

## 一次元的な強誘電応答を示す $\{((\text{ClCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}_2^+)(\text{dibenzo}[24]\text{crown-8})\}_n$ 超分子集合体の構築と単一次元鎖磁石とのハイブリッド化の試み

(北大院環境科学<sup>1</sup>・北大電子研<sup>2</sup>) ○京谷 悠里<sup>1</sup>・高橋 仁徳<sup>1,2</sup>・広瀬 昂生<sup>1</sup>・黄 瑞康<sup>1,2</sup>・薛 晨<sup>1,2</sup>・中村 貴義<sup>1,2</sup>

Construction of  $\{((\text{ClCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}_2^+)(\text{dibenzo}[24]\text{crown-8})\}_n$  Supramolecular Assemblies Showing One-Dimensional Ferroelectric Response and Attempted Hybridization With Single-Chain Magnets (<sup>1</sup>Graduate School of Environmental Science, Hokkaido University, <sup>2</sup>Research Institute for Electronic Science (RIES), Hokkaido University) ○Yuri Kyoya,<sup>1</sup> Kiyonori Takahashi,<sup>1,2</sup> Koki Hirose,<sup>1</sup> Rui-Kang Huang,<sup>1,2</sup> Chen Xue,<sup>1,2</sup> Takayoshi Nakamura<sup>1,2</sup>

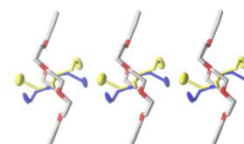
Supramolecular cation in a crystal construct spaces in which molecular motion is possible.<sup>[1]</sup> We have prepared  $((\text{ClCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}_2^+)(\text{DB24C8})[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$  (**1**) (DB24C8 = dibenzo[24]crown-8) and the crystal structure and dielectric responses of **1** were evaluated. In crystal **1**,  $(\text{ClCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}_2^+$  and DB24C8 were assembled as pseudo-rotaxanes, and they were one-dimensionally arranged along the *a*-axis. Above 213 K,  $(\text{ClCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}_2^+$  was disordered at two sites, and the charge position of the  $\text{NH}_2^+$  group shifted toward the *a*-axis. As a result of the cooperative motion of  $(\text{ClCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}_2^+$ , the temperature and frequency dependence of the real part of the dielectric constant shows a relaxor ferroelectric-like response. Attempts to hybridize an anionic single chain magnet with  $((\text{ClCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}_2^+)(\text{DB24C8})$  are reported in detail.

**Keywords :** Molecular Ferroelectric; Pseudo-rotaxane; Supramolecular Cation; Molecular motion in a crystal; Molecular Magnetism

我々は、結晶内での超分子カチオンにおける分子運動に基づく機能開拓を進めている。<sup>[1]</sup> 今回、1 次元的な擬ロタキサン配列を持つ  $((\text{ClCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}_2^+)(\text{DB24C8})$  に着目し、1 次元的な誘電応答を示す超分子構造結晶構造と、単 1 次元鎖磁石とハイブリッド化を試みた。

$((\text{ClCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}_2^+)(\text{DB24C8})[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$  (**1**) では、超分子カチオンが *a* 軸方向に沿って 1 次元に配列している。

$(\text{ClCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}_2^+$  は 2 サイトでディスオーダーし、電荷位置である  $\text{NH}_2^+$  基は *a* 軸方向に変位した。異なるコンホメーションで隣接する  $(\text{ClCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}_2^+$  の末端 Cl 原子間距離はファンデルワールス半径の和 3.6 Å よりも近いので 1 次元鎖内で隣接する  $(\text{ClCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}_2^+$  は異なるコンホメーションで同時に存在できず、1 次元の分極構造が形成するとともにリラクサー強誘電体類似の応答を示す。アニオン性の単 1 次元鎖磁石を対アニオンとして用いた、1 次元分極構造とのハイブリッド化の試みについて報告する。



**Fig. 1.** One-dimensional columnar structure of pseudo-rotaxane in crystal **1**. Blue and yellow molecules correspond to disordered sites of cations.

[1] T. Akutagawa *et al.* *Nature Materials*. **2009**, 8, 342-347