, **2008**, 47, 5952
- [4] Daisuke Sato, Tomoyuki Akutagawa, Sadamu Takeda, Shin-ichiro Noro, and Takayoshi Nakamura, *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, 363

第4章 (naphthalene-1-aminium)カチオンを利用した結晶の作製

4.1 緒言

我々は、回転障壁を抑えた回転子を利用して、超分子カチオンを形成させ、回転子の flip-flop 運動やジャンプ運動のように分子を回転させることにより強誘電性の発現を試みていました。しかしながら、分子が回転するためにはそれなりの空間が必要となり、それに伴い大きなエネルギーが必要である。そこで、より簡単に結晶内の双極子モーメントを変化させることにより、結晶内で自発分極を示せないかを試みた。そこで、着目したのが分子の大振幅な振り子運動である。振り子運動はコンパクトな空間でも比較的生じやすく、分子回転と比較して小さいエネルギーで発生させることができる。そのため、分子内で回転できない場合でもベンゼン環などの大きな残基が大振幅の振り子運動を示すことが報告されている^[1]。その例に(o-NH₂-Ph-NH₃⁺)(dibenzo[18]crown-6)[Ni(dmit)₂] (o-NH₂-Ph-NH₃⁺ = o-aminoanilinium)がある。この結晶はo-NH₂-Ph部位の回転ポテンシャル計算により回転ポテンシャルが1200 kJ mol⁻¹と大きく、回転運動は不可能である。しかし、面内方向と面外方向に運動の自由度があり、o-NH₂-Ph-NH₃⁺分子の振り子運動が可能であり、この面内方向への振り子運動はディスオーダーとして観測した。しかしながら、o-NH₂-Ph-NH₃⁺の振り子運動で発生する双極子モーメントの変化は分子回転と比べて小さく、誘電応答も相対的に弱くなる。そこで、アリールカチオンをナフタレン環を有するnaphthalene-1-aminium (1NA⁺) に換えることによって、1NA分子が傾くことによる双極子モーメントの変化量を大きくすることができる。そして、1NA分子に置換基を付加したり、ナフタレン環をより大きな双極子モーメントをもつアズレン環に置換したりすることによって、双極子モーメントの大きさを制御することができ、これが強誘電体設計に有用であると考えらる。

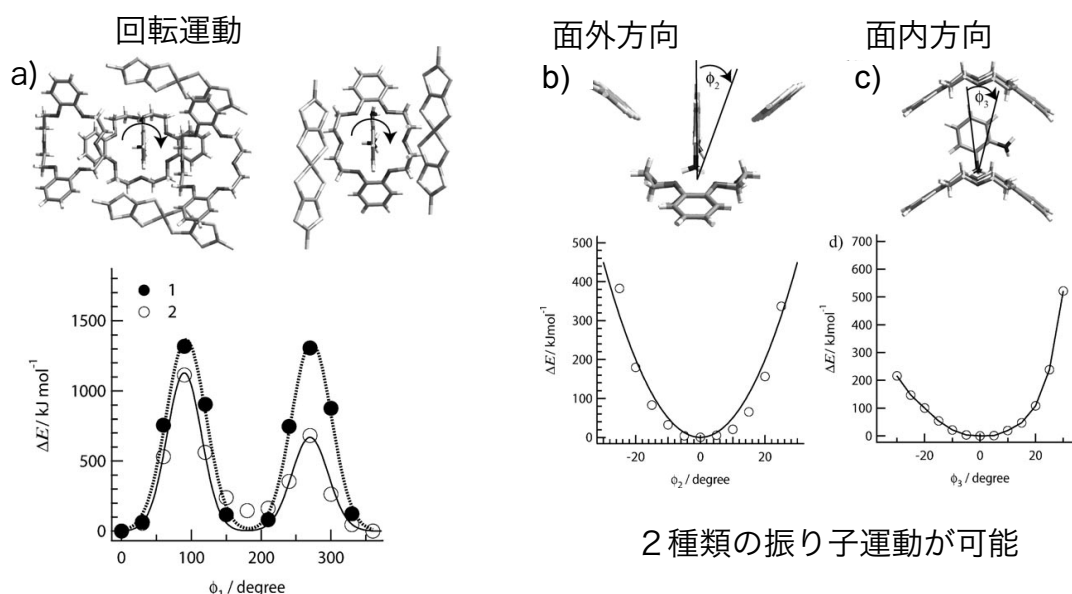


Figure 4-1. $(o\text{-NH}_2\text{-Ph-NH}_3^+)(\text{dibenzo[18]crown-6})[\text{Ni(dmit)}_2]$ の回転ポテンシャル(a)と面外方向(b)と面内方向(c)の振り子運動エネルギーとその模式図

4.2 (1NA)(benzo[18]crown-6)[Ni(dmit)₂]

4.2.1 結晶作製

$(1\text{NA}^+)(\text{benzo[18]crown-6}[\text{Ni(dmit)}_2])^-$ (**4a**)と $(1\text{NA}^+)(\text{benzo[18]crown-6}[\text{Ni(dmit)}_2])^-(\text{CH}_3\text{CN})$ (**4b**)はH型セルを用いた拡散法によりに合成した。 $(1\text{NA}^+)(\text{BF}_4^-)$ (40 mg)とbenzo[18]crown-6 (200 mg)をH型セル片側に、 $(n\text{-Bu}_4\text{N})[\text{Ni(dmit)}_2]$ (20 mg)を反対側に入れて、それぞれをアセトニトリルで溶解した後にアセトニトリルで2週間静置して拡散させた。結晶**4a**と**4b**は同一バッチから同時に得られた。このときの生成比率は結晶**4b**のほうが多かった。そこで、結晶化溶媒としてアセトンを用いると結晶**4a**を選択的に合成することが可能であった。結晶の組成は、TG測定およびX線結晶構造により決定した。

4.2.2 結晶構造

結晶**4a**と**4b**の結晶構造のパラメータをTable 4-1に示す。

Table 4-1. 結晶4aと4bの結晶パラメーター

	4a		4b	
T / K	300	173	300	173
Chemical formula	C ₃₂ H ₃₄ NO ₆ S ₁₀ Ni	C ₃₂ H ₃₄ NO ₆ S ₁₀ Ni	C ₃₄ H ₃₇ N ₂ O ₆ S ₁₀ Ni	C ₃₄ H ₃₇ N ₂ O ₆ S ₁₀ Ni
Formula weight	885.93	885.93	964.92	964.92
Space group	<i>P</i> $\bar{1}$ (#2)	<i>P</i> $\bar{1}$ (#2)	<i>P</i> $\bar{1}$ (#2)	<i>P</i> $\bar{1}$ (#2)
<i>a</i> , Å	10.842(2)	10.745(2)	11.6903(6)	11.6585(6)
<i>b</i> , Å	13.515(2)	13.444(2)	14.0534(9)	14.0403(8)
<i>c</i> , Å	13.602(2)	13.555(2)	14.4668(9)	14.3763(8)
α , deg.	80.438(4)	80.501(4)	102.451(2)	102.150(2)
β , deg.	81.280(5)	81.151(5)	101.371(2)	101.689(2)
γ , deg.	85.776(4)	85.649(4)	108.750(2)	108.336(2)
<i>V</i> , Å ³	1940.3(4)	1905.8(4)	2120.2(2)	2090.1(2)
<i>Z</i>	2	2	2	2
<i>D</i> _{calc.} , g·cm ⁻³	1.557	1.687	1.486	1.548
μ , cm ⁻¹	10.816	11.072	9.939	11.053
Reflections measured	18367	18138	35130	18348
Independent reflections	8762	8636	9601	8509
Reflections used	8762	8636	9601	8509
<i>R</i> ^{a)}	0.0643	0.0599	0.0546	0.0771
<i>R</i> _w (<i>F</i> ²) ^{a)}	0.2035	0.1762	0.1852	0.2046
GOF	1.077	1.054	0.966	1.203

^a*R* = $\sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$, *R*_w = $(\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum wF_o^2)^{1/2}$.

Figure 4-2aに結晶4aの*a*軸投影図と*b*軸投影図を示す。Figure 4-3に示すように1NA分子にディスオーダーが存在した。(1NA)(benzo[18]crown-6)超分子カチオンは*a*+1/2*c*軸上に存在し、ナフタレンの分子平面は*ab*面とある程度平行である。したがって、N原子を中心に面内方向(*b*軸)と面外方向(*c*軸)に振り子運動が可能であり、この方向に電場を印加したときに双極子モーメント変化に伴う大きな誘電応答が期待できる。これらの超分子カチオンと[Ni(dmit)₂]⁻アニオンは*b*軸方向に交互に配列している。(Figure 4-2a)

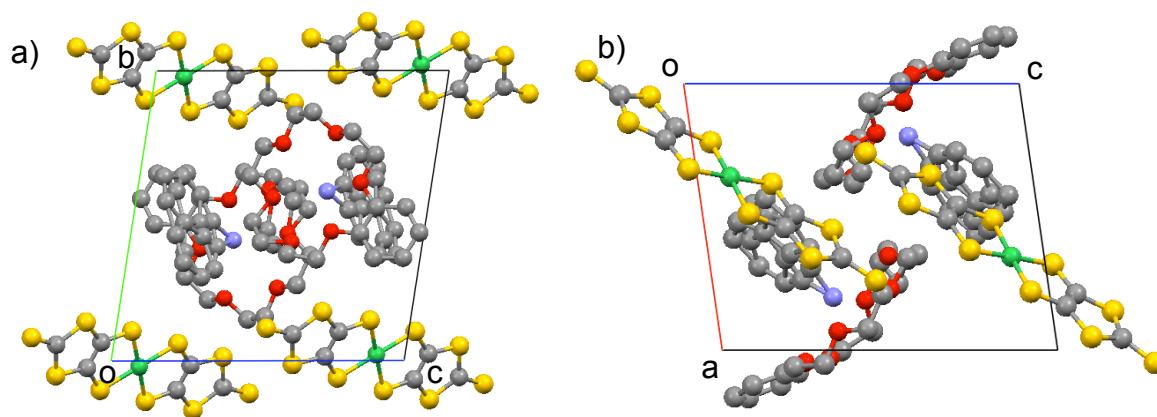


Figure 4-2. 173 Kにおける結晶**4a**のユニットセル、a) *a*軸投影図 b) *b*軸投影図

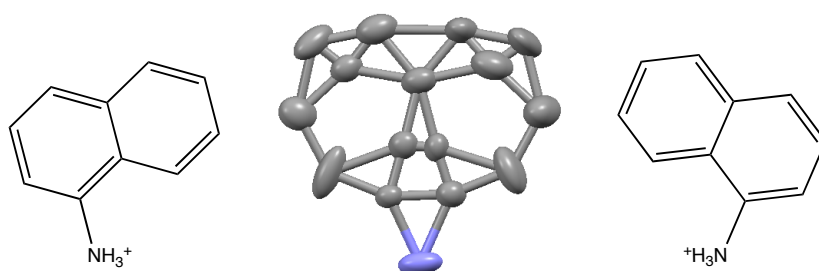


Figure 4-3. 結晶**4a**内の1NA分子のディスオーダー

Figure 4-4に(1NA⁺)(benzo[18]crown-6)超分子カチオンと[Ni(dmit)₂]⁻アニオンの*c*軸投影図を示す。**Figure 4-4a**より(1NA⁺)(benzo[18]crown-6)超分子カチオンは*bc*面上で2次元層を形成していることがわかる。隣り合う超分子カチオンとは反平行に配列しており、*ab*面上に2次元的な層状構造を形成して、互いの双極子モーメントを打ち消し合いながら配列している。1NA分子のナフタレン面には隣の超分子カチオンのbenzo[18]crown-6が近接しており、1NAカチオンは互いに孤立している。[Ni(dmit)₂]⁻はダイマーを形成しながら、*a*軸方向に1次元鎖を形成している。**(Figure 4-4b)** *c*軸方向に近接する[Ni(dmit)₂]⁻鎖との距離は最も近いもので3.250 Åである。一般的な硫黄原子のファンデルワールス半径の和は3.7 Å程度であることから、十分に軌道が重なっていることが考えられ、[Ni(dmit)₂]⁻ダイマーは*ac*面上で2次元層を形成している。

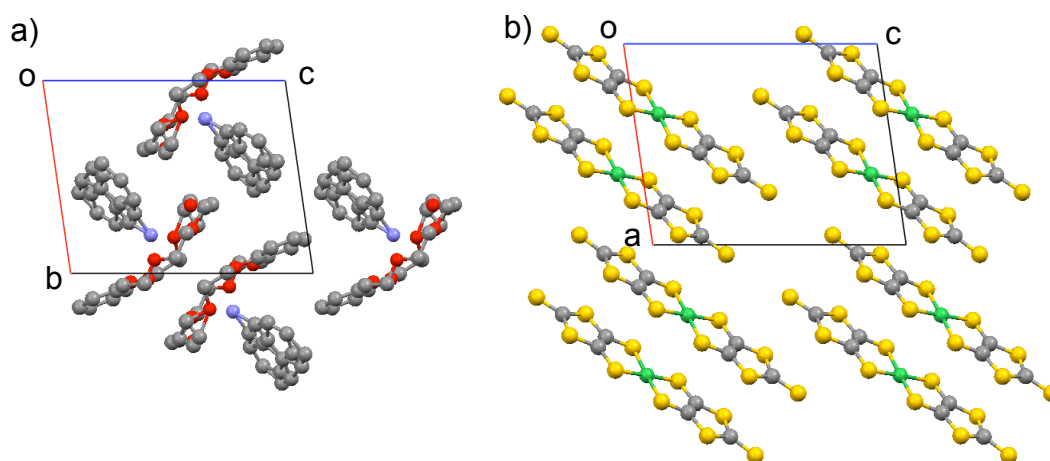


Figure 4-4. 173 Kにおける結晶**4a**の(a) $(1\text{NA}^+)(\text{benzo}[18]\text{crown-6})$ 超分子カチオンと(b) $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ アニオンの*a*軸投影図

結晶**4b**の組成は $(1\text{NA}^+)(\text{benzo}[18]\text{crown-6})[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^- (\text{CH}_3\text{CN})$ であり、結晶溶媒として1分子のアセトニトリルを含んでいる。そして、さらに結晶溶媒として1分子のアセトニトリルを含んでいる。**Figure 4-5**に結晶**4b**の*a*軸と*b*軸投影図を示す。**Figure 4-6**に $(1\text{NA})(\text{benzo}[18]\text{crown-6})$ 超分子カチオンと $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ アニオンの*c*軸投影図を示す。結晶**4b**の1NA分子にディスオーダーは見られずナフタレン環はほぼ*bc*面と平行に存在している。**(Figure 4-6a)** したがって、結晶**4a**では、 $(1\text{NA})(\text{benzo}[18]\text{crown-6})$ 超分子カチオンのナフタレン部位が面内方向への振り子運動したとき、*b*軸方向と*c*軸方向に、面外方向への振り子運動では*a*軸方向に大きな双極子モーメントの変化が期待できる。結晶**4a**では、1NA分子は超分子カチオンのbenzo[18]crown-6分子が隣接しているのに対して、結晶**4b**では1NA分子は超分子カチオンの1NA分子が隣接しており、 π - π 相互作用を介した二量体を形成している。この二量体は*a*軸方向に1次元カラムを形つくっており、結晶**4a**の独立な $(1\text{NA})(\text{benzo}[18]\text{crown-6})$ 超分子カチオンが*ac*面上で2次元層を形成している構造とは大きく異なる

これにより、結晶**4a**は超分子カチオンが独立に*ac*面上で2次元層を形成しているのに対して、結晶**4b**では超分子カチオンが二量体を形成しながら*a*軸方向に1次元カラムを形成していることが分かった。 $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ も*a*軸方向に1次元鎖を形成している。**(Figure 4-6b)** これらの1次元鎖は*b*軸方向に配列しているが、最も近い $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ の硫黄-硫黄原子間の距離は4.673 Åであり、ファンデルワールス半径の和が3.7 Åよりかなり大きいことから、1次元鎖間の相互作用はないと考えられる。これらの超分子カチオンの1次元カラムと $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ の1次元鎖は*c*軸方向に交互に積み重なっている。**(Figure 4-5b)** これら1次元鎖

