

令和 5 年 6 月 1 日現在

機関番号：37111

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05546

研究課題名(和文) スピンプラストラレーションを内在するクラスターヘリケートを用いた新規物性探索

研究課題名(英文) Multi-functional properties of frustrated hybrid MOF systems

研究代表者

川田 知 (Kawata, Satoshi)

福岡大学・理学部・教授

研究者番号：10211864

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、スピンプラストラレーションを内在するクラスターヘリケートを構築し、フラストラレーション概念を機軸とした新交差相関物性開拓を目指した。トポロジカルなアプローチにより新しいスピ構造を実現し、新しいフラストラレーション系の構築を試みた。まず、申請者が確立したクラスターヘリケートの合成方法を用いて、スピンプラストラレーションを内在する異核、混合原子価、混合スピクラスタヘリケートを系統的に合成し、さらに、配位子の配位特異性を利用して配位結合のトポロジーをコントロールし、スピンプラストラレーションと極性空間構造を有する結晶格子を構築を検討した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

金属錯体磁性クラスターを用いたスピンプラストラレーションの研究は、1980年代より伊達等により始められたが、新しいフラストラレーション系の開発はなされていなかった。一方、配位高分子系では、三角格子状、あるいはかご格子状に配置を持つ化合物がいくつか知られているが、新交差相関物性発現に成功した例は全くない。しかし、本研究で得られた異核、混合原子価、混合スピクラスタヘリケートにおいては、新しい交差相関物性が見いだされる可能性が高いうえに、量子素子として道が開かれ、産業技術的なインパクト極めて高く、基礎研究としての意義は大きい。

研究成果の概要(英文)：In this research, we constructed a cluster helicate with spin frustration and aimed to explore new cross-correlation properties based on the concept of frustration. We tried to build a new spin structure by a topological approach and attempted to construct a new frustration system. First, using the method of synthesizing cluster helicates established by the applicant, we systematically synthesized heteronuclear, mixed-valence, and mixed-spin cluster helicates containing spin frustration. We investigated the formation of crystal lattices with spin frustration and polar spatial structures by controlling the topology of coordinate bonds using positional specificity.

研究分野：錯体化学

キーワード：スピンプラストラレーション クラスタヘリケート

## 1. 研究開始当初の背景

新しい化学の創成、あるいは機能性材料開発という観点から、様々な多重物性をもつ化合物の開発が進められている。特に、無機物を中心に交差相関物性を有する化合物群の探索が精力的に進められている。たとえば、ペロブスカイト型希土類マンガン酸化物  $\text{RMnO}_3$  がマルチフェロイクス物質であることが示された。これらの物質系では複数の自由度をもち、それぞれが相互に関連し秩序化することで、交差相関物性を発現する。金属錯体の分野においては、マルチフェロイクスを目指した化合物が数例合成されているが、全て2つの自由度、磁性と誘電性が独立に並存する化合物群であり、交差相関物性発現には至っていない。しかし、金属錯体は無機物に比べ、結晶構造、磁気的特性の制御が容易であることから、様々な特性をもつ化合物群の創成が可能ではある。ただ、交差相関物性開発という観点からの物質探索が遅れたためと思われる。たとえば、磁気物性に関する研究は、単分子磁石、一次元磁石をはじめとして物性科学をリードするものとなっている。しかし、誘電性に関しての金属錯体を用いた研究は、開始されたばかりである。一方、 $\text{RMnO}_3$  の強誘電性発現の起源が、スピンフラストレーションを伴うスピン秩序構造によるものであることが推定されている。スピンフラストレーションを内在する物質においては、巨視的な縮重度が低温まで残るが、多くの系ではスピン、電荷、格子、軌道の自由度のうち、複数の自由度が結合することで縮重を解き、フラストレーションの解消に至る。

したがって、マルチフェロイクス発現の根幹を担うスピンフラストレーションを有する化合物系の合理的構築、物質相の創成は、新しい交差相関物性の探索につながる。しかし、これまでに得られた交差相関物性を示す化合物群は全て遷移金属酸化物であり、構造と構成原子の組み合わせは限られており、螺旋空間をもつ新しい金属錯体、クラスターヘリケートの探索が待たれる。

## 2. 研究の目的

申請者はこれまでに、様々な金属イオンを用いて、三核クラスターを内包した5核クラスターヘリケートを合成している。銅(II)イオンを用いた場合、中心の三核部分のスピンフラストレーションが上下の銅(II)イオンにより D-M 相互作用を介して制御され、基底状態の縮重が極低温においてもほとんど解けず、特異的なスピンフラストレーションを示すことが明らかになった。このような螺旋空間内で起こる特異的な現象は他に類を見ないものであり、新規スピンフラストレーション系の開拓の重要性を示すものである。また申請者は、世界に先駆けて異なる金属イオンのトポロジーを持ち、上部が開いたオープンタイプの7核クラスターヘリケートの合成にも成功している。そこで本研究では、スピンフラストレーションを内在する金属錯体クラスターが螺旋空間内に配置されたクラスターヘリケートを構築し、フラストレーション概念を機軸とした新交差相関物性の開拓を目指す。そして、配位子の構造特異性を利用したトポロジカルなアプローチにより新しいスピン構造を実現し、新しいフラストレーション系の構築を行うことを目的とする。

## 3. 研究の方法

種々の金属イオンを含有するクラスターヘリケートの系統的合成とそれらの示す多電子酸化能(混合原子価状態)とスピン配置の精密制御を行うために、まず、新奇金属錯体磁気クラスターの合成を、申請者が開発したクラスターヘリケート合成法を用いて行なう。すなわち、金属錯体配位子を用いクラスターヘリケートを構築する。このクラスターヘリケートでは、異なる金属イオンを自由に配置させることが可能であるため、ホモスピン、ヘテロスピン等の多様なスピン系に変化させることも可能であるため、酸化還元による動的磁性、スピンフラストレーション制御も可能となる。

このようにして得られた化合物群の物性測定により、スピンフラストレーションを内在するクラスターヘリケートの探索を行う。まず、磁気的測定(極低温からの磁化率、ESR 測定)を行い、スピンフラストレーションの有無とその機構を明らかにする。さらに、極低温からの誘電率測定、比熱測定を行い、交差相関物性について理論計算の結果と合わせて考察する。

さらに、新しいスピンフラストレーション系の開発には、極性空間構造を制御することが不可欠と考えられるが、クラスターヘリケートを収容する空間を構築するために、非対称要素のないビルディングブロックを用いてアシンメトリックな極性空間を持つ MOF を合成する。MOF の配位空間にスピンフラストレーションを内在するクラスターヘリケートを挿入することにより、新たなフラストレーション系の構築を行う。

## 4. 研究成果

(1) スピンフラストレーションを内在するクラスターヘリケートを収容するために、極性空間を有する新たなハイブリッド MOF を合成した。

- (2) 異核クラスターヘリケート合成の前駆体となりうる銅-鉄、銅-クロム、銅-ランタノイド異核 2 核錯体と 4 核錯体の合成に成功し、その単分子磁石挙動を解析に成功した。
- (3) 異核クラスターヘリケートの最小単位である非対称な銅-ランタノイド 2 核錯体の合成に成功し、その単分子磁石挙動を検討した。
- (4) 5 核クラスターヘリケートとランタノイド錯体とのハイブリッド結晶の合成に成功し、その単分子磁石挙動を検討した。
- (5) キラル空間を有するシクロデキストリンに包接された 2 核金属錯体の物性を明らかにした。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Yoneda Ko, Kanazashi Ken, Kumagai Hitoshi, Ishikawa Ryuta, Kawata Satoshi	4. 巻 5
2. 論文標題 Noncentrosymmetric Supramolecular Hydrogen-Bonded Assemblies Based on Achiral Pyrazine-Bridged Zinc(II) Coordination Polymers with Pyrazinedione Derivatives	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Chemistry	6. 最初と最後の頁 179 ~ 186
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/chemistry5010015	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Hamaguchi Tomohiko, Ishikawa Ryuta, Mishima Akio, Hayami Shinya, Ohba Masaaki, Satoh Minoru, Kawata Satoshi	4. 巻 52
2. 論文標題 The structure and modified properties of a self-dimerised Cu( $\mu$ -1,2,4,5-tetraazapentalene) inclusion complex in $\alpha$ -cyclodextrins	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 4475 ~ 4480
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D3DT00176H	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 T. Hamaguchi, Y. Matsuda, N. Satomi, R. Ishikawa, S. Hayami, I. Ando, S. Kawata	4. 巻 211
2. 論文標題 Thermochromism in a dinuclear copper complex by spin state changes at various temperatures	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Polyhedron	6. 最初と最後の頁 115540-115543
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.poly.2021.115540	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 H. Kumagai, S. Kawata, Y. Sakamoto, and N. Setoyama	4. 巻 94
2. 論文標題 Metal(II) Ion Dependence on the Structures and Properties of Square-Grid Coordination Polymers of Tetrabromobenzenedicarboxylate and Pyrazine as Bridging Ligands	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Bull. Chem. Soc. Jpn.	6. 最初と最後の頁 1571-1578
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20210042	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kumagai Hitoshi, Setoyama Norihiko, Kawata Satoshi, Sakamoto Yoshiyuki	4. 巻 -
2. 論文標題 Metal(II) Ion Dependence on the Structures and Properties of Square-Grid Coordination Polymers of Tetrabromobenzenedicarboxylate and Pyrazine as Bridging Ligands	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20210042	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

#### 6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	石川 立太  (Ishikawa Ryuta)  (00736556)	福岡大学・理学部・准教授    (37111)	

#### 7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

#### 8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------