

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 17 日現在

機関番号：32665

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2009～2011

課題番号：21750153

研究課題名（和文） ポーラス結晶のナノ空間に取り込まれたゲスト分子の構造転移と誘電異常

研究課題名（英文） Dielectric Anomaly and Structural Transition of Guest Molecules Incorporated in Nanoporous Crystals

研究代表者

周 彪 (ZHOU BIAO)

日本大学・文理学部・助教

研究者番号：80434067

研究成果の概要（和文）：

[Cu<sub>3</sub>La<sub>2</sub>(IDA)<sub>6</sub>](H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> (n ≈ 9.0)は高温と 170K 付近に大きな誘電異常を示す。誘電測定と MD シミュレーションを結合し一次元トンネル空間内の多数の水分子の構造的、誘電的特性を明らかにした。また 4 員環のアゼチジンカチオンを内包した有機ペロブスカイト構造を持つ [(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>][Cu(HCOO)<sub>3</sub>]では、4 員環分子の ring-puckering motion の凍結に伴い、初めて金属酸化物の relaxor を上回るような大きな誘電異常が観測された。

研究成果の概要（英文）：

Guest water molecules confined in channels of porous crystals [Cu<sub>3</sub>La<sub>2</sub>(IDA)<sub>6</sub>](H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> exhibited antiferroelectric behaviors at high temperatures, and dielectric constants ( $\epsilon$ ) became very small at around 170 K. These puzzling temperature dependences of  $\epsilon$  are consistent with the results of molecular dynamics simulations. And, metal-organic perovskite with four-membered ring azetidinium cations, [(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>][Cu(HCOO)<sub>3</sub>] exhibited a very broad and unprecedentedly large dielectric peak ( $\sim 7 \times 10^5$  at 1 kHz) near 280 K. It is highly possible related to the ring-puckering instability of the four-membered ring ammonium cation.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2010 年度	900,000	270,000	1,170,000
2011 年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：ポーラス結晶、誘電性物質、ゲスト分子、分子運動の自由度

## 1. 研究開始当初の背景

申請者の研究室では、Mn<sup>2+</sup>と蟻酸イオン配位子によって形成された一次元チャンネル構造を持つ結晶[Mn<sub>3</sub>(HCOO)<sub>6</sub>](guest)を合成し、ゲスト分子の状態変化に伴う誘電率の温度

依存性を調べた。その結果、これまでに水、メタノールなどのゲスト分子の一次元的な分子集合体がナノ空間内でバルクな集合体と同様に擬似的「液体-固体転移」を示し、それが誘電率の大きな温度変化として観測できることがわかった(*Angew. Chem. Int. Ed.*,

117, 6666 (2005))。また、 $[\text{Mn}_3(\text{HCOO})_6](\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$ ではホスト格子が $\text{Mn}^{2+}$ によるフェリ磁性を低温で示すのに対し、ゲスト分子は165Kで強誘電転移を示すことがわかった。上述したように、分子物質特有の機能集積性を用い、ホスト格子の機能とゲスト分子の機能を足し合わせることに、初めての“マルチフェロイック”な多重機能性物質が得られた(*J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 15074 (2006))。

また、私達は一次元トンネル構造中に多数の $\text{H}_2\text{O}$ 分子が入ったiminodiacetate (IDA,  $[\text{NH}(\text{CH}_2\text{COO})_2]^{2-}$ )を架橋配位子とするポーラス結晶 $[\text{Cu}_3\text{La}_2(\text{IDA})_6](\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n \approx 9$ )の構造と誘電率の温度変化を調べた。結晶構造の温度変化からは、350度で水が凍る時のようにチャンネルに垂直方向には格子が不連続的に膨張するが、 $c$ 軸方向には位置の自由度が残り、その自由度が180度以下で凍結すると思われ、一次元の水の相転移が誘電異常として現れている事が推定された(B. Zhou, 第57回錯体化学討論会)。即ち一次元チャンネル内の水分子は350K近傍で“一次元液体状態”から“反強誘電性固体状態”に転移するものと考えられた(H. Cui, B. Zhou, L. Long, Y. Okano, H. Kobayashi, and A. Kobayashi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 3376 (2008))。これまでの研究によって、ポーラス分子空間に閉じこめられた一次元水分子集合体がバルク状態とは異なる温度で「固体—液体転移」を起こし、それに伴い、誘電転移が誘発される事が明らかになってきた。