に取り囲まれる形でアセトニトリルが結晶溶媒として存在する。

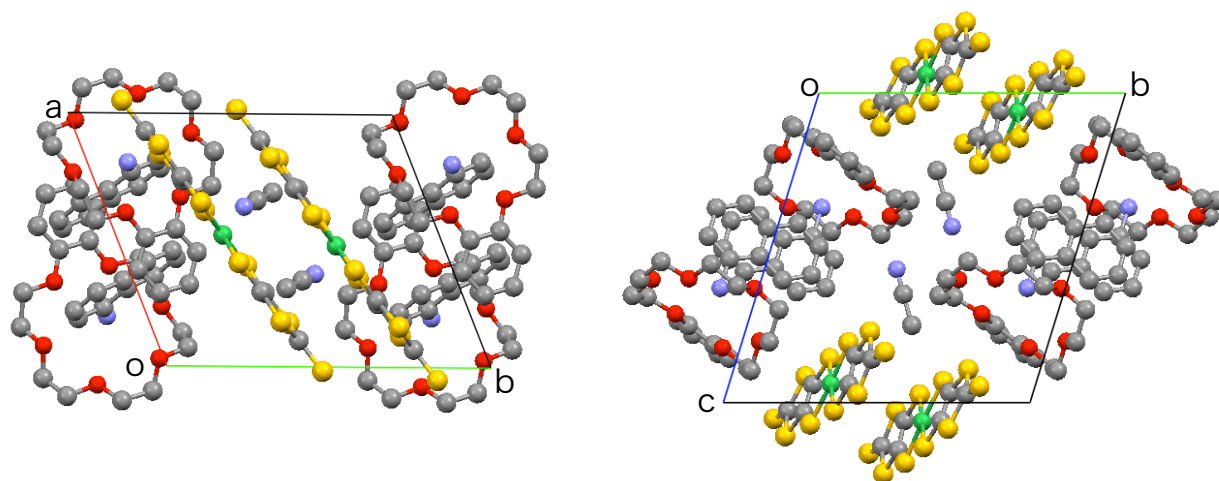


Figure 4-5. 173 Kにおける結晶**4b**のユニットセル、a) *b*軸投影図 b) *a*軸投影図

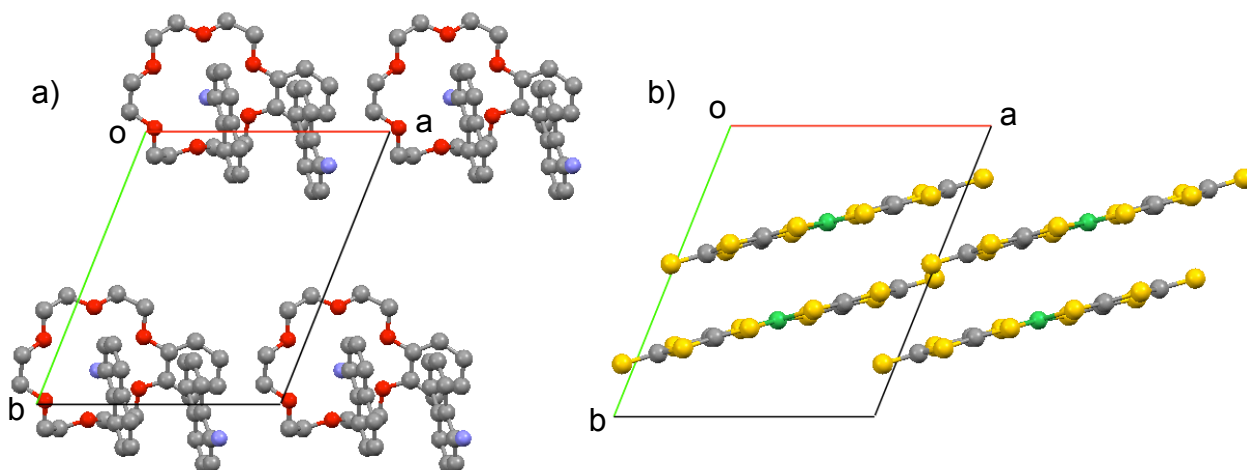


Figure 4-6. 173 Kにおける結晶**4a**の(a) $(1\text{NA}^+)(\text{benzo}[18]\text{crown-6})$ 超分子カチオンと(b) $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ アニオンの*c*軸投影図

4.2.3 $(1\text{NA}^+)(\text{benzo}[18]\text{crown-6})$ 超分子カチオン

結晶**4a**と**4b**のいずれにおいても、1NA分子の -NH_3^+ はC-N軸をクラウン環の酸素面に対してほぼ直立した形で包接されている。このような分子の直立したコンホメーションはflip-flop運動を示すアニリニウムと類似しているが、先に述べたように1NAカチオン分子はその大きな分子平面によりflip-flop運動に基づく分極反転は不可能である。一方、1NA分子はC-N軸の垂直方向に比較的大きな双極子モーメントをもつため、分子の振り子運動による大きな誘電応答が期待できる。

Figure 4-7に173 Kと300 Kにおける結晶**4a**の超分子カチオンを示す。173 Kでのナフタレン環の炭素原子の温度因子は面内および面外方向へと伸びておりこれらの方向での振り子運動を示唆している。炭素原子の平均の温度因子は $\text{Beq}=4.6$ である。300 Kにおいてはこの温度因子は $\text{Beq}=6.9$ となり、より大振幅の振り子運動が起こっていると考えられる。

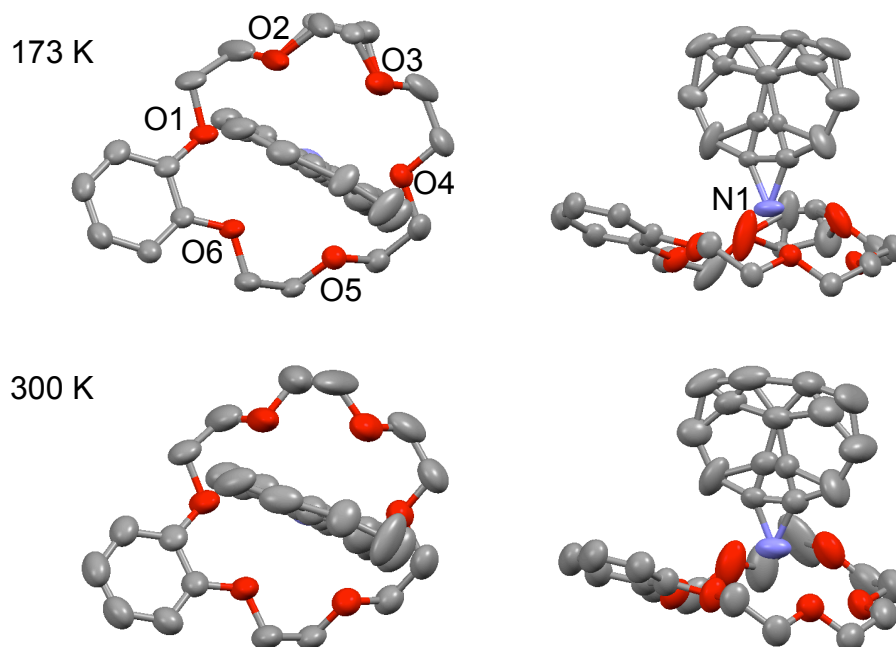


Figure 4-7. 173 Kと300 Kにおける結晶**4a**内の $(1\text{NA}^+)(\text{benzo}[18]\text{crown-6})$ 超分子カチオン

Table 4-2に示すように173 Kにおける $\text{N}\cdots\text{O}$ 原子間の結合距離は2.797–3.120 Åと結合距離の差が大きく窒素原子はO3原子側に寄っており6対の $\text{N-H}^+\cdots\text{O}$ 水素結合が存在しているわけではない。

Table 4-2. 結晶**4a**内の $(1\text{NA}^+)(\text{benzo}[18]\text{crown-6})$ 超分子カチオンの $\text{N}\cdots\text{O}$ 間の結合距離

	T / K	$\text{N}\cdots\text{O1} / \text{\AA}$	$\text{N}\cdots\text{O2} / \text{\AA}$	$\text{N}\cdots\text{O3} / \text{\AA}$	$\text{N}\cdots\text{O4} / \text{\AA}$	$\text{N}\cdots\text{O5} / \text{\AA}$	$\text{N}\cdots\text{O6} / \text{\AA}$
4a	173	3.120	2.877	2.797	2.956	2.930	2.848
	300	3.125	2.902	2.807	2.968	2.945	2.861

結晶**4a**の中で1NAはディスオーダーを示しているが、このディスオーダーはナフタレン環の 180° 回転によっても可能であるために静的なものを証明するために回転ポテンシャル計算を行った。計算に用いた分子は $(1\text{NA})(\text{benzo}[18]\text{crown-6})_3[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$ であり、基底関

数はRHF/6-31(d)である。173 KにおけるX線構造解析で得られた分子座標を 0° (**Figure 4-8a**)と定義した。このとき、**Figure 4-3**示した様な1NA分子のディスオーダーから、片方のナフタレン環を抜き出して、水素原子を付加したものを使用している。(**Figure 4-9**) このとき**Figure 4-9**に示した様なC1原子とN1を結んだ直線を回転軸としてナフタレン環を 30° ずつ回転させて、1NAカチオンと隣接している分子からなる*ab initio*計算によって得られたエネルギー差(ΔE)を回転角 ϕ_1 に対してプロットした。(**Figure 4-8b**)

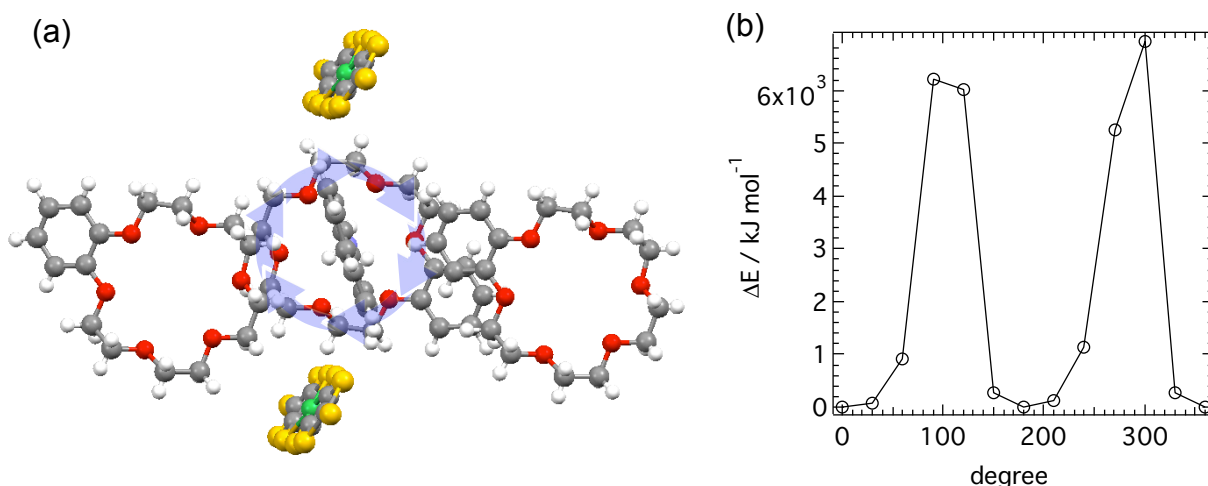


Figure 4-8. a) 結晶**4a**内の1NA分子の回転ポテンシャル計算の基準に用いた分子モデル構造、b) 結晶**4a**の回転ポテンシャル計算

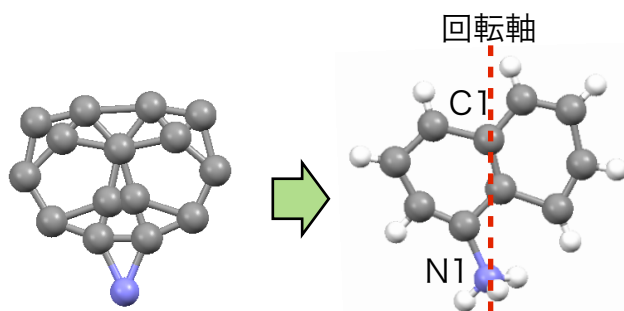


Figure 4-9 回転ポテンシャルに用いた1NA分子とその回転軸の模式図

その結果、結晶**4a**は最大で 6000 kJ mol^{-1} の回転障壁を有し、 $\phi_1 = 0^\circ, 180^\circ$ のときに最安定状態を示す、双極小ポテンシャルであることが分かる。1NA分子は平面分子であるため、双極小ポテンシャルをとることは妥当といえる。ただし、回転障壁が 6000 kJ mol^{-1} と見積もられるためflip-flop運動をすることは不可能である。したがって、このディスオーダーは静的なディスオーダーであると結論できる。

次に173 Kと300 Kにおいて1NA分子内の炭素原子の異方性温度因子が面外方向と面内方

向に広がっていることが確認されたので、1NA分子の振り子運動について検討した。この場合も173 KにおけるX線構造解析で得られた分子座標を 0° (**Figure 4-10a, 4-11a**)と定義して、回転ポテンシャル計算と同様に1NA分子のディスオーダーから、片方のナフタレン環を抜き出して、水素原子を付加したものを使用している。この1NA分子内の窒素原子を中心として、ナフタレン環の面外方向と面内方向に $\pm 5^\circ$ ずつ傾けて計算した。計算に用いた分子は面外方向については(1NA)(benzo[18]crown-6)₂であり、面内方向については(1NA)[Ni(dmit)₂]₂である。1NAカチオンと隣接している分子からなる*ab initio*計算によって得られたエネルギー差(ΔE)と回転角 ϕ に対してプロットした。 (**Figure 4-10b, 4-11b**)

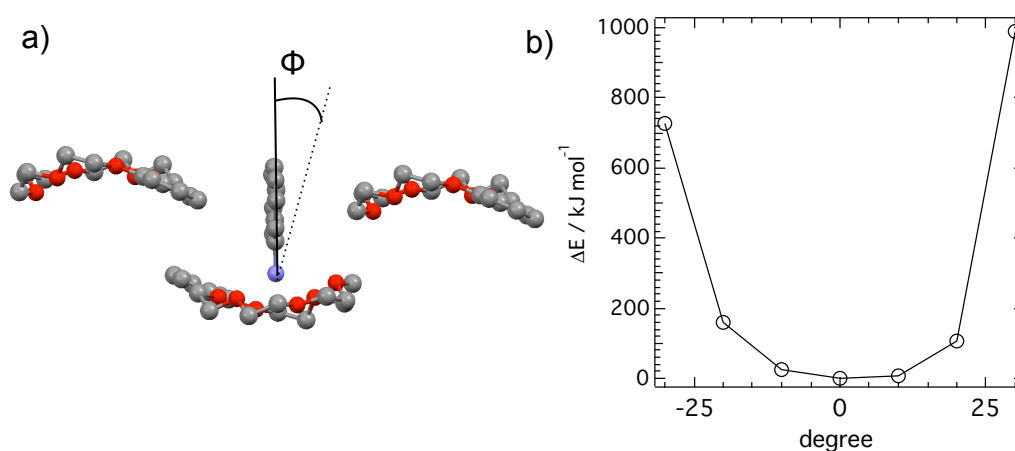


Figure 4-10. a) 結晶**4a**内の1NA分子の面外方向への振り子ポテンシャル計算の基準に用いた分子モデル構造、b) 結晶**4a**の面外方向への振り子ポテンシャル計算

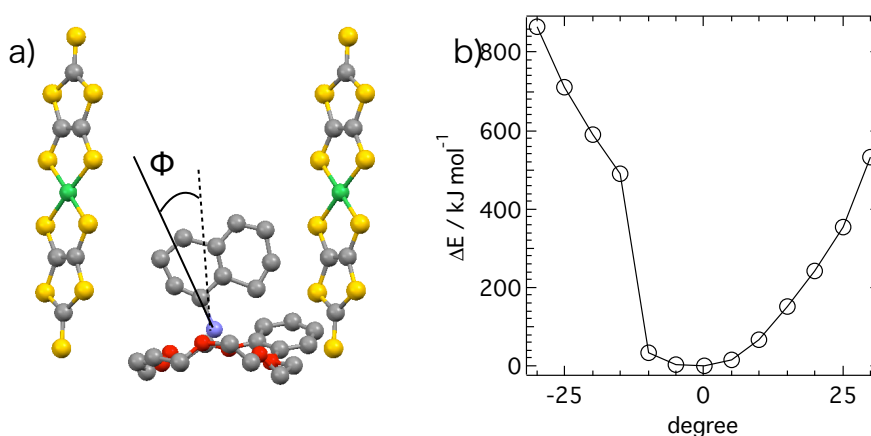


Figure 4-11. a) 結晶**4a**内の1NA分子の面内方向への振り子運動ポテンシャル計算の基準に用いた分子モデル構造、b) 結晶**4a**の面内方向への振り子運動ポテンシャル計算

