

平成 29 年 5 月 25 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26410083

研究課題名(和文)多孔性キラル強磁性体と超分子カチオンローターによるマルチフェロイクス材料開発

研究課題名(英文) Development of molecular multiferroic materials based on supramolecular cation rotators and porous ferromagnetic metal complexes with chiral space group

研究代表者

久保 和也 (KUBO, Kazuya)

北海道大学・電子科学研究所・助教

研究者番号：90391937

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：有機アンモニウム/クラウンエーテル超分子カチオン構造と強磁性多孔性金属錯体の複合結晶を用いた分子性マルチフェロイクス材料の開発を行い、以下の成果が得られた。(1)種々の置換基をもつクラウンエーテルを簡便に合成する手法を確立。(2)種々の超分子カチオンとジヒドロキシベンゾキノン誘導体架橋型多孔性金属錯体複合体を合成。その一部の単結晶化に成功。(3)強誘電性発現に必要な極性点群をもつオキサレート架橋型強磁性金属錯体/超分子カチオン複合結晶作成に成功。(4)クラウンエーテル含有チア디아ゾール有機分子を用いた分子性マルチフェロイクス材料開発への展開。

研究成果の概要(英文)：Following results on development of molecular multiferroic materials constructed by supramolecular structures based on organic ammonium cation/crown ether derivatives and porous metal complexes exhibiting ferromagnetic behavior were obtained. (1) Development of synthetic route for crown ether derivative with various substituents (2) Combined crystals based on the supramolecular structures and the porous metal complexes bridged by dihydroxybenzoquinone derivatives were obtained. (3) Polar ferromagnetic crystal exhibiting large dielectric responses was synthesized by using the supramolecular cation and porous oxalate metal complex. (4) New expansion of development of molecular multiferroic materials based on organic compounds including crown ether and thiadiazole moieties.

研究分野：機能性材料開発

キーワード：分子性物質 マルチフェロイクス材料 強磁性 強誘電性 金属錯体 超分子構造

1. 研究開始当初の背景

本研究課題は、磁化と電気分極が強い相互作用をもつマルチフェロイック材料の構築と、その発現原理の解明を、分子ローター構造と多孔性キラル磁性体の融合という新しい発想に基づく手法を用いて行うことを目的とした。

現在使われているメモリーは、多くの場合、強誘電性あるいは強磁性のどちらか一方を利用して情報の記録を行っている。マルチフェロイック物質は強誘電性と強磁性が相関する物質で、これをメモリー素子として用いれば原理上非常に多くの情報を記憶することができる多値メモリーの開発に期待が寄せられている。

現在、マルチフェロイック材料は、 BiFeO_3 、 TbMoO_3 、 $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ 、 CuFeO_2 、 $\text{Ba}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ 、 $\text{Bi}_2\text{NiMnO}_6$ 、など無機物を用いた研究が大勢を占めている [1-6]。無機物の場合、組み合わせる原子の種類により、ある程度一義的にその構造が決まるため、物性発現の予測が立てやすい。例えば、 $\text{Ba}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ は、図 1 A に示すような構造を持つ。磁気モーメントは結晶軸に沿って周期的に変化するいわゆるらせんスピンを示している。電気分極 P が起こり、強誘電性が発現するためには、構造がキラルである必要があるが、らせんスピンはこの条件を満たす。各磁気モーメントはこまのように円錐状に回転するので、らせんスピンは弱い磁場 B の影響を大きく受けることができる (図 1B-D) [4]。このように構造が構成元素により一義的に決まるため、その組成変化による物性制御がやりやすくなる。

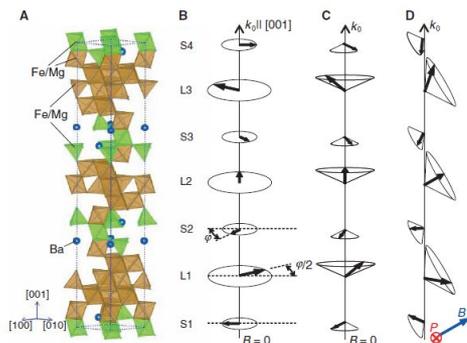


図 1 $\text{Ba}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ の結晶構造とスピンの電場の相関 (参考文献 4 から転載)