## 2. 研究の目的

申請者らは最近一次元チャンネル構造を持つポーラス結晶のナノ空間に閉じ込められたゲスト分子の位置の自由度や分子運動の自由度が温度変化とともに凍結、融解する現象を解明すると共に、その研究を通して、新規な誘電性物質の開発を試みてきた。本研究では、ポーラス構造を持つ遷移金属錯体結晶を合成し、ゲスト分子として、これまで調べてきた有極性分子(アセトン、メタルー、水分子など)に加えて、特有の大きな振幅のリングパッカリング振動の自由度を持つ4員環分子を用い、ナノ分子空間内の分子の状態を、結晶構造、熱測定、誘電測定を通して研究する。また、チャンネル内の水および有機分子の状態変化と4員環ゲスト分子のチャンネル内のリングパッカリング振動の凍結と融解およびそれに伴う誘電異常の観測を行う。また、これらの研究を通して分子ナノ空間内にある分

子運動、分子集団の状態について研究を進め、分子運動の自由度の「凍結」を利用した機能性物質の開拓を試みる。

## 3. 研究の方法

本研究計画では、現在までに作成可能であることが確認され、興味深い特性がわかり始めているポーラス結晶とゲスト分子の組み合わせを中心にその周辺の物質系を含めて研究する予定である。

(1) $[\text{Cu}_3\text{La}_2(\text{IDA})_6](\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n \approx 9$ )と同型構造をもち、同様に多くの水分子をゲスト分子として含むポーラス結晶 $[\text{Cu}_3\text{Ln}_2(\text{IDA})_6](\text{H}_2\text{O})_n$  ( $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Ho}, \text{Er}$ など稀土類元素)の作成を行い、チャンネル内の水分子の“擬似液体—固体転移”について詳細に調べ、誘電転移と“一次元水”の状態変化との関連を解明する。また、チャンネル内のゲスト分子の集団の「液体 $\leftrightarrow$ 固体相転移現象」の“普遍性”を明らかにするために類縁物質を系統的に調べる。

(2)申請者のグループによりこれまでに、蟻酸イオンを架橋配位子とし、ペロブスカイト構造を持つ遷移金属錯体結晶、(ammonium cation) $^+[\text{M}(\text{HCOO})_3]^-$  ( $\text{M} = \text{Mn}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$ 等)の合成がなされ、Ammonium cationとして4員環分子、 $(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2^+$ を導入した結晶も得られている。室温および低温の構造解析により、4員環陽イオン $(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2^+$ のチャンネル内のリングパッカリング振動の凍結と融解が予想されている $(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2^+[\text{M}(\text{HCOO})_3]^-$ の構造相転移(振動の自由度の凍結)の詳細な検討や、誘電特性の研究に取り組む。

## 4. 研究成果

(1)ポーラス結晶 $[\text{Cu}_3\text{La}_2(\text{IDA})_6](\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n \approx 9$ )の水の運動: 私達は一次元トンネル構造中に多数の $\text{H}_2\text{O}$ 分子が入ったポーラス結晶 $[\text{Cu}_3\text{La}_2(\text{IDA})_6](\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n \approx 9$ )では170 Kと350 K近傍に大きな誘電異常を見出し、350 K近傍では反強誘電履歴曲線が観測される事などを報告してきた。また、一般に、ゲスト分子の位置はポーラス空間内で無秩序化する傾向があり、構造情報の欠如が物性解明の妨げとなることが多い。この点を克服するために本プロジェクトではX線構造解析、誘電測定に加え、分子動力学(MD)シミュレーションを行い、ポーラス空間内に形成されたナノ分子集団の物理化学的特性の解明に寄与する事を目指した。

上述の $[\text{Cu}_3\text{La}_2(\text{IDA})_6](\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n \approx 9$ )に引き

