

(2,2'-Disulfanediylobis(ethan-1-aminium))([18]crown-6)₂[Ni(dmit)₂]₂ 結晶の負の熱膨張と誘電挙動

(北大院環境科学¹・北大電子研²) ○羽田 将人¹・高橋 仁徳^{1,2}・黄 瑞康^{1,2}・呉 佳冰^{1,2}・薛 晨^{1,2}・中村 貴義^{1,2}

Negative thermal expansion and dielectric behavior of 2,2'-disulfanediylobis(ethan-1-aminium)([18]crown-6)₂[Ni(dmit)₂]₂ (¹Graduate School of Environmental Science, Hokkaido Univ., ²RIES, Hokkaido Univ.) ○Masato Haneda¹, Kiyonori Takahashi^{1,2}, Ruikang Huang^{1,2}, Jiabing Wu^{1,2}, Chen Xue^{1,2}, Takayoshi Nakamura^{1,2}

A supramolecular structure consisting of the flexible cystamine dication S₂(C₂H₄NH₃⁺)₂ and [18]crown-6 was combined with [Ni(dmit)₂] to develop unique physical properties based on molecular motion within the crystal. In the crystal of (S₂(C₂H₄NH₃⁺)₂)([18]crown-6)₂[Ni(dmit)₂]₂ (**1**), [18]crown-6 and S₂(C₂H₄NH₃⁺)₂ were disordered into two sites and the crystal exhibited uniaxial negative thermal expansion below 210 K. Temperature-frequency dependence of the complex permittivity showed dielectric relaxation due to molecular motion. *Keywords* : Negative Thermal Expansion, Dielectric properties, Supramolecular Cation, Molecular motion in a crystal

柔軟なアルキル鎖と剛直なジスルフィドを持つ cystamine のジカチオン、(S₂(C₂H₄NH₃⁺)₂)に着目し、クラウンエーテルと組み合わせた超分子カチオンを導入した(S₂(C₂H₄NH₃⁺)₂)([18]crown-6)₂[Ni(dmit)₂]₂ (**1**)結晶を合成した。100 Kにおける超分子カチオンの構造を Figure 1 に示す。超分子カチオンは隣接する[18]crown-6 間での C-H⋯O 相互作用により、[1 0 -1]方向に 1 次元に配列し、鎖間では[18]crown-6 と S₂(C₂H₄NH₃⁺)₂ 間に C-H⋯C 相互作用が存在するため、超分子カチオンは 2 次元層を形成している。[Ni(dmit)₂]⁻ は 2 量化し、ac 面と平行な平面内に 2 次元層を形成した。超分子カチオンおよび[Ni(dmit)₂]⁻ それぞれの 2 次元層は b 軸に沿って交互に配列していた。S₂(C₂H₄NH₃⁺)₂ と [18]crown-6 はそれぞれ 2 サイトで等価にディスオーダーし、複素比誘電率の温度-周波数依存性は、分子運動に起因する誘電緩和を示した。210 K 以下では、S₂(C₂H₄NH₃⁺)₂ のアルキル鎖が分子運動することで 1 次元鎖とほぼ平行な方向に負の熱膨張を示した。一方で 220 K 以上では、一軸方向に金属並に小さい熱膨張（ゼロ熱膨張）が見られた。当日は構造変化と物性の相関について詳細を報告する。

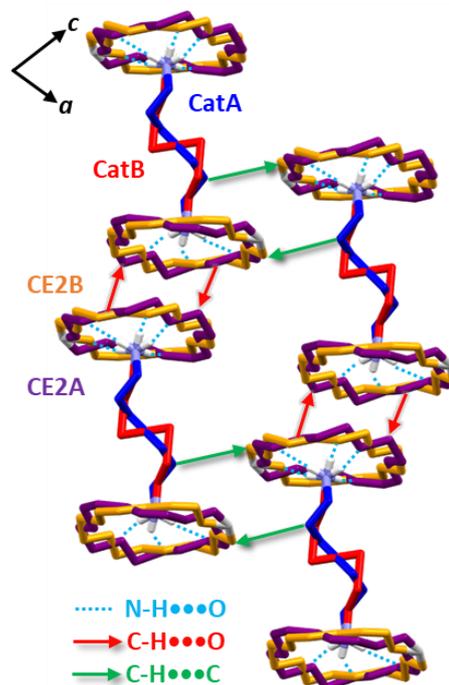


Figure 1. (a) Supramolecular structure in crystal **1**.

当日は構造変化と物性の相関について