ところが、無機物を中心とした物質開発は、既知物質を基にした物質開発になりやすい。ルーチンワーク的に、組成を変化させられる利点がある。しかし劇的な物性変化を期待するのは難しい。例えば、図 1 A に示した $\text{Ba}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ の電気磁気効果発現温度は 50K と非常に低い。その転移点を変化させようとしても、組成をわずかに変化させるくらいしか手法がない。しかも、無機物質の合成条件は非常に、厳しいものが多い。例えば上述の $\text{Bi}_2\text{NiMnO}_6$ は、6 万気圧もの圧力をかけ

ないと合成することができない [5]。

上記の問題を解決するためには、新しい発想に基づいた材料の設計指針を構築することが必要である。そこで本研究課題では、“分子ローター型マルチフェロイクス” という新しい概念に基づく材料開発を提案した。磁化と電気分極の相互作用によりマルチフェロイクスを発現させるためには、無機、有機材料問わず、結晶内で強磁性を司る部位と、強誘電性を司る部位が共存することが必要になることが、上記に示した無機化合物の例からも明らかである。分子性物質には、設計性、加工性に優れるという無機物にはない利点がある。その利点を生かすことにより、カチオン性の分子ローターを設計・合成しその部位に強誘電性発現を担わせる。磁性は対アニオンが担うような結晶を設計し、新たな手法によるマルチフェロイクス発現を目指す。本研究では、構成分子の設計・合成のみならず、結晶内における分子配列が物性に及ぼす影響も詳細に検討し、分子性物質による電気磁気効果発現に向けた機序を得ることを目指した。

2. 研究の目的

そこで本研究では、強誘電発現部位として結晶内で分子回転可能な超分子カチオンを、強磁性発現が可能な $[\text{M}^{\text{III}}\text{M}^{\text{III}}(\text{C}_6\text{O}_4\text{X}_2^{2-})_3]$ 型多孔性キラル金属錯体に導入し、新たな分子性マルチフェロイクス材料構築することを目的とした。水素結合などの弱い相互作用で形成される超分子カチオンローター構造と $[\text{M}^{\text{III}}\text{M}^{\text{III}}(\text{C}_6\text{O}_4\text{X}_2^{2-})_3]$ 型金属錯体を組み合わせた塩の探索を行い、誘電特性測定および磁気特性測定により、強誘電性および強磁性の共存した系の確立を目指す。SHG (Second Harmonic Generation: 第二次高調波発生) スペクトル測定、比熱測定、電気磁気効果測定など、種々の物性測定を通じて、超分子カチオンローターと $[\text{M}^{\text{III}}\text{M}^{\text{III}}(\text{C}_6\text{O}_4\text{X}_2^{2-})_3]$ 型金属錯体を組み合わせた塩の、強磁性と強誘電性の相関を検討し、分子性マルチフェロイクス材料への展開可能性を探った。

申請者と共同研究者は、超分子ローター構造を持つ $(m\text{-fluoroanilinium})(\text{dibenzo}[18]\text{crown-6})[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ が、 $T_c = 346 \text{ K}$ の強誘電体となることを初めて報告した [7]。この塩の結晶中で、 $m\text{-fluoroanilinium}$ と $\text{dibenzo}[18]\text{crown-6}$ は、図 2 にしめすような超分子ローター構造を形成する。このような超分子ローター構造は、 180° Flip-Flop 運動が可能であり、外部電場によりその運動を制御することにより、ダイポールの向きが変化し、結果として結晶に自発分極が発生する。すなわち、分子ローター構造を用いてローターの双極子モーメントを反転 (向きを変化) させることで強誘電性を発現するという全く新しい原理に基づいた秩序 - 無秩序型の

分子性強誘電体である。我々が次に目指すのは、分子ローターを用いた単なる強誘電体ではなく電気磁気効果を代表とする複合的な機能を発現するマルチフェロイクス材料の開発である。

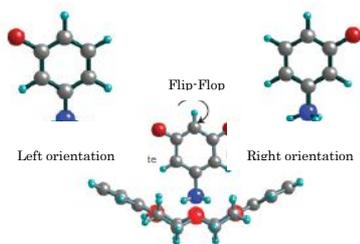


図 2 分子ローターの Flip-Flop 運動

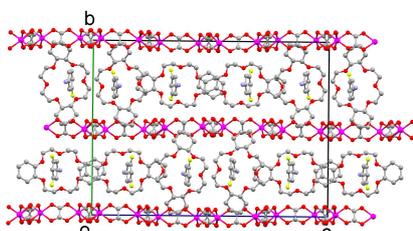


図 3 $(m\text{-fluoroanilinium}^+)(\text{cis-syn-cis-dicyclohexano[18]crown-6})[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}(\text{oxalate})_3]$ の構造

分子ローター型マルチフェロイクスを実現するためには、まず磁性発現部位を検討する必要がある。我々は、金属イオンの組み合わせにより強磁性や反強磁性、メタ磁性など様々な磁性を発現することができる多孔性 $[\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}(\text{oxalate})_3]$ 金属錯体に着目してきた [8]。本研究開始前に、我々はすでに、 $(m\text{-fluoroanilinium}^+)(\text{cis-syn-cis-dicyclohexano[18]crown-6})$ 超分子カチオンが、二次元八ニカム構造を有する $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}(\text{oxalate})_3]$ アニオンに取り込まれ結晶化することを確認している (図 3)。さらに、この化合物は 5.5 K で強磁性転移を起こす。つまり、超分子ローターカチオンと多孔性強磁性アニオンからなる結晶では、超分子ローターによる強誘電性およびアニオン部分による強磁性発現が可能であり、両者の相関によるマルチフェロイクス材料構築の必要条件を満たしていた。当時の課題は、(1) 結晶内における超分子カチオンの回転に必要な空間の確保、ならびに回転障壁小さな回転子の構築、(2) 強誘電性発現に必要な空間群を持つ結晶の作成であった。そこで本研究では、(1)と(2)を以下の手法により検討し、分子性マルチフェロイクス材料開発の端緒を得ることを目指した。

(1)有機アンモニウムカチオンなど様々な回転子とクラウンエーテル誘導体を合成し、結

晶内においてより小さな回転障壁を有する超分子カチオンの検討・開発を行った。(2)上述のオギザレート錯体より大きな空隙を形成することができる多孔性強磁性アニオンとして、ジヒドロキシベンゾキノ誘導体を架橋配位子とする金属錯体アニオンを導入し、超分子ローターの回転に必要な空間を確保する。この錯体は、キラル構造を有する。従ってアニオン性キラル強磁性体による、強誘電性発現に必要な結晶対称性制御手法の確立も目指した。

3. 研究の方法

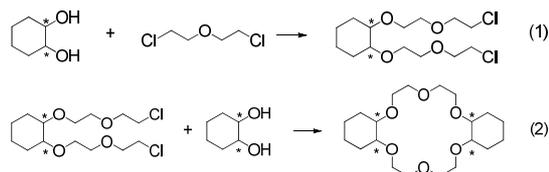
研究は以下の内容を純に検討した。

- (1)種々の置換基をもつクラウンエーテルの合成法検討。
- (2)超分子カチオン/ジヒドロキシベンゾキノ誘導体架橋型金属錯体複合体の合成法確立と物性評価。
- (3)超分子カチオン/オギザレート架橋型金属錯体複合体の合成と再評価
- (4)分子性マルチフェロイクス開発への新たな展開。

4. 研究成果

- (1)種々の置換基をもつクラウンエーテルの合成法検討。

本研究課題で、検討したクラウンエーテル合成法を示す。以下は、ジシクロヘキサノ [18]クラウン-6 の合成法に関するスキームである。



スキーム 1 ジシクロヘキサノ 18 クラウン 6 の合成法

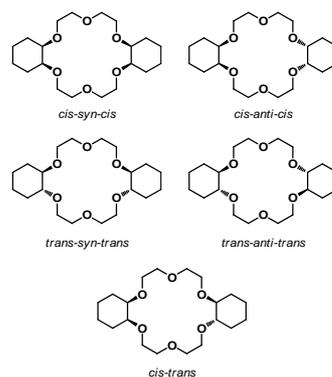


図 2 ジシクロヘキサノ 18 クラウン 6 の構造異性体

シクロヘキサンジオールとビス(2-クロロエチル)エーテルを反応させる(反応 1)ことにより得られた生成物を、さらにシクロヘキサンジオールと反応させることによりジシクロヘキサノ 18 クラウン 6 を得ることがで

きる(反応2)。シクロヘキサジオールは、不斉炭素原子を4つもつため光学活性体を含め5つの構造異性体が存在する。これは原料のシクロヘキサジオールの立体構造を規定することにより、全て作り分けが可能である。さらに、原料に様々なジオール体を用いれば、種々の置換基をもったクラウンエーテル誘導体を簡便に得ることが可能となった。汎用的なクラウンエーテル誘導体の合成法を確立し、超分子カチオンの回転制御を目的とした固定子の開発に大きく寄与できる結果である。