続いて、一次元ナノ水分子集合体の特性を確認するために、La を Nd、Sm、Gd、Ho、Er に交換した一連の  $[\text{Cu}_3\text{Ln}_2(\text{IDA})_6](\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n \approx 9$ ) の結晶を作り、それらの誘電特性および格子定数の温度変化を調べた。その結果、 $[\text{Cu}_3\text{Ln}_2(\text{IDA})_6](\text{H}_2\text{O})_n$  内の水分子集団 (Fig. 1) はチャンネル方向に垂直な電場に対しては誘

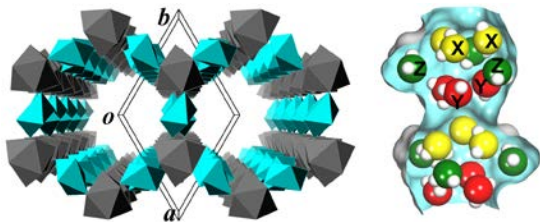


Fig. 1  $[\text{Cu}_3\text{Ln}_2(\text{IDA})_6](\text{H}_2\text{O})_n$  の結晶構造とポーラス空間内の水分子

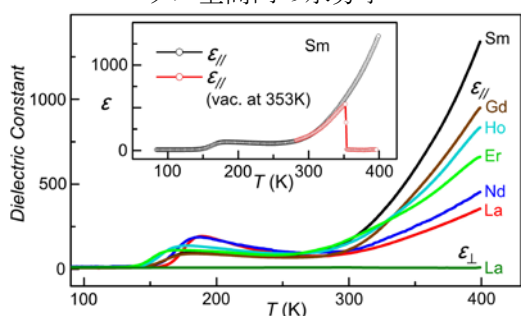


Fig. 2  $[\text{Cu}_3\text{Ln}_2(\text{IDA})_6](\text{H}_2\text{O})_n$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Ho}, \text{Er}; n \approx 9$ ) の誘電率の温度依存性

電率が小さく、特別な温度依存性を示さないが、チャンネル方向に平行な電場に対しては、高温領域では温度とともに激しく増大し、特に、 $[\text{Cu}_3\text{Sm}_2(\text{IDA})_6](\text{H}_2\text{O})_n$  の誘電率は 400 K で 1300 という非常に大きな値になることを見出した (Fig. 2)。高温領域で、誘電率が温度とともに増大することから、ゲスト水分子集団は誘電的に“秩序状態”にあることが推定される。事実、高温では La、Sm、Gd 系のいずれについても反強誘電的な履歴曲線が観測され、ゲスト水分子は反強誘電秩序状態にあることを確認した。一方、低温では (特に  $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$  の場合)、誘電率は温度降下と共に増大し、反強誘電的な水分子集団に加えて、常誘電状態を示す“乱れた水分子”が共存していることが推定された。水分子の熱運動を MD シミュレーションによって調べると、ゲスト水分子の多くは 170 K 以上で一次元ブラウン運動のような動きを示すこと、また、170 K 以下で (凍結した) 水分子の位置は単結晶 X 線構造解析で決定された位置とよく一致する事が判った (Fig. 3)。また、Fig. 2 に見られる 170 K 近傍の誘電率の急激な減少は水分子の位置自由度の凍結に対応している事が推定された。

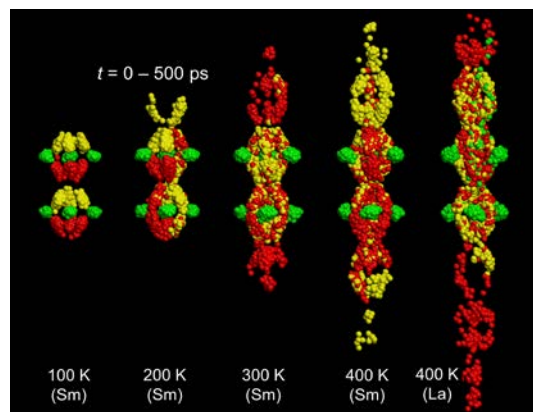


Fig. 3 ポーラス空間内の水の MD シミュレーション

(2) 四員環アゼチジンカチオンを内包した金属—有機ペロブスカイト構造 ( $\text{ABX}_3$ ) を持つ  $[(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2][\text{Cu}(\text{HCOO})_3]$  結晶の誘電特性：有機ペロブスカイト型金属錯体分子の極性を利用した強誘電体や反強誘電体の開発に興味を持たれている。例えば、ゲストを水分子としたポーラス分子性結晶や、回転自由度を持つ超分子系を利用した強誘電性の結晶などが挙げられる。四員環分子は特徴的なリングパッカリング振動の自由度を持ち、分子は高温で平面、低温で折れ曲がり構造を示す可能性を持つ。

