

2-ハロエチルアンモニウムとベンゾ[18]クラウン-6 からなる超分子カチオンを導入した[Ni(dmit)₂] 塩の構造と誘電物性

(北大電子研¹・北大院環境²) ○高橋 仁徳^{1,2}・蓮尾 直洋²・金丸 和矢²・黄 瑞康^{1,2}・薛 晨^{1,2}・中村 貴義^{1,2}

Crystal Structure and Dielectric Properties of [Ni(dmit)₂] Salts with Supramolecular Cation Structures Composed of 2-Haloethylammonium and Benzo[18]crown-6 (¹Research Institute for Electronic Science, Hokkaido University, ²Graduate School of Environmental Science, Hokkaido University) ○Kiyonori Takahashi^{1,2}, Naohiro Hasuo², Kazuya Kanamaru², Rui-Kang Huang^{1,2}, Chen Xue^{1,2}, Takayoshi Nakamura^{1,2}

[Ni(dmit)₂] salts were prepared by introducing a supramolecular cation consisting of 2-X-ethylammonium (X = F, Cl, Br) and benzo[18]crown-6. In all crystals two-dimensional layers of supramolecular cations and [Ni(dmit)₂] anions are alternately stacked. The alkyl chains of the 2-X-ethylammonium are disordered and their occupancy averages with increasing temperature, suggesting dynamic motion within the crystal. Temperature-frequency dependence of the dielectric permittivity measurements showed a dielectric anomaly similar to relaxor ferroelectrics, where the peak of the real part of the dielectric permittivity shifts to the high temperature side as the measurement frequency increases.

Keywords : Dielectric Response; Supramolecular Cation; Solid-State Molecular Motion; Molecular Magnetism

一般的に分子は最密充填により配列し、結晶内での分子運動は抑制される。一方で超分子カチオンを導入した分子性イオン結晶では、結晶内で超分子カチオンが運動可能な塩が得られやすい。今回我々は、2-X-CH₂CH₂NH₃⁺ (X = F, Cl, Br) と benzo[18]crown-6 からなる超分子カチオンを導入した [Ni(dmit)₂] 塩、(2-X-CH₂CH₂NH₃⁺)(benzo[18]crown-6)[Ni(dmit)₂] (X = F (1), Cl (2), and Br (3)) を作製し、構造と誘電物性を検討した。

Fig. 1 に 293 K における結晶 1 の構造を示す (結晶 2 は同形)。結晶 1 は、超分子カチオンと [Ni(dmit)₂] からなる 2 次元 (2D) 層が *ac* 平面と平行な平面上にそれぞれ配列し、両者の 2D 層が *b* 軸方向に沿って交互に積層している。結晶 1, 2 とともに超分子カチオンの X-CH₂ 基がディスオーダーし、占有率が温度上昇に伴い平均化するため、結晶内で X-CH₂ 基が振幅運動することが示唆される。複素誘電率の温度一周波数依存性測定では、測定周波数が高いほど誘電率実部 (ε₁) のピークが高温側にシフトするリラクサー強誘電体と類似の誘電異常を示した。結晶 3 も結晶 1, 2 と同様、カチオン・アニオンからなるそれぞれの 2D 層が交互積層した配列だが、benzo[18]crown-6 の配列に違いがみられる。当日は構造・誘電応答の詳細を説明する。

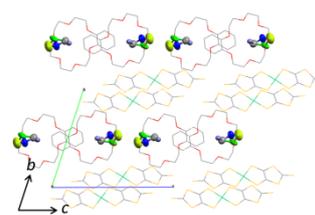


Fig. 1. Packing structure of **1** viewed along the *a* axis. X-CH₂ group of 2-X-CH₂CH₂NH₃⁺ showed disordering at 2 sites.