(2) 超分子カチオン/ジヒドロキシベンゾキノ誘導体架橋型金属錯体複合体の合成法確立と物性評価。

ジヒドロベンゾキノ誘導体の合成

ジヒドロベンゾキノ(dhbq-H₂)クロラニル酸(Cl-dhbq-H₂)、ブromanil酸(Br-dhbq-H₂)は購入可能であるが、ヨウダニル酸(I-dhbq-H₂)は、ジヒドロベンゾキノのアミン誘導体を経た合成経路により得た。

超分子カチオン/ジヒドロキシベンゾキノ誘導体架橋型多孔性金属錯体複合体

目的とする金属錯体複合体の合成は、の配位子を有するクロム(III)錯体と塩化マンガ(II)のメタノール溶液と、超分子カチオン前駆体(有機アンモニウム塩またはピリジニウム塩/クラウンエーテル誘導体混合物)のメタノール溶液を室温で拡散させることにより合成した。

種々の超分子カチオンとジヒドロキシベンゾキノ誘導体架橋型多孔性金属錯体複合体を得たが、中でも(cation)([18]crwon-6)[MnCr(dhbq)₃]

(cation = *m*-フルオロアニリニウム、4-アミノピリジニウム、3-フルオロ-4-メチルアニリニウム)と(*m*-フルオロアニリニウム)([18]crwon-6)[MnCr(Cl-dhbq)₃]については、微小単結晶の作製に成功した。現在、これらの単結晶構造解析を行っている。

今回目的とした多孔性金属錯体は、構造解析あるいは種々の物性測定に不向きな粉末試料あるいはかなり微少な結晶として得られる傾向が強い。従って、現在良質な単結晶を得るために、水熱合成法を含め、様々な合成法を検討している。

(3) 超分子カチオン/オギザレート架橋型金属錯体複合体の合成と再評価

(2)の比較物質として、超分子カチオン/オギザレート架橋型金属錯体複合体の合成も平行して行った。これらの金属錯体系では、種々の単結晶が得られたものの、結晶溶媒を含み大気中で不安定な結晶が多く、磁気測定や誘電率測定など種々の物性評価に不向きな結晶がほとんどであった。研究計画時に予想したとおり(2)の複合錯体系に比べ分子性マルチフェロイクス材料開発には不適な化合物群であった。しかし、検討した化合物の

うち(anilinium)(benzo[18]crown-6)[Mn^{II}Cr^{III}(oxalate)₃]複合結晶は、大気中で安定な結晶を生成した。この結晶は、図3に示した結晶構造と同様、[Mn^{II}Cr^{III}(oxalate)₃]アニオン錯体と超分子カチオンがそれぞれ層状構造を形成し、それらが交互に積層した構造を構築していた。[Mn^{II}Cr^{III}(oxalate)₃]錯体は、典型的な二次元八ニカム構造であった。この結晶の空間群は、極性点群の*P*₂₁であり、強誘電性発現に必要な対称心をもたない構造であった。これは、SHG(Second Harmonic Generation:第二次高調波発生)スペクトル測定からも確認している。また誘電率を測定したところ、300 K以上の温度領域で結晶内分子運動に起因すると考えられる大きな誘電応答が見られた。磁化率の温度変化はキュリーワイス的な挙動が見られ、ワイス温度は+13.0 Kであった。交流磁化率の測定から、この結晶の強磁性転移温度は5.5 Kであった。従ってこの結晶は、分子性マルチフェロイクス材料に必要な、「極性点群」、「誘電応答」、「強磁性発現」を全て満たす化合物であり、今後の分子性マルチフェロイクス開発に対するモデル化合物として好適な結晶である。現在、さらに詳細な物性評価を進めている。

(4) 分子性マルチフェロイクス開発への新たな展開。

(1)の合成法を確立できたことにより、新たな分子性マルチフェロイクス材料開発への展開も期待できるようになった。例えば、図3に示した同一分子内にクラウンエーテル部位とチアディアゾール部位をもつ化合物は、芳香環が置換したクラウンエーテルを原料として合成できる可能性が高い。チアディアゾール分子は、分子磁性体として好適な材料である。従って、このような化合物を用いれば、同一分子内に強誘電性を発現する超分子カチオンローター部位と強磁性を発現するチアディアゾール部位を共存させることが可能となり、強磁性と強誘電性の相互作用が必要なマルチフェロイクス材料開発において好適な材料となる可能性が高い。現在これらの分子の合成法を確立するとともに、超分子カチオン形成方法を探り、新たな分子性マルチフェロイクス材料構築へ展開を行っている。

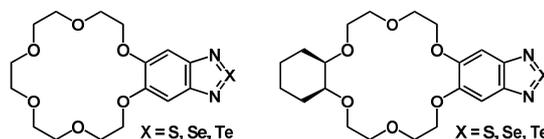


図3 分子内にクラウンエーテル部位とチアディアゾール部位をもつ有機分子の例

まとめ

本研究課題では、分子性マルチフェロイクス材料開発を目的として強磁性を発現する

多孔性金属錯体と超分子カチオンローター構造を組み合わせた種々の複合結晶を作製した。結晶化が困難ではあったが、当初の目的通り、超分子カチオン/ジヒドロキシベンゾキノン誘導体架橋型金属錯体複合体を得ることに成功した。また、オギザレート架橋型金属錯体と超分子カチオンローターの複合結晶では、誘電応答と強磁性が共存する結晶が得られ、分子性マルチフェロイクス開発のモデル化合物として好適な結晶として物性評価を続けている。さらに、本研究で得られたクラウンエーテル誘導体合成に関する知見を生かし、有機分子のみを用いた新たな分子性マルチフェロイクス開発へも展開できる可能性を見いだすことができた。現在、本研究で得られた知見を元に、新たな分子性マルチフェロイクス開発を進めている。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 2 件)

Yu Ohshima, Kazuya Kubo, Takashi Matsumoto, Heng-Yun Ye, Shin-ichiro Noro, Tomoyuki Akutagawa, Takayoshi Nakamura, One-dimensional supramolecular columnar structure of *trans-syn-trans*-dicyclohexano[18]crown-6 and organic ammonium cations, *CrystEngComm*, **2016**, *18*, 7959-7964. (査読あり)
DOI: 10.1039/c6ce00980h

Jun Xiong, Kazuya Kubo, Shin-ichiro Noro, Tomoyuki Akutagawa, and Takayoshi Nakamura, Self-assembled Structure of Inorganic-Organic Hybrid Crystals Based on Keggin Polyoxometallates [$\text{SMo}_{12}\text{O}_{40}^{2-}$] and Supramolecular Cations, *Crystal Growth & Design*, **2016**, *16*, 800-807. (査読あり)
DOI: 10.1021/acs.cgd.5b01388

〔学会発表〕(計 4 件)

Kazuya Kubo, Yin-Nan Yan, Shin-ichiro Noro, Tomoyuki Akutagawa, Takayoshi Nakamura, Relaxer Type Dielectric Response Caused by The Molecular Motion of Supramolecular Cation in The Solid State. Core-to-Core / Leverhulme Trust 5th Joint Workshop on Organic Electronics of Highly Correlated Molecular System. 2016年9月28日、Novosibirsk (Russia)

Kazuya Kubo, Masashi Yoshitake, Toru Endo, Shin-ichiro Noro, Tomoyuki Akutagawa, Takayoshi Nakamura, Structural Design of Coordination Polymers Based on Manganese and Chromium ions Bridged by Oxalate Ligands Including Bulky Organic Cations. The 15th International Conference on Molecular-Based Magnets. 2016年9月5日、仙台国際センター(宮城県仙台市)

Kazuya Kubo, Masashi Yoshitake, Toru Endo, Shin-ichiro Noro, Tomoyuki Akutagawa, Takayoshi Nakamura, 有機固体の伝導性・光伝導性と関連現象に関する大12回日中合同シンポジウム。2016年10月17日、早稲田大学、(東京都新宿区)

久保和也、分子性化合物合成に基づく有機電子材料開発、東北大学多元物質科学研究所高分子・ハイブリッド材料研究センター(PHyM)若手フォーラム。2017年2月27日、東北大学(宮城県仙台市)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://fnm.es.hokudai.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

久保 和也 (KUBO, Kazuya)

北海道大学・電子科学研究所・助教

研究者番号: 90391937

(2) 連携研究者

中村 貴義 (NAKAMURA, Takayoshi)

北海道大学・電子科学研究所・教授

研究者番号: 60270790