本研究では四員環骨格をもつアゼチジンカチオンを含み  $\text{ABX}_3$  の組成比を持つ有機ペロブスカイト型金属錯体の結晶、 $[(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2][\text{M}(\text{HCOO})_3]$  ( $\text{M} = \text{Cu}, \text{Mn}, \text{Zn}$ ) を作成し、誘電率を調べた ( $\text{A} =$  アゼチジンカチオン、 $\text{B} =$  金属イオン、 $\text{X} =$  ギ酸アニオン)。金属を銅とした結晶、 $[(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2][\text{Cu}(\text{HCOO})_3]$  の単結晶 X 線構造解析の温度変化の実験により、アゼチジンカチオンのリングパッカリング運動の自由度の凍結、融解に伴った構造相転移が観測された (Fig. 4)。

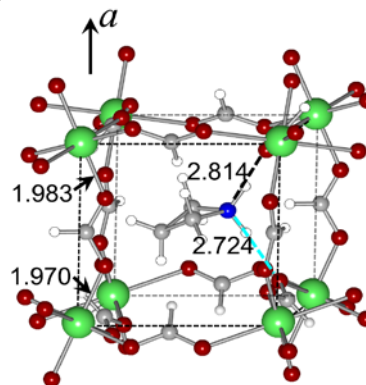


Fig. 4  $[(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2][\text{Cu}(\text{HCOO})_3]$  の低温構造

また、極めてゆっくりとした温度変化 (約

2°/h)によって誘電率の温度依存性の測定を繰り返すことにより、広い温度範囲できわめて大きな誘電異常が観測され、280 K付近では前例の無い程、巨大な誘電率( $\epsilon_1$  約  $10^6$ , 1kHz)を示した(Fig. 5)。また、誘電率は非常に大きな周波数依存性を示す。この誘電異常は、280 K以下の温度で微小な分極ドメインが緩やかな温度変化に伴い、結晶中に非平衡的に成長することによるのではないかと推測している。金属イオンをマンガン、亜鉛とした結晶も同様な構造相転移、巨大な誘電異常を示すことを見出している。このような巨大な誘電異常はこれまでペロフスカイト構造を持つ金属酸化物(リラクサー)でのみ知られていたが、おそらく四員環分子のリラクサーを上回るような大きな誘電異常が観測されたのではないかと考えている。

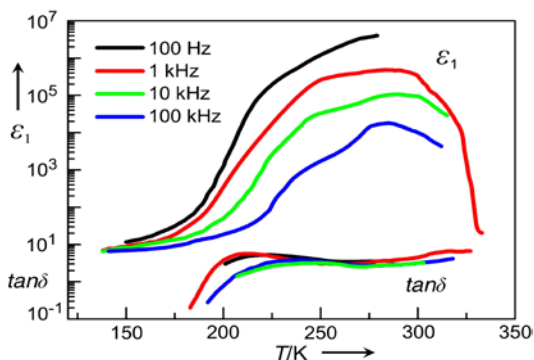


Fig. 5  $[(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2][\text{Cu}(\text{HCOO})_3]$ の誘電率の温度変化と周波数依存性

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 4 件)

- (1) Biao Zhou,\* Akiko Kobayashi,\* Zhe-Ming Wang, La-Sheng Long, and Hayao Kobayashi\* “Anomalous Dielectric Behaviour and Thermal Motion of Water Molecules Incorporated in Porous Crystals”, *physica status solidi (c)*, 9, 1216-1218 (2012), DOI: 10.1002/pssc.201100717 (査読あり)
- (2) Biao Zhou, Yuji Imai, Akiko Kobayashi,\* Zhe-Ming Wang and Hayao Kobayashi\*, “Giant Dielectric Anomaly of Metal-Organic Perovskite with Four-membered Ring Ammonium Cation”, *Angewandte Chemie International Edition*, 50, 11441-11445 (2011), DOI: 10.1002/anie.201105111 (査読あり)
- (3) Biao Zhou, Akiko Kobayashi\*, Heng-Bo Cui, La-Sheng Long, Hiroki Fujimori, and