1NA分の面外方向と面内方向への振り子運動では、いずれも単極小ポテンシャルを示し、0°で最安定状態を示していることが分かった。(Figure 4-10b, 4-11b) 20°以下でのポテンシャル変化は(*m*-fluoroanilinium)(dibenzo[18]crown-6)[Ni(dmit)₂]におけるアリール基のflip-flop運動で求められた250 kJ mol⁻¹の回転障壁と比較して小さく、1NA分子は面内方向と面外方向に対してある程度の運動の自由度があり、1NA分子の振り子運動が可能であることが示唆される。

Figure 4-12に173 Kと300 Kにおける結晶**4b**の超分子カチオンを示す。benzo[18]crown-6の酸素原子によって包接された結晶**4b**内の1NA分子もクラウン環内の酸素面に対してほぼ直立したコンホメーションを取っている。結晶**4b**の超分子カチオンが結晶**4a**と大きく異なっている点は、1NA分子にディスオーダーはみられず、かつ隣接した1NA分子とのπ-π相互作用により二量体を形成していることである。二量体内の分子間の炭素-炭素の距離が最短で3.422 Åであり、炭素原子間のファンデルワールス半径の和である3.1 Åと比較してやや長い。ナフタレン環の重なり方から考慮して、十分にナフタレン環上の炭素のp軌道に起因する。そして、これらの1NA分子は二量体を形成して、それぞれのbenzo[18]crown-6分子によって包接されている。(Figure 4-13)

173 Kでのナフタレン環上の炭素原子の異方性温度因子は結晶**4a**と比較して小さく、面内方向および面外方向への振り子運動の振幅は小さいことが予想される。炭素原子の平均の温度因子はBeq=3.5である。300 Kでは異方性温度因子 (Beq=5.2) は結晶**4a**よりも小さく、これはa軸方向に隣接する1NA分子との二量体形成に起因すると考えられる。

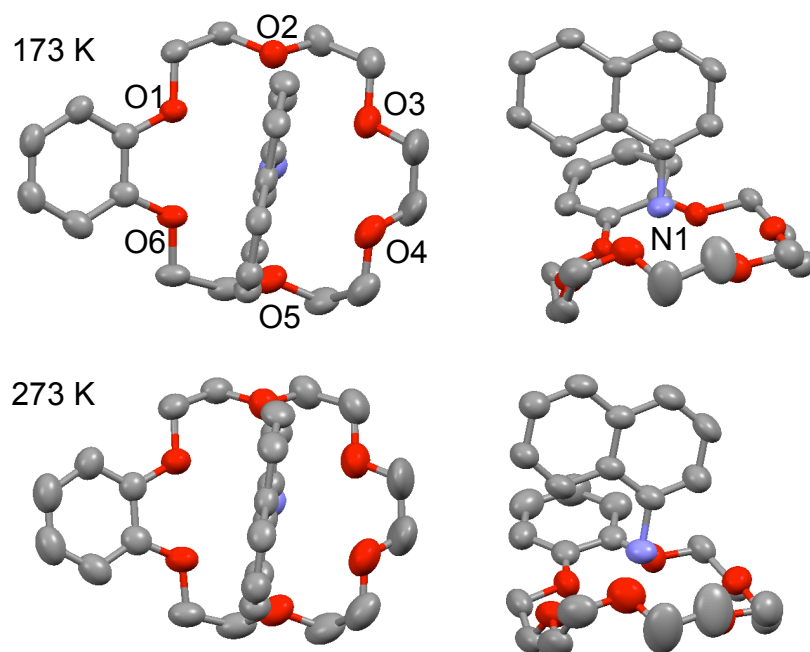


Figure 4-13. 173 Kと300 Kにおける結晶**4b**内の(1NA⁺)(benzo[18]crown-6)超分子カチオン

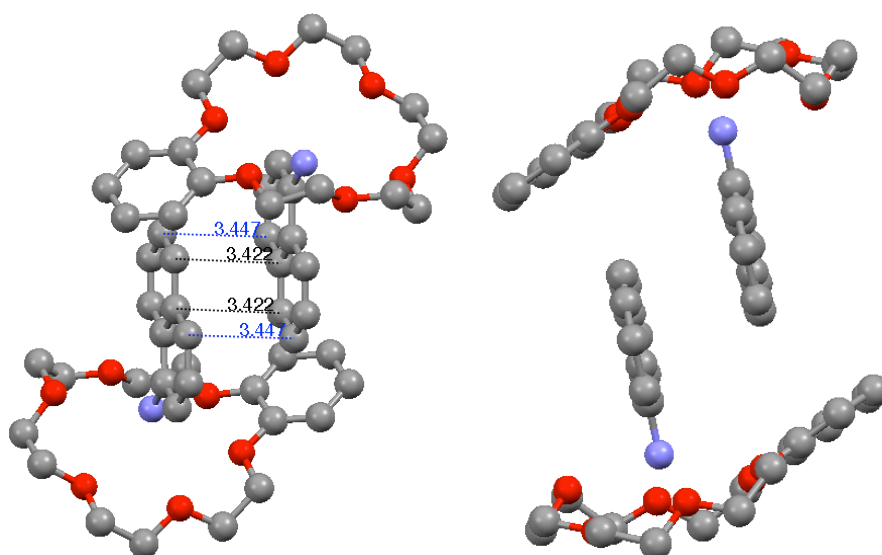


Figure 4-14. 結晶**4b**内の超分子カチオンの二量体形成

Table 4-3. 結晶**4b**内の(1NA⁺)(benzo[18]crown-6)超分子カチオンのN...O間の結合距離

	T / K	N...O1 / Å	N...O2 / Å	N...O3 / Å	N...O4 / Å	N...O5 / Å	N...O6 / Å
4b	173	2.925	3.007	2.950	2.839	2.983	2.976
	300	2.924	3.006	2.937	2.845	2.977	2.975

Table 4-3に示したようにN...O原子間の結合距離は2.839–3.007 Åであり、6対のN-H⁺...O水素結合が形成していることがわかる。結晶**4b**では1NA分子は隣接する1NA分子と二量体を形成して、ディスオーダーを示さないことから、ナフタレン環の面外方向と面内方向への振り子運動についてのみ、ポテンシャル計算を行った。

173 KにおけるX線構造解析で得られた分子座標を0°(Figure 4-15a, 4-16a)と定義して1NA分子内の窒素原子を中心として、ナフタレン環の面外方向と面内方向に±5°ずつ傾けて1NAカチオンと隣接している分子からなる*ab initio*計算によって得られたポテンシャル変化(ΔE)を回転角 ϕ_1 に対してプロットして回転ポテンシャルを算出した。(Figure 4-15b, 4-16b) このとき計算に用いた分子は面外方向については(1NA)₂(benzo[18]crown-6)₂であり、面内方向については(1NA)[Ni(dmit)₂](CH₃CN)である。

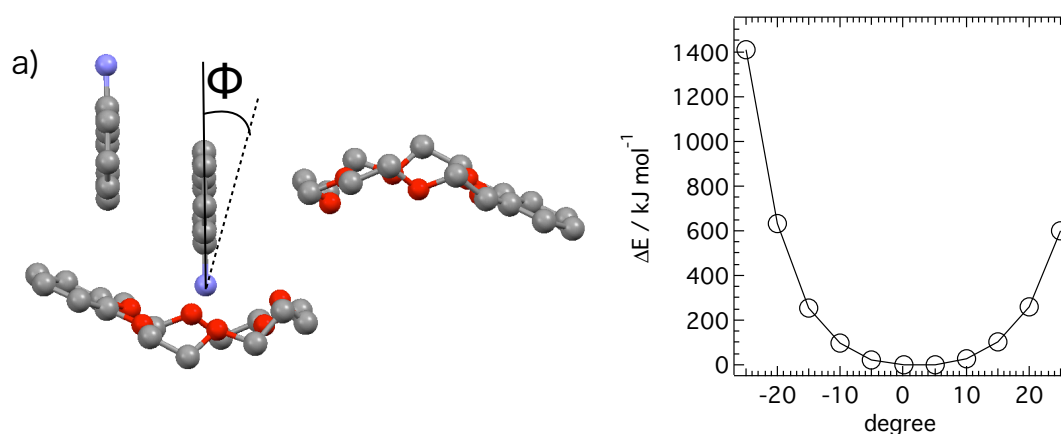


Figure 4-15. a) 結晶**4b**内の1NA分子の面外方向への振り子運動ポテンシャル計算の基準に用いた分子モデル構造、b) 結晶**4b**の面外方向への振り子運動ポテンシャル計算

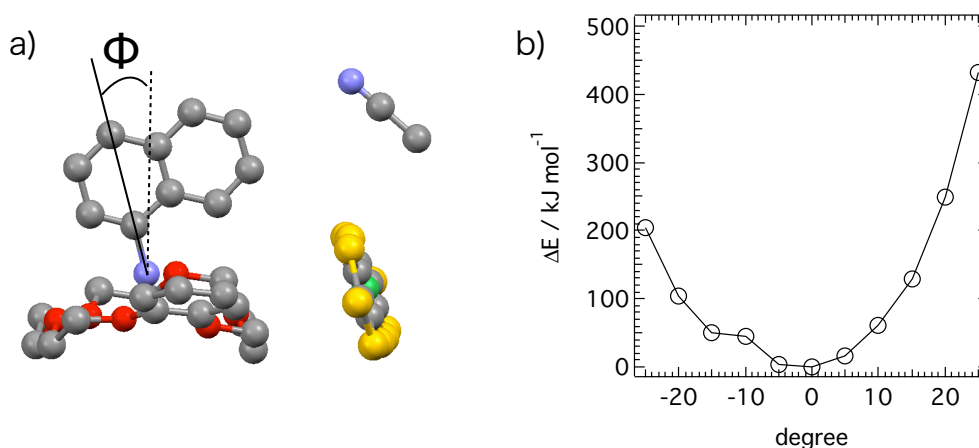


Figure 4-16. a) 結晶**4b**内の1NA分子の面内方向への振り子運動ポテンシャル計算の基準に用いた分子モデル構造、b) 結晶**4b**の面内方向への振り子運動ポテンシャル計算

1NA分子の面外方向および面内方向への振り子運動では、いずれも単極小ポテンシャルを示し、0°で最安定状態を示していることが分かった。(Figure 4-15b, 4-16b) 20°以下の領域ではポテンシャル変化は比較的低く、結晶**4a**と同様に1NA分子は面内方向と面外方向に対して運動の自由度があり、1NA分子の振り子運動が可能であると示唆される。ただし、面内方向での振り子運動において、隣接する1NAとの相互作用は考慮していない。また、面外運動について隣接する1NAも振り子運動をする場合、共振などの興味深い現象も考えられるが、それらについても計算では考慮していない。

4.2.4 誘電率測定

結晶**4a**, **4b**の誘電率 ϵ_1 の温度依存性と周波数依存性を測定した。結晶**4a**および**4b**についてa-, b-, c軸に電場を印加して周波数1, 10, 100, 1000 kHzで測定した。 ϵ_1 の温度依存性をFigure 4-17, 4-18にそれぞれ示す。

Figure 4-17より、結晶**4a**のc軸方向に電場を印加した場合、150 K付近から立ち上がる大きな誘電応答が得られ、この応答は低周波数でより大きかった。従って、分子運動に起源があると考えられる。ナフタレン部位の面外方向への振り子運動がc軸方向と一致しているため、この誘電応答は1NA分子の面外運動にもどつくと結論つけた。また、a, b, cのいずれの軸方向においても200-250 K付近に肩の様な誘電率の変化が見られた。この起源については未だ分かっていない。なお、面内運動による双極子モーメントの変化に対応するaとb軸方向については、応答が小さかったので、この方向への運動は限定的であると考えている。

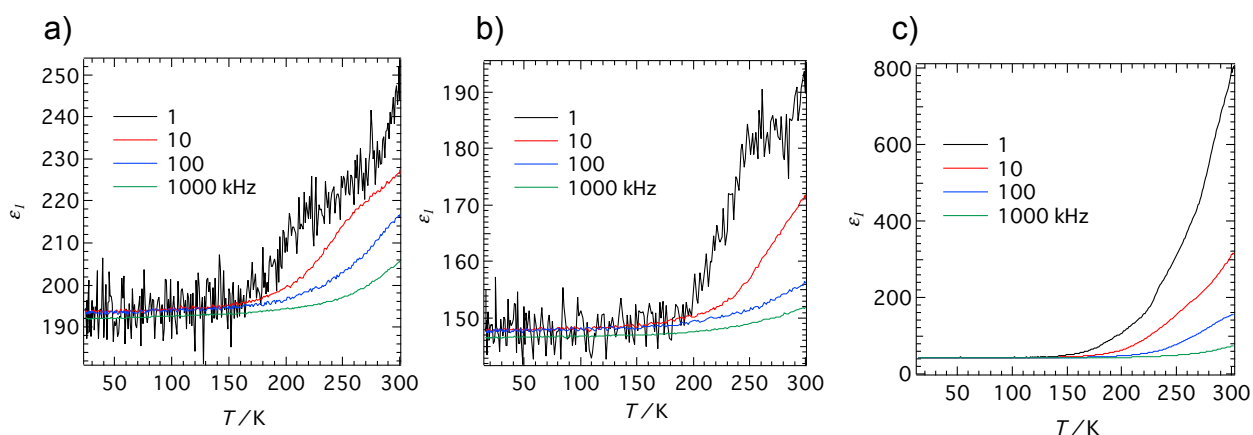


Figure 4-17. 結晶**4a**における誘電率の温度依存性および周波数依存性 a) a軸、b) b軸、c) c軸方向からの誘電率測定

結晶**4b**においては、いずれの軸方向への電場印可に対しても温度依存性と周波数依存性を有する誘電応答が得られた。(Figure 4-17) 低周波数での応答が大きいことから分子運動に起源があると考えられる。1NA分子が振り子運動を示すと仮定したとき、b軸方向とc軸方向が面内方向に、a軸方向が面外方向の応答にそれぞれ対応している。面内方向と面外方向の振り子運動のいずれも起こしていることが示唆される。a軸方向とc軸方向に100 K付近より肩の様な応答が得られた。これは1NA分子に起因するものではなく、アセトニトリル分子に基づく可能性があるが、CD₃CNを結晶溶媒として含む結晶の測定など、さ

らなる検討が必要である。

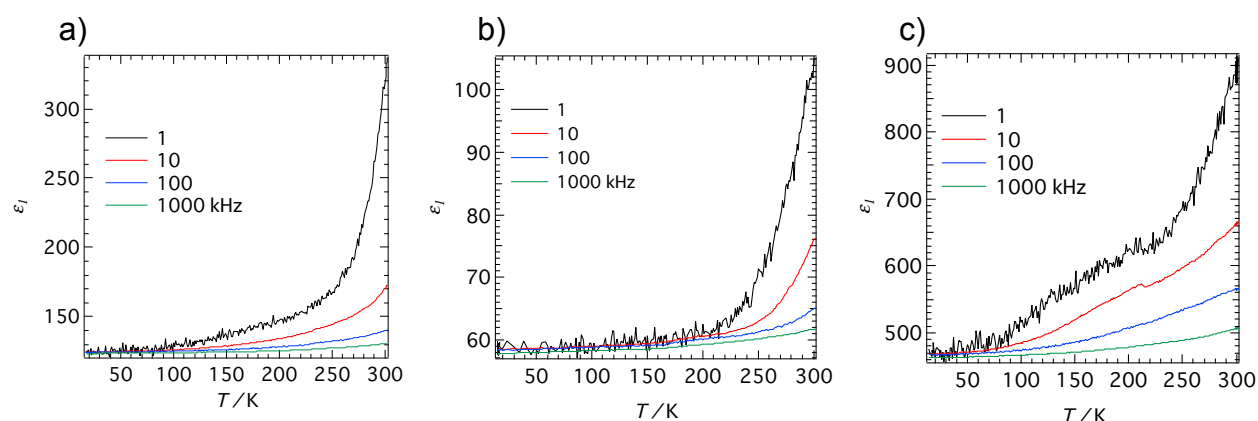


Figure 4-18. 結晶**4b**における誘電率の温度依存性および周波数依存性 a) *a*軸、b) *b*軸、c) *c*軸方向からの誘電率測定

4.2.5 アニオン配列と磁気特性

結晶**4a**および**4b**の磁氣的性質を調べるために磁化率の温度依存性を測定するとともに結晶内の $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ 分子間相互作用を拡張ヒュッケル法によるトランスファー積分 (t) より見積もった。トランスファー積分の計算結果を**Figure 4-196**と**Table 4-4**に示した。

Figure 4-19aは結晶**4a**内の $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ 配列の*b*軸投影図を示している。 $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ は*a*軸方向に二量体を形成しており、それらがさらに*a*軸方向に一次元鎖を形成している。*c*軸方向にも若干ながら重なりを示しているが、*a*軸方向の重なりと比較すると無視できる。

Figure 4-19bに結晶**4b**内の $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ 配列の*c*軸投影図を示した。結晶**4b**においても $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ は*b*軸方向に二量体を形成しており、それらが*a*軸方向に弱い相互作用を介して一次元鎖を形成していることがわかる。

Figure 4-20に結晶**4a**と**4b**の磁化率の温度依存性を示す。いずれも強い反強磁性的な相互作用を示していることが分かった。磁化率の温度依存性は不純物のCurie成分を含んだsinglet-tripletモデルで再現することができ、フィッティングで求められたCurie定数および磁気交換相互作用は結晶**4a**では $C=0.482 \text{ emu K mol}^{-1}$ 、 $J_1/k_B = -373 \text{ K}$ であり、結晶**4b**では $C=0.490 \text{ emu K mol}^{-1}$ 、 $J_1/k_B = -375 \text{ K}$ であった。これらの磁気挙動は結晶で $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ が二量体を形成していることと一致する。

磁化率測定に用いたサンプルはすべて一つずつX線構造解析によって照合した後のものを用いている。

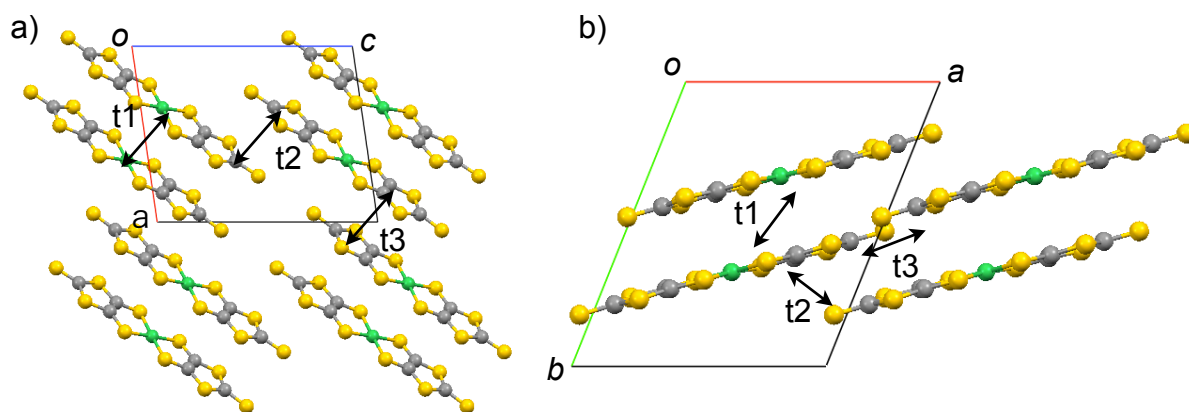


Figure 4-19. a) 結晶**4a**のアニオン配列の**b**軸投影図と b) 結晶**4b**のアニオン配列の**c**軸投影図および、それぞれの結晶のトランスファー積分。

Table 4-4. 結晶**4a**と**4b**のトランスファー積分。

	4a		4b	
T / K	173	300	173	300
t_1 / meV	155.9	136.0	52.0	-48.3
t_2 / meV	2.46	2.88	-4.73	-1.93
t_3 / meV	-51.8	-32.8	2.92	2.49

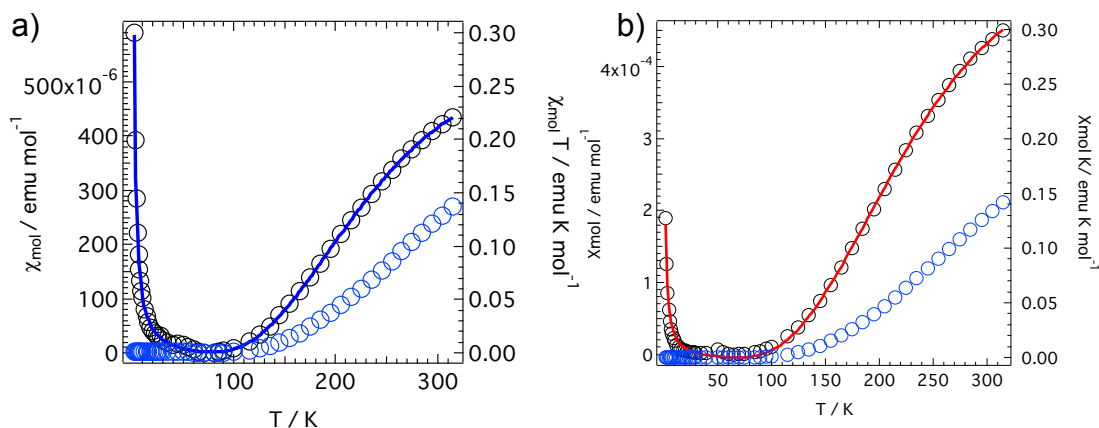


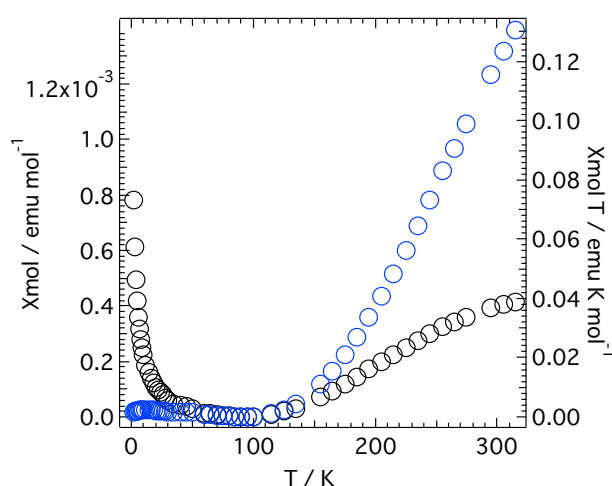
Figure 4-20. a) 結晶**4a**およびb) **4b**の磁化率の温度依存性

$$\chi_{mol} = \frac{4C}{T \{3 + \exp(-2J_1 / k_B T)\}} + \frac{C_{imp}}{T} \quad (4.1)$$

Table 4-4. 結晶**4a**と**4b**の磁化率のフィッティングパラメーター

	4a	4b
$C / \text{emu K mol}^{-1}$	0.482	0.492
$ J_1 / k_B / \text{K}$	-373	-375
$C_{\text{imp}} / \text{emu K mol}^{-1}$	0.0012	0.00086

ここで、結晶構造が大きく異なっているにも関わらず、磁気特性がほぼ同じであるのかについて考察した。ここで考えられるが、測定中に結晶**4b**内のアセトニトリルが脱離して結晶構造が結晶**4a**のそれと同じになってしまうことである。そこで、まず結晶**4b**内のアセトニトリルの熱重量測定 (TG) よりアセトニトリルの脱離温度を求めた。その結果、63°Cからアセトニトリルが脱離しはじまることが分かった。そこで100°Cで2時間真空乾燥した後のサンプルを結晶**4'**とする。結晶**4'**は結晶は壊れて粉末になったことから、結晶構造を測定することができなかった。この結晶を用いて磁化率の温度依存性を測定した結果を**Figure 4-21**に示す。その結果、結晶**4a**と**4b**と同じ様な磁気挙動が示した。不純物のCurie成分を含んだsinglet-tripletモデルで再現することができ、フィッティングによるCurie定数は $C=0.510 \text{ emu K mol}^{-1}$ 、磁気交換相互作用 $J_1 / k_B = -384 \text{ K}$ である。以上のことから、結晶**4a**の結晶構造と組成は変化しないため、結晶**4b**は測定中に結晶内のアセトニトリルが脱離し、結晶**4a**の結晶構造へと変化していることが示唆される。

Figure 4-21. 結晶**4'**の磁化率の温度依存性

4.3 (1NA⁺)(dibenzo[18]crown-6)[Ni(dmit)₂]

4.3.1 結晶作製

(1NA⁺)(dibenzo[18]crown-6)[Ni(dmit)₂]⁻ (**5**) はH型セルを用いた拡散法によりに得た。(1NA⁺)(BF₄) (60 mg)とdibenzo[18]crown-6(120 mg)をH型セルの片方に入れて、(n-Bu₄N)[Ni(dmit)₂] (20 mg) をもう片方に入れて、アセトニトリルで完全に溶解させた後、ゆっくりとアセトニトリルで拡散させた。室温にて、2日間静置した後、結晶**5**を得た。結晶の組成は、X線結晶構造により決定した。

4.3.2 結晶構造

結晶**5**の結晶構造のパラメータをTable 4-6に示す。

Table 4-6. 結晶**5**の結晶学パラメーター

T / K	5	
	300	173
Chemical formula	C ₃₂ H ₃₄ N ₁ O ₆ S ₁₀ Ni	C ₃₂ H ₃₄ N ₁ O ₆ S ₁₀ Ni
Formula weight	907.92	907.92
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>m</i>	<i>P</i> 2 ₁
<i>a</i> , Å	8.8467(7)	8.7781(4)
<i>b</i> , Å	19.814(2)	19.6622(9)
<i>c</i> , Å	12.0565(8)	11.9531(5)
α , deg.	90.0	90.0
β , deg.	101.575(2)	101.218(2)
γ , deg.	90.0	90.0
<i>V</i> , Å ³	2070.3(3)	2023.7(2)
<i>Z</i>	2	2
D _{calc.} , g·cm ⁻³	1.456	1.490
μ , cm ⁻¹	10.209	10.411
Reflections measured	20432	19639
Independent reflections	4853	9114
Reflections used	4853	9114
<i>R</i> ^{a)}	0.0588	0.0429
<i>R</i> _w (<i>F</i> ²) ^{a)}	0.2161	0.1159
GOF	1.029	1.088

$$^a R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|, R_w = (\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w F_o^2)^{1/2}.$$

Figure 4-22aに(1NA⁺)(dibenzo[18]crown-6)[Ni(dmit)₂]⁻ (**5**)の173 Kにおける*a*軸と*c*軸投影図を示す。結晶学的に独立なユニットは (1NA⁺) 1 分子、(dibenzo[18]crown-6) 1 分子、[Ni

(dmit)₂]⁻ 1 分子である。

Figure 4-22aに示すように結晶**5**の(1NA⁺)(dibenzo[18]crown-6)超分子カチオンは*ac*面上で2次元的な層状構造を形成した。隣り合うカチオン層は反平行に配列していることにより、互いの双極子モーメントを打ち消し合いながら配列している。(Figure 4-22b)

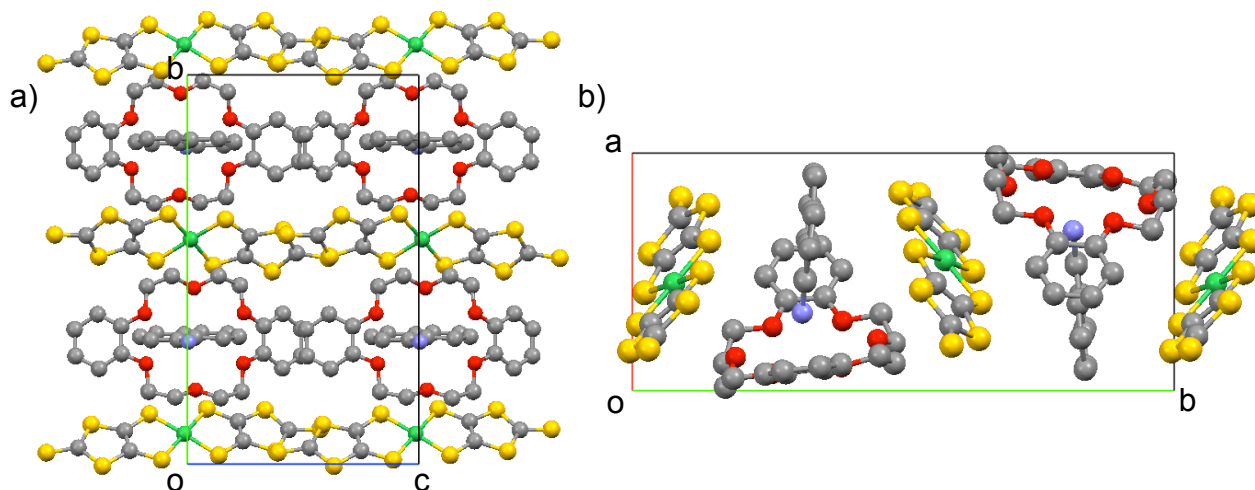


Figure 4-22. 173 Kにおける結晶**5**のユニットセル、a) *a*軸投影図 b) *c*軸投影図

Figure 4-23に(1NA⁺)(dibenzo[18]crown-6)超分子カチオンおよび[Ni(dmit)₂]⁻アニオンの*b*軸投影図をそれぞれ示す。(1NA⁺)(dibenzo[18]crown-6)超分子カチオンは*a*軸方向に 1NA⁺カチオンとdibenzo[18]crown-6分子が交互に積み重なったような一次元カラムを形成し、それらが平行に*c*軸方向に存在することによって、*ac*面上で2次元層を形成している。(Figure 4-23a) [Ni(dmit)₂]⁻アニオンはside-by-sideの相互作用を形成しながら、*ac*面上に2次元層を形成している。(Figure 4-24b) (1NA⁺)(dibenzo[18]crown-6)超分子カチオンと[Ni(dmit)₂]⁻アニオンの2次元層は*b*軸方向に交互積層構造を形成している。

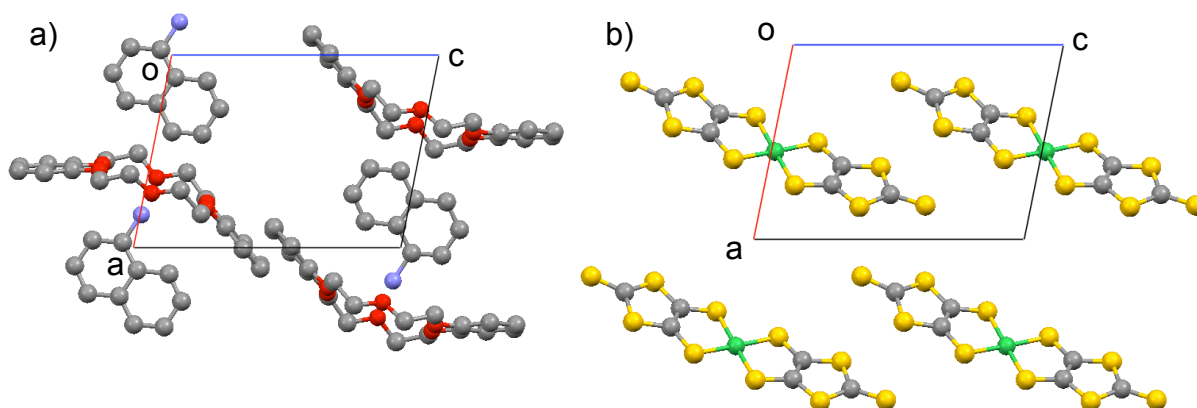


Figure 4-24. 173 Kにおける結晶**5**の(a) (1NA⁺)(dibenzo[18]crown-6)超分子カチオンと(b) [Ni(dmit)₂]⁻アニオンの*b*軸投影図

結晶**5**の空間群は173 Kで $P2_1$ であるのに対して、300 Kでは1NA分子上にミラー面が出現して $P2_1/m$ に変化し相転移が確認された。300 Kでは $(1\text{NA}^+)(\text{dibenzo}[18]\text{crown-6})$ 超分子カチオンの1NA分子はdibenzo[18]crown-6の酸素面に対して、垂直に包接されているのに対して、173 Kにおいては1NA分子が b 軸方向に傾いた状態で包接され、1NA分子上のミラー面が消失して結晶全体の対称性が減少する。

Figures 4-24に300 Kにおける a 軸および c 軸投影図をそれぞれ示す。300 Kにおいても、173 Kと同様に超分子カチオンと $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ アニオンはそれぞれ、 ab 面上で2次元層を形成しており、 c 軸方向に交互積層構造を形成していた。

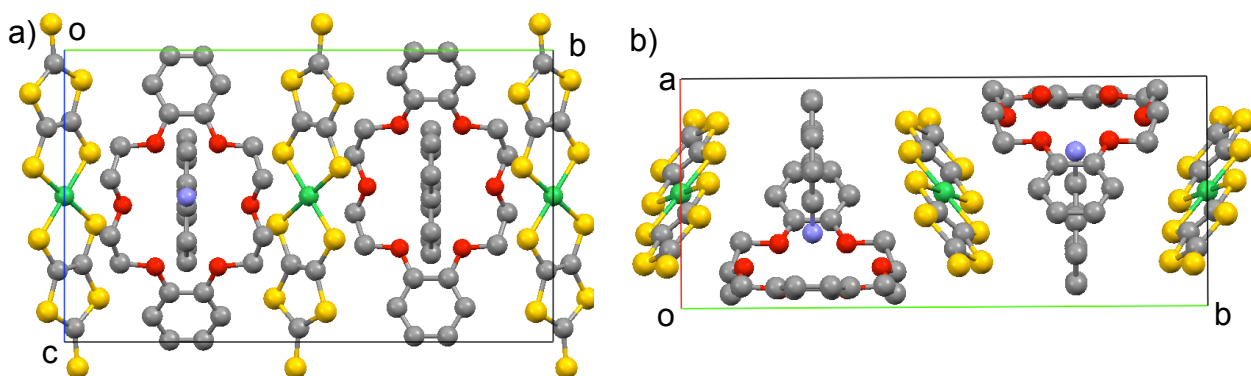


Figure 4-24. 300 Kにおける結晶**5**のユニットセル、a) a 軸投影図 b) c 軸投影図

4.2.3 $(1\text{NA}^+)(\text{dibenzo}[18]\text{crown-6})$ 超分子カチオン

結晶**5**の173 Kと300 Kにおける構造を異方性温度因子を含めて**Figure 4-25**に示す。超分子カチオンは a 軸方向に対して一次元カラムを形成しているので、1NA分子は2つのdibenzo[18]crown-6にサンドイッチされている。

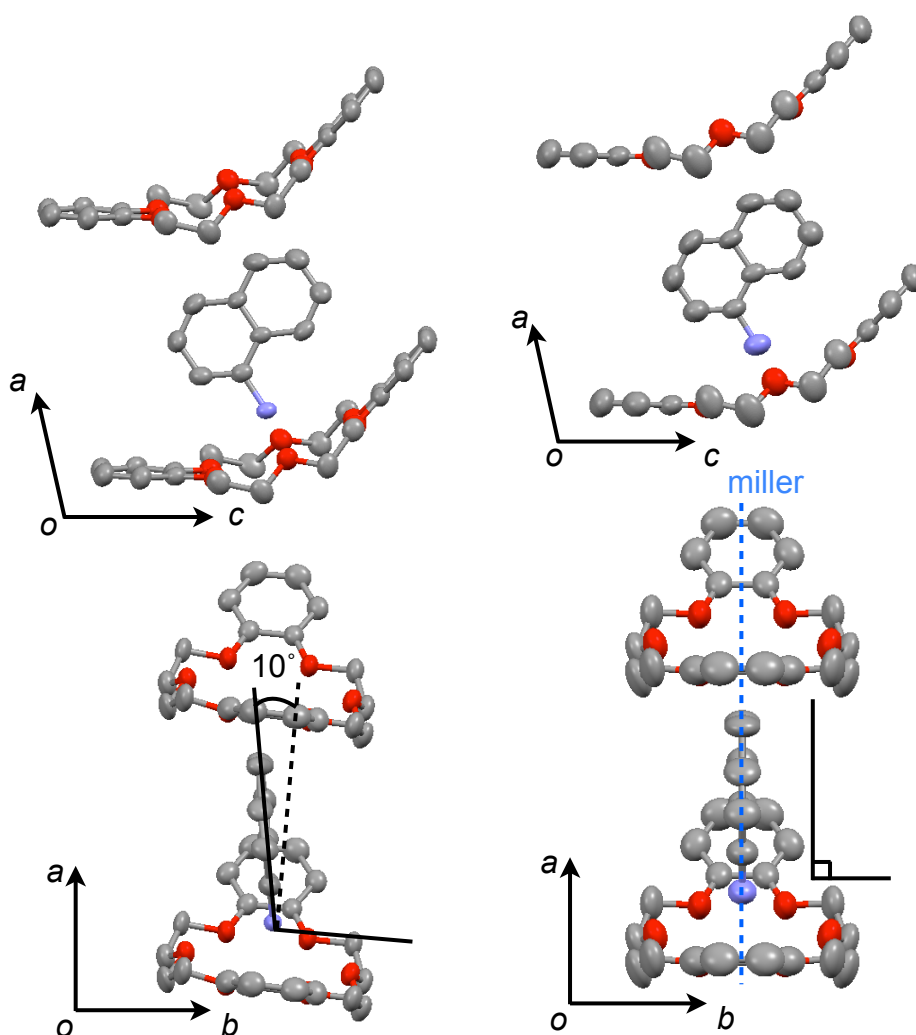


Figure 4-25. 173 Kと300 Kにおける結晶**5**内の(1NA⁺)(dibenzo[18]crown-6)超分子カチオン

結晶内での1NA分子の振り子運動を評価するために、ポテンシャル計算を行った。173 KでのX線構造解析で得られた分子座標を0°と定義した。(Figure 4-26aと4-26b) このとき計算に用いた分子はそれぞれ(1NA⁺)(dibenzo[18]crown-6)₃と(1NA⁺)(dibenzo[18]crown-6)₂[Ni(dmit)₂]₂であり、基底関数はRHF/6-31(d)である。1NA⁺のN原子を中心としてナフタレン部位をそれぞれを面内方向と面外方向に回転させて、1NA⁺と隣接している分子からなる*ab initio*計算によって得られたポテンシャル変化(ΔE)を回転角 ϕ_1 に対してプロットして回転ポテンシャルを算出した。(Figure 4-26c) 計算によりどちらも0°に最安定状態を示す単極小ポテンシャルであることが分かる。 $\pm 20^\circ$ 以下の領域では以前報告した(*m*-fluoroanilinium)(dibenzo[18]crown-6)[Ni(dmit)₂]₂の回転障壁は約250 kJ/molであったことから、いずれの方向にも振り子運動が可能であると考えられる。

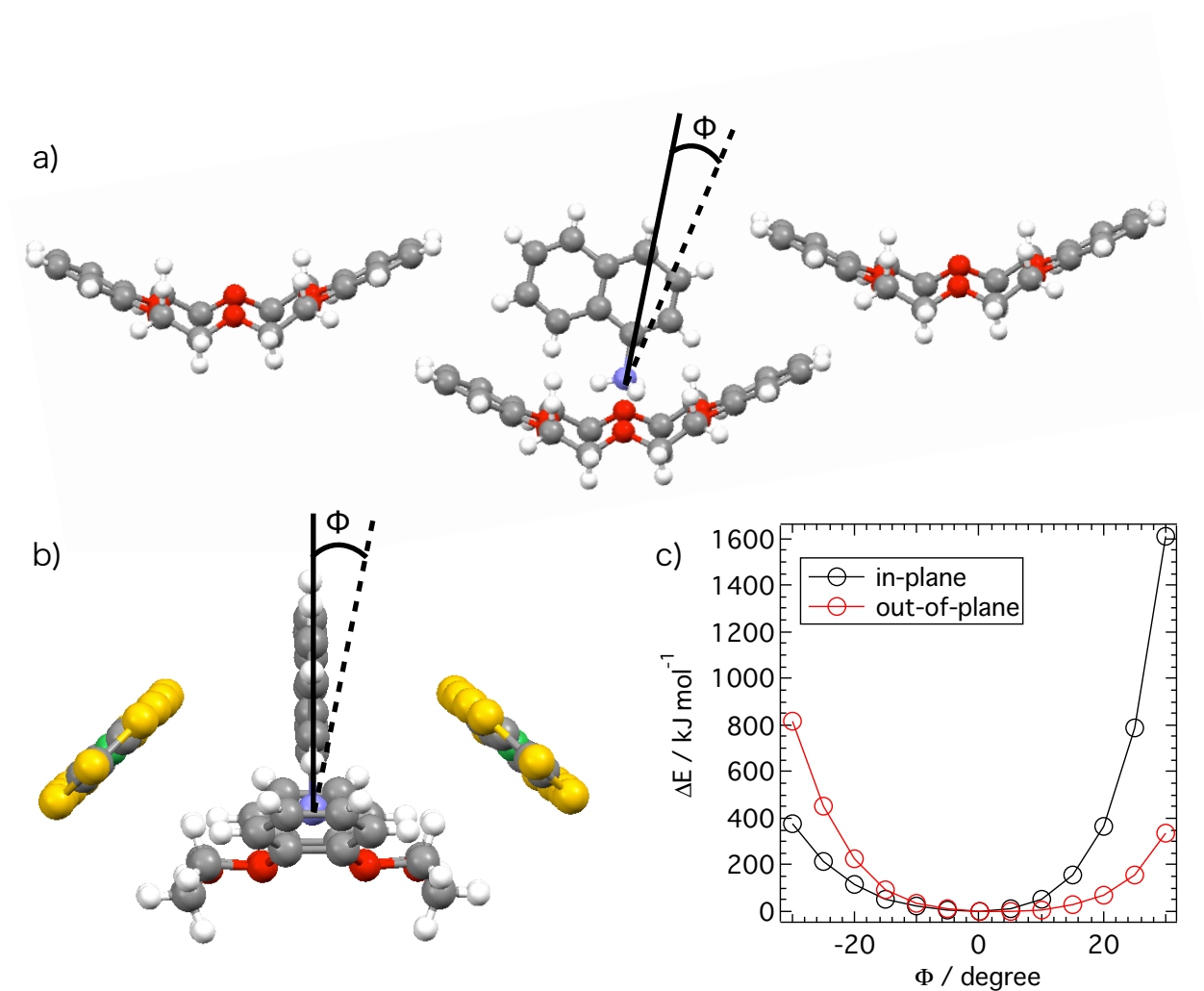


Figure 4-26. 結晶**5**内の1NA分子のa)面内方向へ、b) 面外方向の振り子運動ポテンシャル計算の基準に用いた分子モデル構造、c) 結晶**5**の面内方向および面外方向への振り子運動ポテンシャル計算

4.3.4 誘電率測定

結晶**5**の誘電率 ϵ_1 の温度および周波数依存性を測定した。結晶**5**の*a*-, *b*-, *c*軸に電場を印加したときの各周波数1, 10, 100, 1000 kHzにおける ϵ_1 の温度依存性を**Figure 4-27**に示す。**Figure 4-27**より、結晶**5**のいずれの軸に対しても誘電率の周波数依存性と温度依存性が見られた。特に、*a*軸と*c*軸方向に大きな周波数依存性と温度依存性が確認された。*b*軸方向は1NA分子の面外方向への振り子運動、*a*軸と*c*軸方向は1NA分子の面内方向への振り子運動にそれぞれ対応すると考えられる。

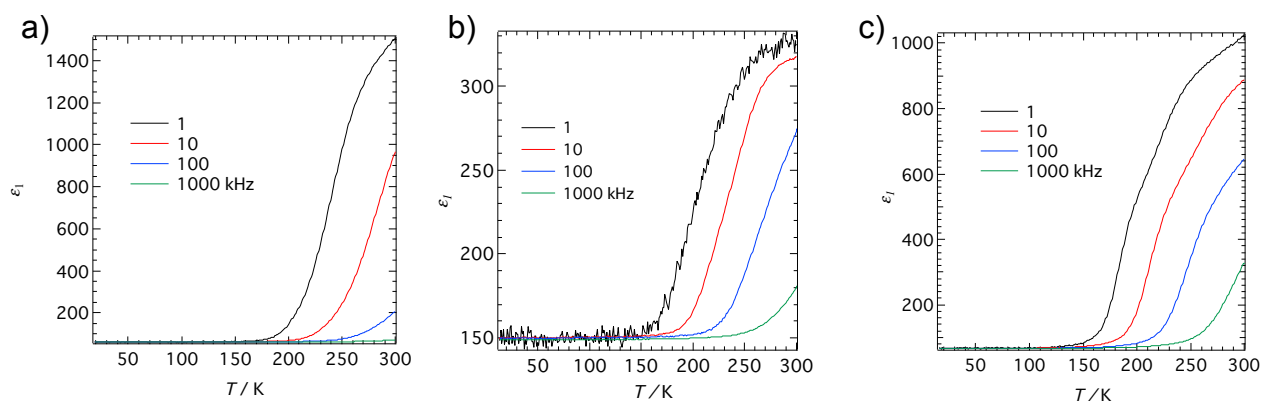


Figure 4-27. 結晶5における誘電率の温度依存性および周波数依存性 a) *a*軸、b) *b*軸、c) *c*軸方向からの誘電率測定

Figure 4-28に結晶5の*a*-, *b*-, *c*軸方向への $\tan\delta$ の温度依存性を示す。いずれの軸方向にも300 K以上に $\tan\delta$ のピークが存在すると考えている。これに加えて、*a*軸と*c*軸方向では周波数により170 Kから300 K付近に $\tan\delta$ のピークが出現した。

常誘電体の場合では、誘電率にピークは観測されず、 $\tan\delta$ にも変化がみられない。強誘電体の場合では、誘電率、 $\tan\delta$ とものピークに周波数依存性は無く、ピークを示す温度は相転移温度と一致する。これらに対して、第1章で述べた様なリラクサー誘電体の場合では、誘電率と $\tan\delta$ はともにブロードなピークを示し、周波数依存性と温度依存性を伴う。結晶5の*a*軸方向と*c*軸方向にみられる300 K以下でのピークは周波数依存性をもつことから、結晶5はリラクサーである可能性が高く、さらに高い温度でもう一つの誘電緩和プロセスを併せ持っていると考えられる。

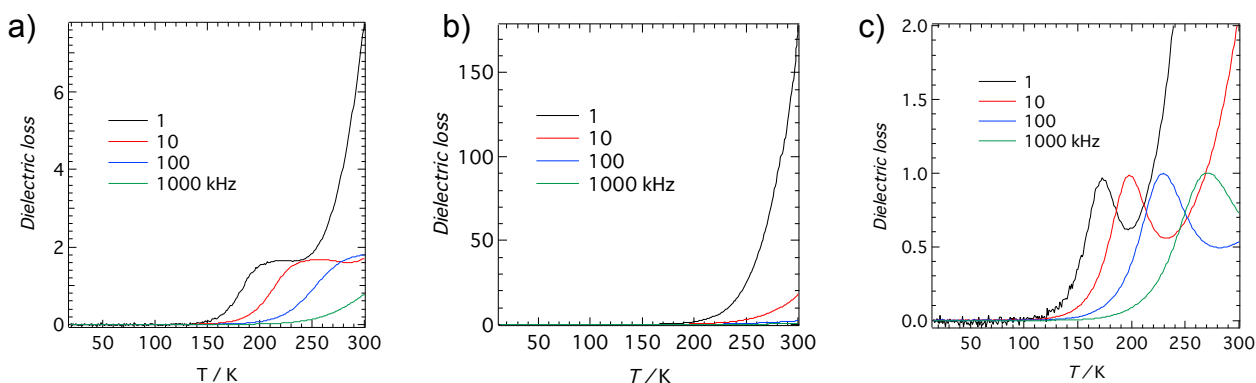


Figure 4-28. 結晶5における $\tan\delta$ の温度依存性および周波数依存性 a) *a*軸、b) *b*軸、c) *c*軸方向からの誘電率測定

この2種類の誘電緩和プロセスについて考察する。*a*軸と*c*軸方向すなわち、1NA分子の面内方向への振り子運動は、低温側では1NA分子が*b*軸方向に傾いており、隣接する分子との反発によりあまり大きく動くことができない。これが低温側のピークに対応していると考えらる。これに対して、相転移することによって1NA分子が直立すると、1NA分子が隣接するNi(dmit)₂とも距離が大きくなり、その結果1NA分子の自由度が増す。高温側の大きな応答は、この面内運動に起因するといまのところ考えている。これに対して、1NA分子の面外方向への振り子運動は、この相転移前後において大きな変化が無いと予想される。高温部の応答はこの運動に基づく可能性があるが、更なる検討が必要である。

リラクサー誘電体はよくVogel-Fulcher式 式(4.2) をもちいて評価されている。第1章にも示したように本来Vogel-Fulcher式は結晶のガラス転移を評価するのに用いられるが、リラクサー誘電体の緩和現象と良く似た挙動を示すことからよく当てはまる。そこで、*c*軸方向の誘電緩和挙動について評価した。式(4.2)を用いて、活性化エネルギー (E_a) と $\ln v_0$ (緩和周波数) と T_f (凍結温度) をそれぞれフィッティングすることができる。 $\tan\delta$ の周波数依存性と温度依存性を示す。(Figure 3-25a) この図から、緩和周波数(v_m)と緩和温度(T_m) を求めて、 $\ln v_m$ vs T プロットすると式(4.2)より、活性化エネルギー0.225 eV, v_0 が33.2 MHz, T_f が21.7 Kと見積もることができた。これを、従来のリラクサー誘電体と比較するとPMN (0.079 eV)^[3], PMN-PT (0.033 eV)^[4], 2/3BFO-1/3BTO (0.12 eV)^[5]と比較して大きいことがわかった。しかしながら、結晶5は超分子カチオンを利用した分子性結晶においてリラクサー的な緩和を示したという報告としては初めてである。

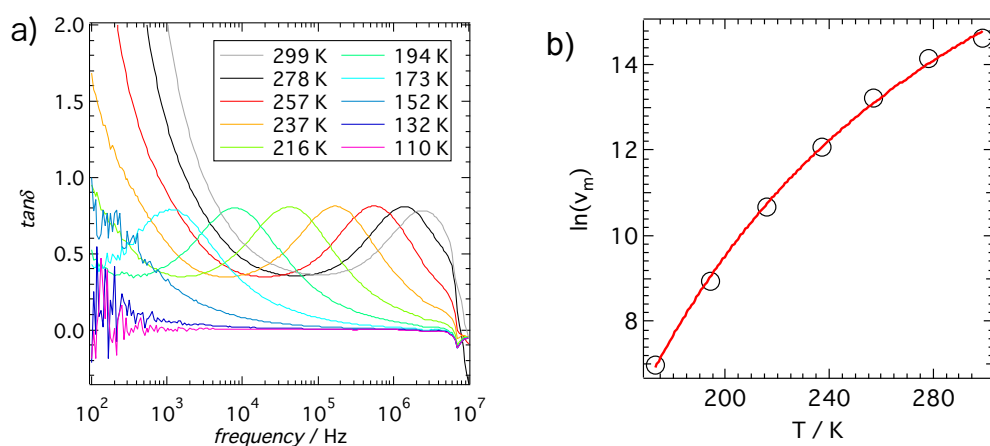


Figure 4-29. a) $\tan\delta$ の温度依存性と周波数依存性、b) Vogel-Fulcherフィッティング

$$\ln v_m = -\frac{E_a}{k_B(T_m - T_f)} + \ln v_0 \quad (4.2)$$

$$k_B = 1.3807 \times 10^{-23} \text{ J / K}$$

$$1\text{eV} = 1.6022 \times 10^{-19} \text{ J}$$

4.3.5 アニオン配列と磁化率

結晶**5**の磁氣的性質を調べるために磁化率の温度依存性を測定するとともに結晶内の[Ni(dmit)₂]分子間相互作用を拡張ヒュッケル法によるトランスファー積分 (*t*) から計算した。トランスファー積分の計算結果を**Figure 4-30a**および**Table 4-7**に示した。**Figure 4-30a**に結晶**5**内の[Ni(dmit)₂]配列の*b*軸投影図を示す。[Ni(dmit)₂]⁻は*a*軸方向と*c*軸方向に相互作用が確認された。[Ni(dmit)₂]⁻がS…S間のside-by-sideの相互作用により、*ac*面内で2次元層を形成していた。磁化率の温度依存性を**Figure 4-30b**に示した。磁化率はCurie-Weissモデル(式2.1)で再現することができ、Curie定数 (*C*=0.363 emu K mol⁻¹)とWeiss温度 (*θ*=-3.8 K)であり弱い反強磁性的相互作用を示した。

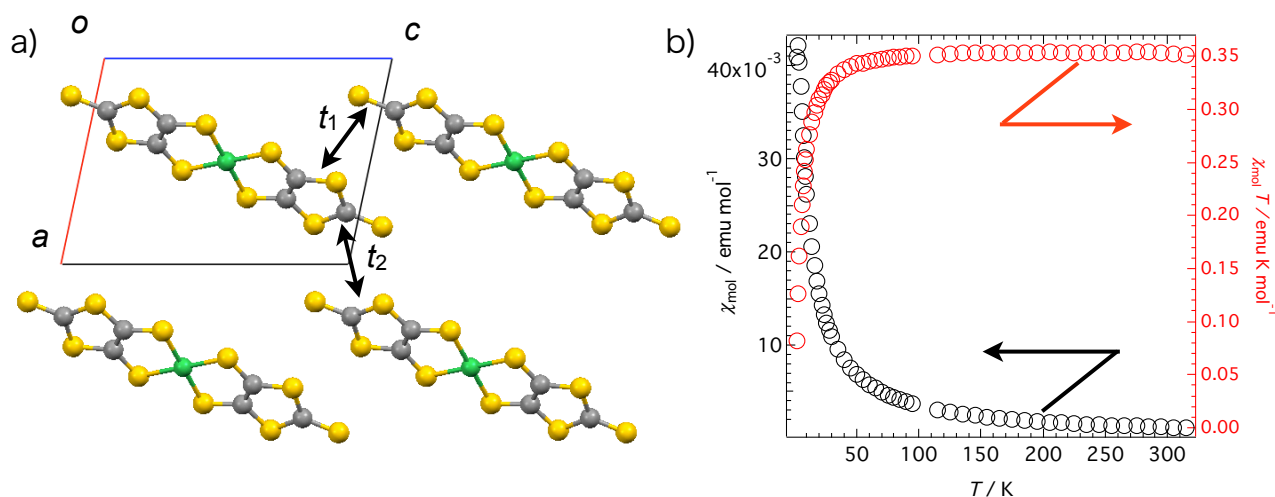


Figure 4-30. (a) 結晶**5**の[Ni(dmit)₂]⁻アニオン配列の*b*軸投影図とトランスファー積分, b) 結晶**5**の磁化率の温度依存性

Table 4-7. 結晶**5**のトランスファー積分

5		
Temperature / K	173	300
<i>t</i> ₁ / meV	21.8	22.3
<i>t</i> ₂ / meV	3.75	3.48

Table 4-8. 結晶**5**の磁化率のフィッティングパラメーター

$C / \text{emu K mol}^{-1}$	0.363
θ / K	-3.8

4.4 (1NA)(dicyclohexano[18]crown-6)[Ni(dmit)₂]

4.4.1 結晶作製

(1NA⁺)(DCH[18]crown-6)[Ni(dmit)₂]⁻ (**6a**, **6b**) はH型セルを用いた拡散法により得た。(1NA⁺)(BF₄) (60 mg)とdicyclohexano[18]crown-6 ((DCH[18]crown-6), 200 mg) をH型セルの片方に入れて、(n-Bu₄N)[Ni(dmit)₂] (20 mg) をもう片方に入れて、アセトニトリルで完全に溶解させた後、アセトニトリルで拡散させた。室温にて、2週間静置した後、結晶**6a**と**6b**が同時に得られた。結晶の組成は、X線結晶構造により決定した。

4.4.2 結晶構造

結晶**6a**と**6b**の結晶構造のパラメータをTable 4-9に示す。

Table 4-9. 結晶**6a**および**6b**の結晶パラメーター

	6a	6b	
T / K	173	300	173
Chemical formula	C ₃₆ H ₄₆ NNiO ₆ S ₁₀	C ₃₆ H ₄₆ NNiO ₆ S ₁₀	C ₃₆ H ₄₆ NNiO ₆ S ₁₀
Formula weight	968.06	968.06	968.06
Space group	<i>P</i> $\bar{1}$ (#2)	<i>P</i> $\bar{1}$ (#2)	<i>P</i> $\bar{1}$ (#2)
<i>a</i> , Å	11.8987(9)	12.4794(7)	12.4014(6)
<i>b</i> , Å	13.810(2)	13.8323(7)	13.7692(7)
<i>c</i> , Å	14.009(2)	13.8723(6)	13.7738(6)
α , deg.	106.116(3)	88.788(2)	88.472(2)
β , deg.	90.948(3)	77.695(2)	77.526(2)
γ , deg.	90.851(3)	82.830(2)	82.785(2)
<i>V</i> , Å ³	2210.9(3)	2321.3(3)	2278.3(2)
<i>Z</i>	2	2	2
Dcalc., g·cm ⁻³	1.454	1.385	1.411
μ , cm ⁻¹	9.540	9.086	9.257
Reflections measured	21808	22992	22609
Independent reflections	10064	10545	10394
Reflections used	10064	10545	10394
R ^{a)}	0.0636	0.0542	0.0381
R _w (F ²) ^{a)}	0.1949	0.1218	0.1028
GOF	1.490	1.073	1.071

$$^a R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|, R_w = (\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w F_o^2)^{1/2}.$$

結晶**6a**, **6b**の組成はいずれも $(1\text{NA}^+)(\text{DCH}[18]\text{crown-6})[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ である。1NAカチオンの NH_3^+ が DCH[18]crown-6 の酸素原子によって包接され、 $(1\text{NA}^+)(\text{DCH}[18]\text{crown-6})$ 超分子カチオンを形成している。DCH[18]crown-6 の立体化学は cis-syn-cis である。結晶**6a** では、結晶**4b** と同様に 1NA 分子は隣接する超分子カチオンの 1NA 分子と二量体を形成し、*b* 軸方向に 1 次元カラムを形づくっていた。これらの 1 次元カラムは *a* 軸方向に平行に配列し *ab* 面上で 2 次元層を形成している。(Figure 4-32)

$[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ は *a-b* 軸方向に硫黄-硫黄原子間の side-by-side 相互作用によって 1 次元鎖を形成し、その 1 次元鎖が *a+b* 軸方向に連結され、*ab* 面上で 2 次元層を形成していることがわかった。(Figure 4-33) これらの超分子カチオンのと $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ の 2 次元層は *c* 軸方向に交互積層構造を形成している。

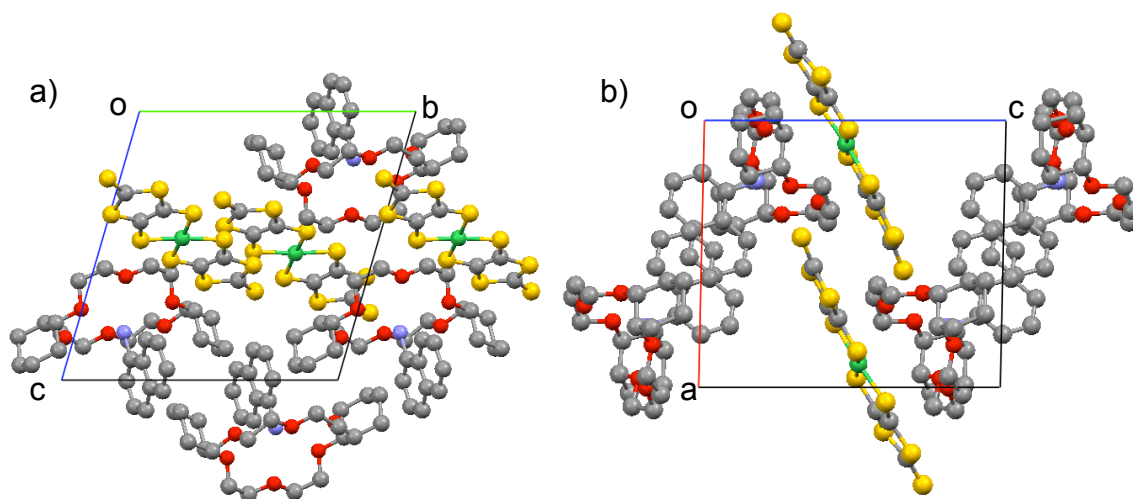


Figure 4-31. 173 Kにおける結晶**6a**のユニットセル、a) *a*軸投影図 および b) *b*軸投影図

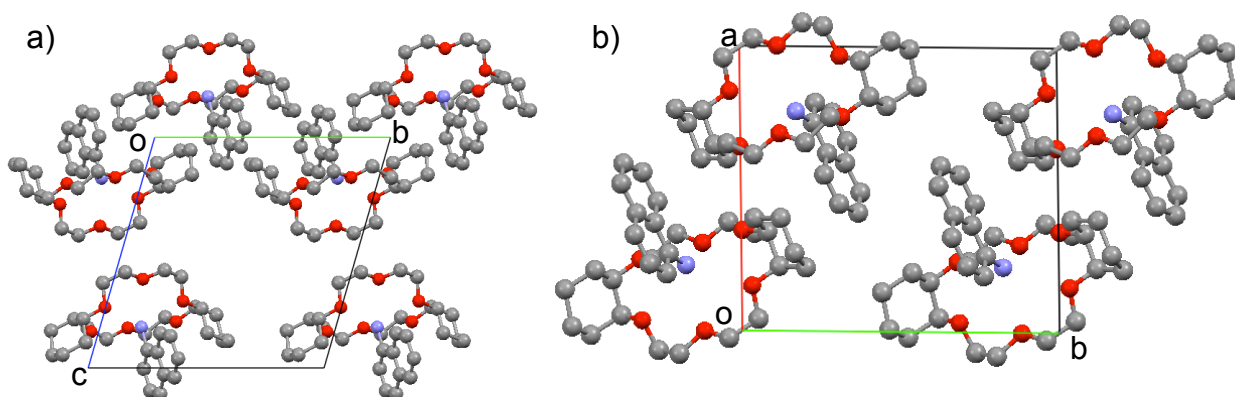


Figure 4-32. 173 Kにおける結晶**6a**の $(1\text{NA}^+)(\text{DCH}[18]\text{crown-6})$ 超分子カチオン配列の a) *a*軸投影図および b) *c*軸投影図

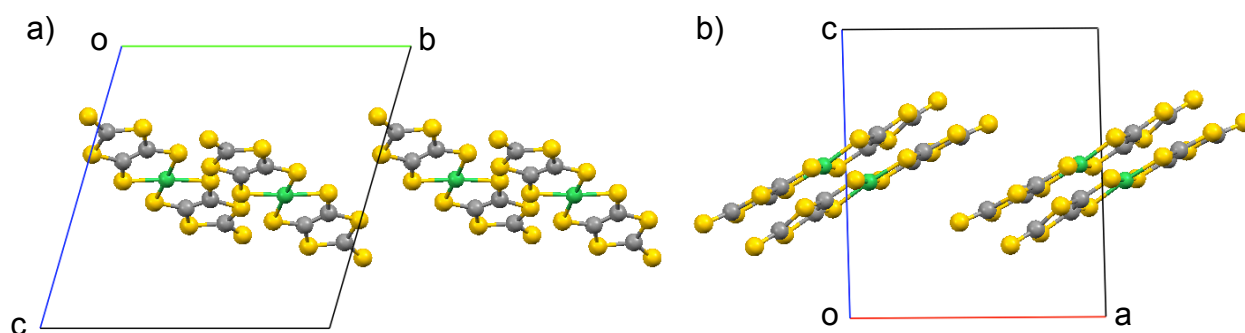


Figure 4-33. 173 Kにおける結晶**6a**の $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ アニオン配列の a) a 軸投影図および b) c 軸投影図

結晶**6b**は結晶**6a**と同じ組成の多形である。**Figure 4-34**に結晶**6b**の a 軸投影図と c 軸投影図を示す。結晶**6b**においても、1NAカチオンの NH_3^+ がDCH[18]crown-6の酸素原子によって包接され、 $(1\text{NA}^+)(\text{DCH}[18]\text{crown-6})$ 超分子カチオンを形成し、1NA分子のナフタレン環は ac 面に対してほぼ平行である。

Figure 4-34に $(1\text{NA}^+)(\text{DCH}[18]\text{crown-6})$ 超分子カチオンの a 軸投影図と c 軸投影図を示す。結晶**6a**では、1NAカチオンが二量体を形成していたのに対して、結晶**6b**では $(1\text{NA}^+)(\text{DCH}[18]\text{crown-6})$ 超分子カチオンの近くには1NA分子は存在せず、 $(1\text{NA}^+)(\text{DCH}[18]\text{crown-6})$ 超分子カチオンは比較的に独立していた。 $(1\text{NA}^+)(\text{DCH}[18]\text{crown-6})$ 超分子カチオンは1NA分子のナフタレン環同士が平行になるように ab 面上に2次元層を形成している。

Figure 4-35に $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ の a 軸投影図と c 軸投影図を示す。結晶**6a**と同様に a 軸方向に硫黄-硫黄原子間のside-by-side相互作用によって1次元鎖を形成し、その1次元鎖が b 軸方向に連結され、 ab 面上で2次元層を形成していた。これらの超分子カチオンのと $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ の2次元層は c 軸方向に交互積層構造を形成している。

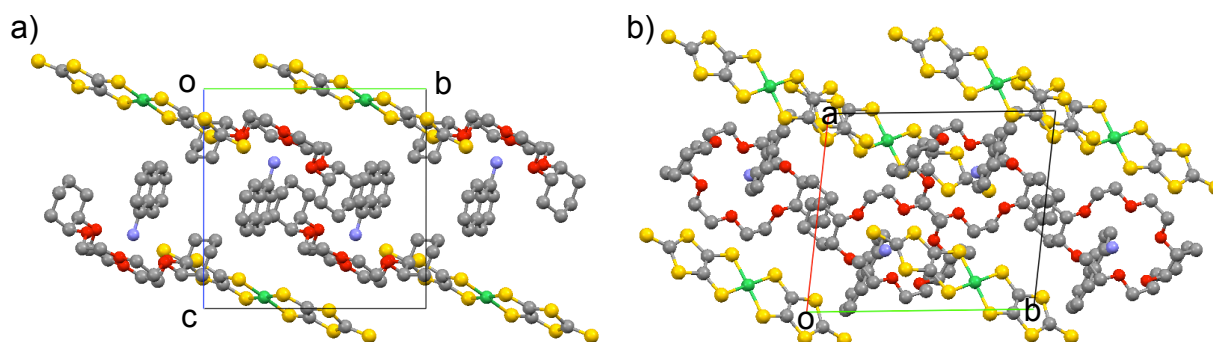


Figure 4-34. 173 Kにおける結晶**6b**のユニットセル、a) a 軸投影図 および b) c 軸投影図

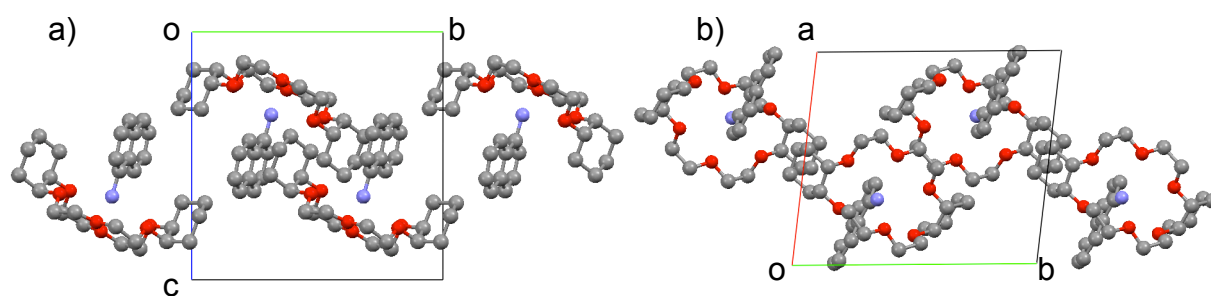


Figure 4-35. 173 Kにおける結晶**6b**の(1NA⁺)(DCH[18]crown-6)超分子カチオン配列の a) a軸投影図および b) c軸投影図

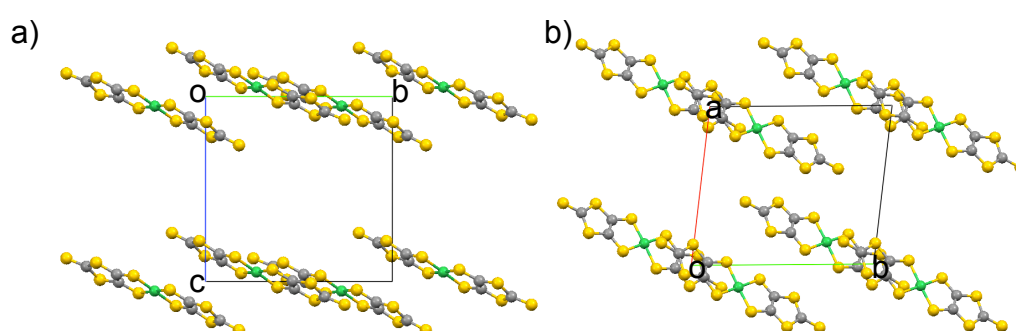


Figure 4-36. 173 Kにおける結晶**6b**の[Ni(dmit)₂]⁻アニオン配列の a) a軸投影図および b) c軸投影図

4.4.3 (1NA⁺)(DCH[18]crown-6)超分子カチオン

Figure 4-37に173 Kにおける結晶**6a**の超分子カチオンを示す。さきに述べたように結晶**4b**と同様に、1NA分子が隣接する1NA分子と π - π 相互作用を介して、二量体を形成している。炭素-炭素原子間の距離が最短で3.633 Åであり、相互作用は弱いと考えられる。
(**Figure 4-37b**)

173 Kでのナフタレン環上の炭素原子の異方性温度因子 $Beq=4.9$ であり、ある程度運動自由度をもっていることが示唆される。DCH[18]crown-6のシクロヘキサン環の温度因子は1NAカチオン側に伸びており、さらに熱異方性が大きくこの部分もフレキシブルであることが分かる。

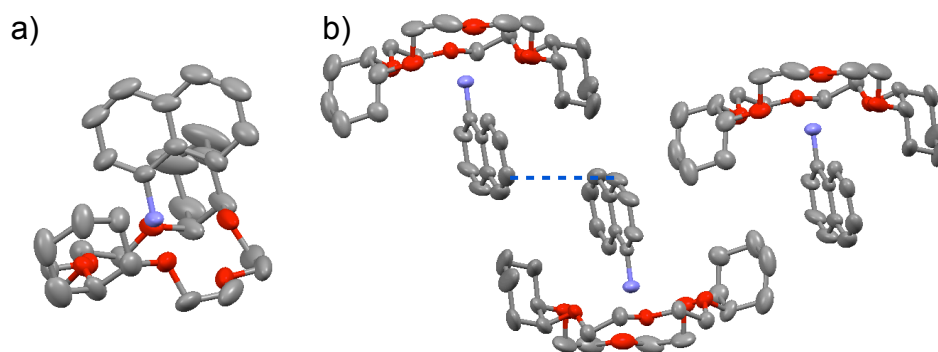


Figure 4-37. a) 結晶**6a**内の(1NA)(DCH[18]crown-6)超分子カチオン、b) 超分子カチオンの二量体形成

前に述べたように1NA分子はflip-flop運動することは不可能である。結晶**6a**と**6b**においては振り子運動ポテンシャルのみについて検討した。173 Kにおいて結晶**6a**の1NA分子の炭素原子の異方性温度因子が面内方向に大きく揺れていることが確認された。そこで、173 KにおけるX線構造解析で得られた分子座標を 0° (Figure 4-38a, 4-38b)と定義して1NA分子内の窒素原子を中心として、ナフタレン環の面外方向と面内方向に 5° ずつ傾けて1NAカチオンと隣接している分子からなる*ab initio*計算によって得られたポテンシャル変化(ΔE)を回転角 Φ_1 に対してプロットして振り子運動ポテンシャルを算出した。(Figure 4-38c) このとき計算に用いた分子はそれぞれ、(1NA)(DCH[18]crown-6)₃と(1NA)₂(DCH[18]crown-6)₂である。

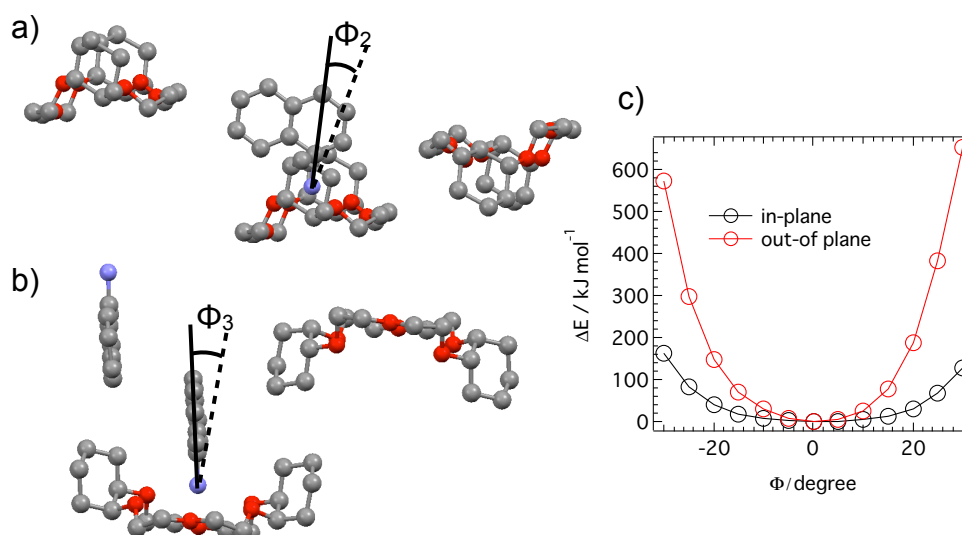
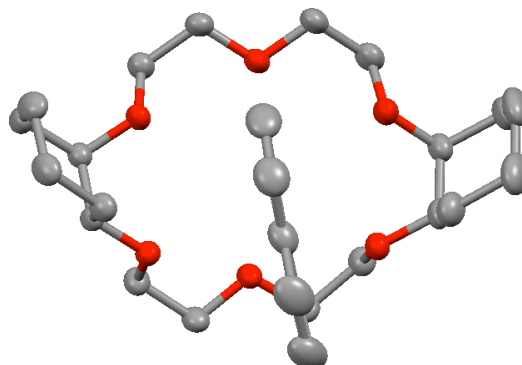
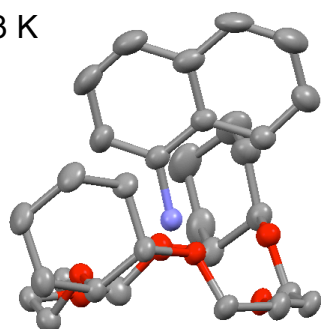


Figure 4-38. 結晶**6a**内の1NA分子のa) 面内方向へ、b) 面外方向の振り子運動ポテンシャル計算の基準に用いた分子モデル構造、c) 結晶**6a**の面内方向および面外方向への振り子運動ポテンシャル計算

Figure 4-38cより、1NA分子の面内方向と面外方向への振り子運動には、いずれも0°で最安定状態をもつ単極小ポテンシャルを示し、1NA分子の振り子運動が可能であると考えている。以前報告した(*m*-fluoroanilinium)(dibenzo[18]crown-6)[Ni(dmit)₂]の回転障壁は約250 kJ mol⁻¹と比較することで、1NA分子は±20°の領域で面内方向と面外方向に対し振り子運動が可能であると考えられる。

Figure 4-39に173 Kと300 Kにおける結晶**6b**の超分子カチオンを示す。結晶**6b**内の超分子カチオンも結晶**6a**と同様に1NA分子の-NH₃⁺がbenzo[18]crown-6の酸素原子によって包接され、クラウン環内の酸素面に対して直立した形の超分子カチオンを形成している。173 Kでのナフタレン環上の炭素原子の異方性温度因子は結晶**6a**と比較して大きく、面外方向と面内方向へと広がっており、それぞれの方向への振り子運動を示すような分子の揺らぎを確認できた。1NA分子上の炭素原子の平均の温度因子はBeq=3.6である。300 Kではこの炭素原子の温度因子 (Beq=6.9) はさらに横に広がり炭素原子の揺らぎはが大きくなっていることがわかる。結晶**6b**では結晶内において1NA分子の自由が大きく、1NA分子の振り子運動が容易であることが考えられる。

173 K



300 K

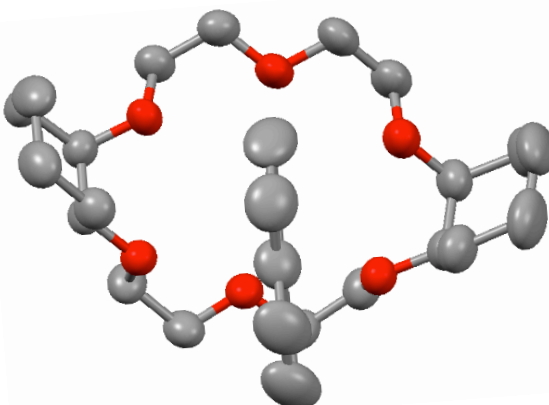
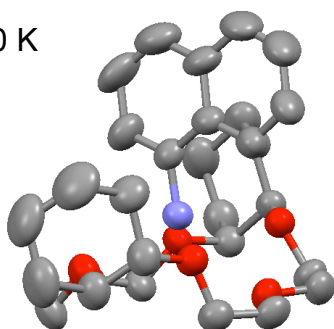


Figure 4-39. 173 Kと300 Kにおける結晶**6b**内の (1NA⁺)(DCH[18]crown-6)超分子カチオン

そこで、1NA分子の振り子運動ポテンシャルについて検討した。こちら、173 KにおけるX線構造解析で得られた分子座標を 0° (**Figure 4-40a, 4-40b**)と定義して1NA分子内の窒素原子を中心として、ナフタレン環の面内方向と面外方向に 5° ずつ傾けて1NAカチオンと隣接している分子からなる*ab initio*計算によって得られたポテンシャル変化(ΔE)を回転角 Φ_1 に対してプロットして振り子運動ポテンシャルを算出した。(**Figure 4-40c**) このとき計算に用いた分子は面内方向については(1NA)(DCH[18]crown-6)₂[Ni(dmit)₂]であり、面外方向については(1NA)(DCH[18]crown-6)₂である。

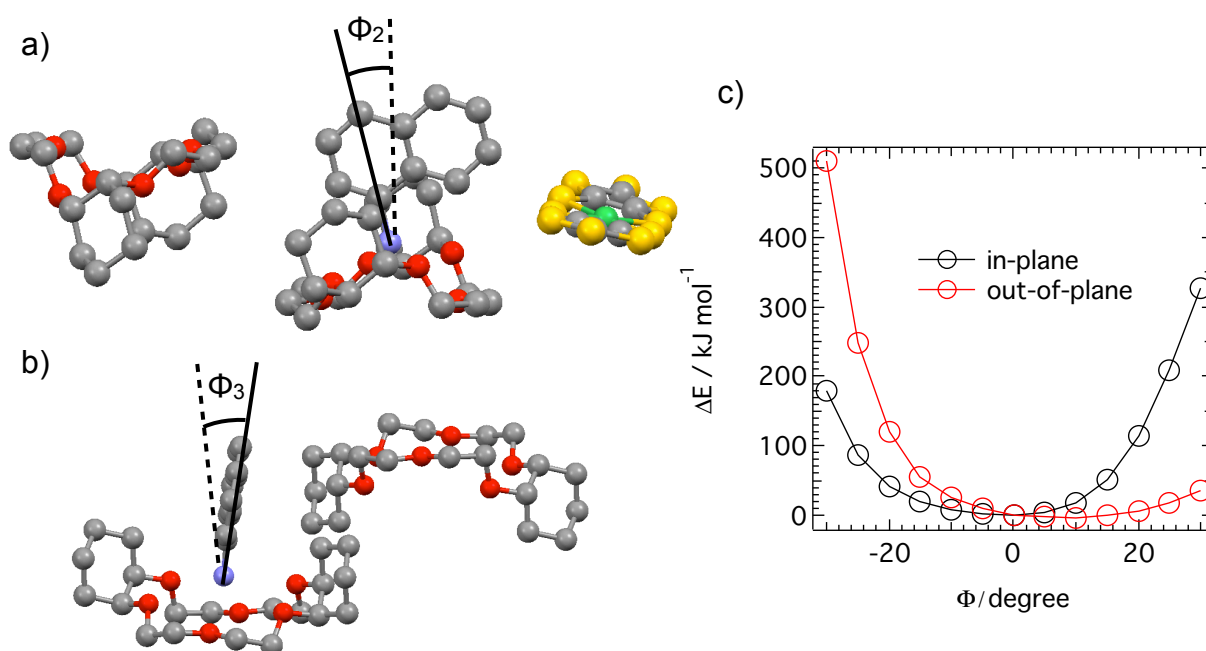


Figure 4-40. 結晶**6b**内の1NA分子のa)面内方向へ、b) 面外方向の振り子運動ポテンシャル計算の基準に用いた分子モデル構造、c) 結晶**6b**の面内方向および面外方向への振り子運動ポテンシャル計算.

Figure 4-40cより、1NA分子の面内方向と面外方向への振り子運動では、いずれも 0° で最安定状態をもつ単極小ポテンシャルを示し、1NA分子の振り子運動が可能であると考えている。結晶**6a**と同様に結晶**6b**においても面内方向と面外方向に対して振り子運動が可能であると考えられる。とりわけ、面外方向では 30° 付近でも振り子運動のポテンシャルが30 kJ mol⁻¹程度であることから、大振幅の運動が期待される。

4.5 結語

本章では分子の大振幅な振り子運動に着目して誘電体の評価を行った。振り子運動はコンパクトな空間でも比較的生じやすく、分子回転と比較して小さいエネルギーで発生させることができる。そのため、分子内で回転できない場合でもベンゼン環などの大きな残基が大振幅の振り子運動を示すことができる。flip-flop運動のような分子回転のためには、大きな空間が必要となり、それに伴い大きなエネルギーが必要である。これに対して、振り子運動はコンパクトな空間でも確認でき、分子回転と比較して小さいエネルギーで発生させることができる。しかしながら、振り子運動で発生する双極子モーメントの変化は分子回転と比較して小さい。そこで、ベンゼン環を有するo-aminoaniliniumをナフタレン環を有するnaphthalene-1-aminium (1NA⁺) に換えることによって、1NA分子が傾くことによる双極子モーメントの変化大きくすることができると考えた。

本章では、(1NA⁺)(benzo[18]crown-6)[Ni(dmit)₂]⁻ (**4a**)、(1NA⁺)(benzo[18]crown-6)[Ni(dmit)₂]⁻ (CH₃CN) (**4b**)、(1NA⁺)(dibenzo[18]crown-6)[Ni(dmit)₂]⁻ (**5**)、(1NA⁺)(DCH[18]crown-6)[Ni(dmit)₂]⁻ (**6a**, **6b**) からなる5種類の結晶について示した。

多形を示し、結晶**4a**, **4b**それぞれについて結晶構造、ポテンシャル変化、誘電性、磁性を精査した。結晶**4a**と**4b**は同一バッチで得られるが、作製溶媒にアセトン用いることで結晶**4a**を選択的に合成することができた。結晶構造では、結晶学的に独立な[Ni(dmit)₂]がともに1種類である。結晶**4b**には結晶溶媒としてアセトニトリルが1分子含まれている。結晶**4a**の超分子カチオンの1NA分子は静的なディスオーダーを示した。回転ポテンシャルから1NA分子のflip-flop運動は不可能であることを確認した。一方、ポテンシャル計算から面内方向および面外方向への振り子運動は十分に可能であり、実際、面外方向(c軸方向)への振り子運動に基づく大きな誘電応答が得られた。これに対して、結晶**4b**では、1NA分子にディスオーダーは無く隣接する1NA分子とのπ-π相互作用を介して二量体を形成していた。結晶**4b**は結晶**4a**と比較して大きな誘電応答を示さなかったが、これは二量体形成により、1NA分子の振り子運動が阻害されたためと考えられる。また、結晶**4a**と**4b**の誘電率測定において、ともに温度依存性に肩の様な応答が確認できたが、これらの起源については未だ分かっていない。磁性はともに強い反強磁性的な相互作用を示していることが分かった。磁化率の温度依存性は不純物のCurie成分を含んだsinglet-tripletモデルで再現することができた。磁気挙動が似ているのは結晶**4b**が測定中に結晶溶媒が抜けて、結晶**4a**の粉末になっている可能性が高いが、これについては今後検証する予定である。

結晶**5**について結晶構造、ポテンシャル変化、誘電性、磁性を精査した。結晶構造では、結晶学的に独立な[Ni(dmit)₂]が1種類である。空間群は173 Kで $P2_1$ であるのに対して、300 Kでは1NA分子上にミラー面が出現して $P2_1/m$ に変化し相転移が確認された。300 Kでは(1NA⁺)(dibenzo[18]crown-6)超分子カチオンの1NA分子はdibenzo[18]crown-6の酸素面に対して、垂直に包接されているのに対して、173 Kにおいては1NA分子が*b*軸方向に傾いた状態で包接され、1NA分子上のミラー面が消失して結晶全体の対称性が減少している。誘電率測定において、いずれの軸方向においても、周波数および温度依存性を伴う大きな誘電応答が得られた。この中でも*a*軸と*c*軸方向での誘電応答が大きかった。さらに、*a*軸方向と*c*軸方向でのtanδにリラクサー誘電体のような誘電緩和が観測された。1NAは*ac*面に対して平行に存在していることから、この大きな誘電応答は1NA分子の面内方向への振り子運動に起因すると考えている。Vogel-Fulcherフィッティングを行い、活性化エネルギーが0.225 eV, 緩和周波数が33.2 MHz, 凍結温度が21.7 Kと見積もることができた。これを、従来のリラクサー誘電体の活性化エネルギーと比較する大きいことがわかったが、超分子カチオンを利用した分子性結晶においてリラクサー的な緩和を示したという報告としては初めてである。磁性は弱い反強磁性的相互作用を示した。

多形を示し、結晶**5a**, **5b**それぞれについて結晶構造、ポテンシャル変化を精査した。結晶**5a**と**5b**は同一バッチで得られ、選択的に合成することができなかった。結晶構造では、結晶学的に独立な[Ni(dmit)₂]がともに1種類である。結晶**6a**のポテンシャル計算から1NA分子の面内方向と面外方向への振り子運動は、いずれも0°で最安定状態をもつ単極小ポテンシャルを示し、1NA分子の振り子運動が可能であると考えている。結晶**6b**においても結晶**6a**と同様に面内方向と面外方向に対して振り子運動が可能であると考えられる。とりわけ、面外方向では30°付近でも振り子運動のポテンシャルが30 kJ mol⁻¹程度であることから、大振幅の運動が期待される。

以上の結果より、アリールカチオンのかわりに1NA⁺カチオンを導入することによって、従来とは異なる振り子運動に起因する大きな誘電応答を示す結晶を作製することができた。1NA分子は無置換の分子であるにもかかわらず、十分な誘電性が得られた。また、リラクサー誘電体のような非常に興味深い挙動も得られたことから、今後の強誘電体設計の指針となる。

4.6 参考文献

- [1] Tomoyuki Akutagawa, Hiroyuki Koshinaka, Qiong Ye, Shin-ichiro Noro, Jun Kawamata, Hiroshi Yamaki, and Takayoshi Nakamura, *Chem. Asian J.* **2010**, 5, 520
- [2] (a) G. A. Smolenskii and V. A. Isupov, *Zh. Tech. Fiz.* **1954**, 24, 1375, (b) G. A. Smolenskii, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **1970**, 28, 26.
- [3] Material science, *Piezoelectricity*, *springer*, 2008
- [4] 左右田 稔, 日本結晶学会誌, **54**, 172
- [5] Jae-Hwan Park and Yoonho Kim, *J. Korean Phys. Soc.*, **1998**, 32, S967

第5章 結論

本論文では、大振幅な分子運動を示す超分子カチオンとして、F-AD-NH₃⁺カチオンと1NA⁺カチオンをサイズの異なるクラウンエーテル誘導体に包接させ、-1 価の[Ni(dmit)₂]と組み合わせた金属ジチオレート錯体結晶の作製とその構造、物性に関する研究を行った。そして、ローター-ステーター型超分子カチオンの回転ポテンシャルを変化させたときの、分子回転-誘電性の評価を行った。本研究で得られた成果を以下にまとめる。

1. アリールカチオンのかわりF-AD-NH₃⁺カチオンを導入することによって、分子回転が可能とされたエネルギー準位まで、回転ポテンシャルを小さくすることができた。超分子ローターの回転ポテンシャルが(*m*-fluoroanilinium)([18]crown-6)[Ni(dmit)₂] (1500, 1200 kJ mol⁻¹)や(*m*-fluoroanilinium)(DCH[18]crown-6)[Ni(dmit)₂] (3000, 1500 kJ mol⁻¹)であり回転運動が不可能であるのに対して、結晶**1a** (100 kJ mol⁻¹)、**1b** (60 kJ mol⁻¹)、**2** (50 kJ mol⁻¹)、**3** (80 kJ mol⁻¹)とすべての同系結晶と比較して回転障壁を大きく抑えることができた。これにより、ローター部位の回転が可能となり、強誘電性を発現する可能性が大きくなった。
2. 2極小ポテンシャルを示すflip-flop運動では単一の軸方向でのみ、誘電応答が期待できないのに対して、F-AD-NH₃⁺カチオンを導入することによって、結晶**1a**(3極小)、**1b**(3極小)、**2**(4極小)、**3**(単極小)のような複雑な回転ポテンシャルを形成させることができた。これにより、複数の軸方向からの電場印可で大きな誘電応答を得ることが可能となる。
3. アリールカチオンのかわり1NA⁺カチオンを導入することによって、従来とは異なる振り子運動に起因する大きな誘電応答を示す結晶を作製することができた。ポテンシャル計算により、結晶**4a**, **4b**, **5**, **6a**, **6b**はすべて、面内方向および面外方向に対して単極小ポテンシャルを示し、大振幅の振り子運動が可能であることが分かった。そして、この分子運動に起因する大きな誘電応答が観測された。結晶**5**においてこの振り子運動と関係するリラクサー誘電体のような誘電異常が観測された。

本研究では、これまでとは異なる分子設計による強誘電体設計で結晶を作製した。大振幅の分子運動が可能なカチオン分子を用いることで、回転ポテンシャルを制御して分子が回転運動を起こすための重要な知見を得ることができた。そして、分子回転を伴わない、新たな分子運動による誘電体の開拓の試みでは、振り子運動を利用することによって、回転運動とは異なる方向から強誘電体の分子設計の可能性を見いだすことができた。

謝辞

本研究は、北海道大学環境科学研究所環境物質専攻において、北海道大学電子科学研究所、中村貴義教授のご指導のもとに進められたものです。博士前期・後期課程の5年間の歳月にわたり、常に暖かいご支援を賜るとともに、適切なご助言とご鞭撻を賜りました。大変感謝する次第であります。

また、北海道大学環境科学研究所環境物質専攻中村博教授、同叶深准教授、同野呂真一郎准教授には、本博士論文の副査を快諾していただくとともに、大いなるご指導をいただき、大変感謝する次第であります。

北海道大学電子科学研究所野呂真一郎准教授には物性計測の実験的なご指導を賜るとともに、研究の進め方、あり方などをご教示いただきました。ここに感謝の意を表します。

北海道大学電子科学研究所久保和也博士には試料作成、結晶解析、物性計測の実験的なご指導を賜るとともに、研究に対する姿勢をご教示いただきました。ここに感謝の意を表します。

東北大学多元物質科学研究所芥川智行教授には試料作成、結晶解析、物性計測の実験的なご指導を賜りました。ここに感謝の意を表します。

また、中村研究室におきまして、遠藤大五郎氏、叶恒雲氏、遠藤格氏、野田裕樹氏、福原克郎氏、劉尊奇氏、熊俊氏、吉竹理氏、水谷純也氏、荒木瑞揮氏、石橋秀規氏、大島雄氏、長谷川啓氏、宮原正樹氏、武藤雄一氏、中川翔太氏、山田晃弘氏、渡辺大樹氏、テクニカルスタッフの高橋由紀子女史、山上智子女史、秘書の中岡亜弓女史には研究室生活において大変お世話になるとともに、有意義な時間を過ごすことができました。大変感謝しています。

また、ここに書くことができなかった多くのお世話になった方々に感謝しなければなりません。最後に、進学之机をを与えいつも暖かい励ましの言葉を贈ってくれた両親に感謝いたします。

2012年 2月 巖 寅男

研究業績

1. 論文 (学位論文関係)

- (1) Yin-Nan Yan, Kazuya Kubo, Shin-ichiro Noro, Tomoyuki Akutagawa, Takayoshi Nakamura : “Crystal structure and physical property of dithiolene complex crystal with adamantane supramolecular rotator”
Bull. Chem. Soc. Jpn., accepted

2. 論文 (その他)

- (1) Kazuya Kubo, Yin-Nan Yan, Shin-ichiro Noro, Tomoyuki Akutagawa, Takayoshi Nakamura : “Crystal structure of a supramolecular cation salt (adamantylammonium⁺)₂(benzo[18]crown-6)₂[Pd(dmit)₂]²⁻(acetone)₂”
Inorganica Chimica Acta, 2013, vol.404, pp.206-209.

3. 講演 (学位論文関係)

- (1) 厳寅男、芥川智行、野呂真一郎、中村貴義 : 「3-fluoroadamantylammonium/dibenzo[18]crown-6/[Ni(dmit)₂]塩の構造と物性」
日本化学会北海道支部2011年夏季研究発表会 (平成23年7月)
- (2) 厳寅男、芥川智行、久保和也、野呂真一郎、中村貴義 : 「(3-fluoro-1-adamantylammonium)([18]crown-6)[Ni(dmit)₂]⁻の多形と物性」
第5回分子科学討論2011札幌 (2011.9)
- (3) Yin-Nan Yan, Tomoyuki Akutagawa, Kazuya Kubo, Shin-ichiro Noro, Takayoshi Nakamura : “3-fluoro-1-adamantylammonium – crown ether supramolecular rotators in [Ni(dmit)₂] salts”
The 12th RIES-Hokudai International Symposium "KAN" 「観」 (2011.11)
- (4) 厳寅男、芥川智行、久保和也、野呂真一郎、中村貴義 : 「多形を有する(3-fluoroadamantylammonium)([18]crown-6)[Ni(dmit)₂]塩の構造と物性」
日本化学会北海道支部2012年冬期研究発表会 (平成24年1月)
- (5) 厳寅男、芥川智行、久保和也、野呂真一郎、中村貴義 : 「(3-fluoroadamantylammonium)([18]crown-6)[Ni(dmit)₂]結晶多形における超分子ローターの分子運動と誘電応答」
日本化学会第92回春季年会 (平成24年3月)
- (6) 厳寅男、久保和也、野呂真一郎、中村貴義 : 「結晶内における(3-fluoroadamantylammonium)([18]crown-6)超分子の分子回転」
日本化学会北海道支部2012年夏季研究発表会 (平成24年7月)
- (7) Yin-Nan Yan, Tomoyuki Akutagawa, Kazuya Kubo, Shin-ichiro Noro, Takayoshi Nakamura : “dielectric properties of 3-fluoro-1-adamantylammonium / crown ethers supramolecular rotators in [Ni(dmit)₂] salts”
International Union of Materials Research Societies – international Conference on Electronic Materials (2012.9)

- (8) Yin-Nan Yan, Kazuya Kubo, Shin-ichiro Noro, Tomoyuki Akutagawa, Takayoshi Nakamura : “3-fluoro-1-adamantylammonium / dibenzo[18]crown-6 supramolecule in [Ni(dmit)₂] salts”
IUPAC 9th International Conference on Novel Materials and their Synthesis (2012.10)
- (9) 巖寅男、久保和也、野呂真一郎、芥川智行、中村貴義 : 「(naphthalene-1-aminium)(benzo- [18]crown-6)[Ni(dmit)₂]結晶の構造と物性」
日本化学会第93回春季年会 (平成25年3月)
- (10) Yin-Nan Yan, Kazuya Kubo, Shin-ichiro Noro, Tomoyuki Akutagawa, Takayoshi Nakamura : “naphthalene-1-aminium – crown ether supramolecular cations in [Ni(dmit)₂] salts”
11th International Conference on Materials Chemistry (2013.6)
- (11) 巖寅男、久保和也、野呂真一郎、芥川智行、中村貴義 : 「(naphthalene-1-aminium)(dibenzo[18]crown-6)[(Ni(dmit)₂)結晶の構造と物性]
第7回分子科学討論会2013京都 (平成25年9月)

4. 講演 (その他)

なし

5. 特許

本論文に関係した特許0件

以上