Hayao Kobayashi\*, “Anomalous Dielectric Behavior and Thermal Motion of Water Molecules Confined in Channels of Porous Coordination Polymer Crystals”, *Journal of the American Chemical Society*, 133, 5736-5739 (2011), DOI: 10.1021/ja200978u (査読あり)

- (4) Biao Zhou, Yuji Imai, Akiko Kobayashi\*, Zheming Wang, and Hayao Kobayashi\*, “Dielectric Properties of Water Chains Incorporated in Porous Coordination Polymer Crystal  $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2]$ ”, *Chemistry Letters*, 40, 1098-1100 (2011), DOI: 10.1246/cl.2011.1098 (査読あり)

[学会発表] (計 9 件)

- (1) “アゼチジンカチオンを含む有機ペロフスカイト型金属錯体の誘電異常”, 今井勇二, 周彪, 小林昭子, 小林速男, 日本化学会第92春季年会(慶應義塾大学, 日吉, 2012年3月)
- (2) “新規な電子機能性を示す分子物質の開発—分子性稀薄磁性合金と巨大な誘電異常を示す有機ペロフスカイト” 小林昭子, 周彪, 小林速男, 新学術領域研究“分子自由度が拓く新物質科学”第6回領域会議(ホテル岩沼屋, 仙台, 2012年1月)
- (3) “金属錯体ポリマー結晶を用いた新しい誘電体の開発”, 周彪, 小林昭子, 小林速男, 分子アンサンブル2011(理研, 和光, 2011年11月)
- (4) “Dielectric Properties of Water Molecules in Porous Crystal,  $[\text{Ln}_2\text{Cu}_3(\text{IDA})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (Ln = La, Nd, Sm, Gd, Ho, Er;  $n \approx 9.3$ )”, Biao Zhou, Akiko Kobayashi and Hayao Kobayashi, *The 9th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Ferromagnets (ISCOM2011)*, Poznań, Poland, September, 2011.
- (5) “新規な電子機能性を示す分子物質の開発-単一分子性伝導体 multi-frontier  $\pi$ -d 系と新しいポーラス誘電体”, 小林昭子, 周彪, 小林速男, 新学術領域研究“分子自由度が拓く新物質科学”第5回領域会議(東京大学, 本郷, 2011年6月)
- (6) “ポーラス結晶  $[\text{Ln}_2\text{Cu}_3(\text{IDA})_6]n\text{H}_2\text{O}$  (Ln = La, Nd, Sm, Gd, Ho, Er;  $n \approx 9.0$ )にとり込まれた水分子の誘電特性”, 周彪, 小林昭子, 小林速男, 新学術領域研究“分子自由度が拓く新物質科学”第4回領域会議(東京大学, 本郷, 2011年1月)
- (7) “ポーラス結晶  $[\text{Ln}_2\text{Cu}_3(\text{IDA})_6]n\text{H}_2\text{O}$  (Ln = La, Nd, Sm, Gd, Ho, Er;  $n \approx 9.3$ )に取り込

まれた水分子の誘電特性” 周彪, 小林昭子, 小林速男, 私立大学戦略的基盤形成事業 [構造制御および電子状態制御に基づく新物質の開発]2010 年度研究発表会 (日本大学, 桜上水, 2010 年 12 月)

- (8) “新規な電子機能を持つ分子物質の開発” 周彪, 小林昭子, 小林速男, 私立大学戦略的基盤形成事業 [構造制御および電子状態制御に基づく新物質の開発]2009 年度研究発表会 (日本大学, 桜上水, 2010 年 3 月)
- (9) “ポーラス錯体結晶の誘電率の温度変化” 周彪, 小林昭子, 小林速男, 私立大学戦略的基盤形成事業 [構造制御および電子状態制御に基づく新物質の開発] キックオフミーティング (日本大学, 桜上水, 2009 年 7 月)

#### 6. 研究組織

(1)研究代表者

周 彪 (ZHOU BIAO)

日本大学・文理学部化学科・助教

研究者番号：80434067

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし