

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 9 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24750050

研究課題名(和文) 交差型マルチフェロイック金属錯体の創成

研究課題名(英文) Syntheses and physical properties of multi-ferroic metal complexes

研究代表者

星野 哲久 (NORIHISA, HOSHINO)

東北大学・多元物質科学研究所・助教

研究者番号：30551973

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円、(間接経費) 1,080,000円

研究成果の概要(和文)：配位子に極性回転部位をもつ磁性錯体ユニットを合成し、これを連結・集積することで強誘電と強磁性を同時に発現するマルチフェロイック金属錯体の創製について研究を行った。フルオロアダマンチル基を配位子にもルテニウム二核錯体を合成し、100 K において固体内回転運動に由来する誘電緩和異常を観測した。また磁気的にも大きな異方性を持つため、強誘電強磁性体の構成素子として有用であることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Diruthenium(II,III) tetracarboxylate complexes bearing polar molecular rotators,  $[\text{Ru}_2(\text{R-AdCOO})_4(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$  (R = H, F, and OH) were prepared to assemble them into molecular multi-ferroic materials using bridging ligands. Rotational order-disorder transitions were observed by means of dielectric measurements and single X-ray structure analysis. In addition,  $S = 3/2$  ground spin state with large magnetic anisotropy was confirmed by magnetic measurements. The dielectric and magnetic properties strongly suggested that the prepared diruthenium complex in this work is suitable for fabrication of molecular-based multi-ferroic materials.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・錯体化学

キーワード：金属錯体化学 誘電性 分子磁性 分子ローター

### 1. 研究開始当初の背景

強誘電性と強磁性を同時に示す強誘電 - 強磁性体 (マルチフェロイック物質) は、新しい機能性材料と物性物理の観点から関心を集めている。この研究分野では日本が世界をリードしており  $\text{YMnO}_3$  などのバルク無機酸化物が研究の中心である。

分子性固体は、無機酸化物に対してスピンや分極の密度で不利であるが、分子設計の自由度を利用した化学修飾や金属錯体の利用など、ユニークな多重機能化や構造多様性を実現できる。特に錯体化学の分野では、分子を集積して強磁性体を実現する研究が成功し、高い保磁力や転移温度が実現できる (図 1a)。分子性強誘電体については近年堀内らにより特筆すべき進展が報告されている (Horiuchi et al. *Nature* 2010, 463, 789)。我々は、超分子ローターの回転運動による強誘電体を (*m*-fluoroanilinium)(dibenzo[18]crown-6)  $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$  で実現し (Akutagawa et al. *Nature Mat.* 2009, 8, 342)。最近ではアダマンチル基をローターとしたパドルホイール型銅二核錯体  $[\text{Cu}_2(\text{C}_{10}\text{H}_5\text{COO})_4(\text{DMF})_2] \cdot 2\text{DMF}$  (1) の巨大誘電応答を報告した (Hoshino et al. *Chem. Eur. J.*, 2011, 17, 14442)。

分子性強誘電体の次なる研究課題として、多重機能の実現が挙げられる。すなわち、強誘電性 - 強磁性が強くカップリングし、互いの物性が相互に影響される交差型マルチフェロイック材料の開発である。そこで、これまでの研究をベースに、高い転移温度を有する強磁性体錯体ユニットへの超分子ローターの導入と、その回転運動の制御から、分子性材料としては初めての交差型の強誘電 - 強磁性マルチフェロイック材料の開発を着想した。

### 2. 研究の目的

強誘電性と強磁性を強くカップリングさせるには、強磁性体への転移温度と強誘電体への転移温度を互いに接近させ、且つ、スピンユニットと分極ユニットを構造的に連結させるのが有効である。そこで分子性材料としては比較的強磁性転移温度の高い金属錯体に着目し、その配位子へ強誘電性ユニットの導入を試みる。具体的には、銅二核強誘電錯体 1 を出発点として以下の検討を行う。

- 分子ローターの再設計による強誘電体への転移温度の制御法の確立
- 金属錯体部分の再設計による磁気構造の多次元化と強磁性の実現
- 強誘電性と強磁性が強くカップリングした交差型マルチフェロイックスの検討

### 3. 研究の方法

強誘電性のパドルホイール型銅二核錯体  $[\text{Cu}_2(\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{COO})_4(\text{DMF})_2] \cdot 2\text{DMF}$  を出発点とし、分子回転部位にコンパクトな極性官能基を

導入する事で、回転ユニットの設計を行う (1-フッ化アダマンチルや *m*-フルオロ安息香酸・ジフルオロメチル基など)。回転部位のサイズと極性を設計する事で、強誘電体への転移温度の制御に関する検討を試みる。また、銅二核錯体ユニットをルテニウム二核 ( $\text{Ru}_2^{\text{II,III}}$ ) とする事で、強い磁気的な相互作用を実現する。さらに、二核錯体に架橋ユニット ( $\text{TCNE} \cdot [\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$  等) を導入する事で、金属錯体の集積化を行い高い転移温度の強磁性体を作製する。小さなサイズの分子ローター (ジフルオロ基等) を強磁性鎖にダイレクトに結合させ、強誘電体への転移温度を下げ、強磁性 - 強誘電性カップリング実現し、交差型マルチフェロイック材料を創製する (図 1)。

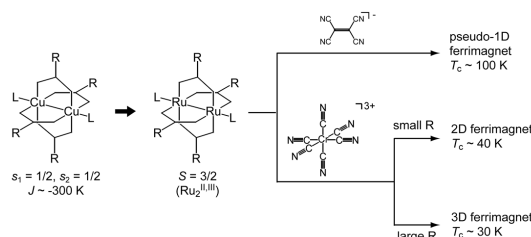


図 1 分子ローターをもつルテニウム二核錯体をビルディングブロックとした交差型マルチフェロイック錯体の合成

### 4. 研究成果

本研究では、以下の (1) ~ (4) に関する研究成果を得ることができた。

(1) ローターの運動を評価するためには誘電率の温度・周波数依存測定が有効である。周波数依存性を正しく評価するためにはある程度誘電容量の大きいサンプルが望ましい。既設の誘電率測定装置はバックグラウンドが大きく、電極面積を大きく取るために加圧成型ペレットを作成して評価することが必要であった。

しかしながら、今回合成したルテニウム錯体はいずれも結晶溶媒を含み、ペレット作成時に結晶溶媒が揮発すると同時に吸湿が起り、極性分子である水分子由来の誘電応答およびコンダクタンス上昇のため、分子ローターの運動を正しく評価できないことが判明した。そのため単結晶状態での測定が必要となり、微小キャパシタンス (~100 fF) サンプルにおける正しい温度依存性を評価することが必要になった。

そこで主に浮遊容量と LF 帯 (1 k ~ 1 MHz) におけるノイズ低減を目的として、既設装置の改良に取り組んだ。結果、浮遊容量は 15 fF 程度、周波数特性は 10 MHz 程度までフラットになり、単結晶 1 粒 (0.5 mm 角程度) をそのまま評価することが可能となった。

その結果、単結晶 X 線構造解析の結果と誘電率測定を直接対比することが可能になり、誘電率の異方性についてもある程度論議することが出来るようになった。具体的には、

例えば分子ローターに対して垂直および平行に電場を印加することで、誘電異常がローターの回転によるものか、そうでないかを判断することが可能になった。

以上の改良により、分子性結晶内のダイナミクスに関して、単結晶を用いたより詳細な評価が可能になった。この成果は本申請研究のほか、他の研究テーマにおいても大きく役立った(図2)。

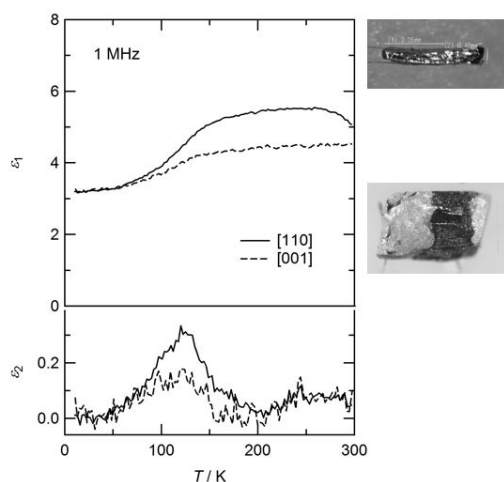


図2 極性ローターを導入したマンガン 12 核錯体結晶の誘電異方性。結晶サイズは 0.5 mm 前後。[110] 方向は結晶のエカトリアル方向とほぼ平行であり、X 線結晶構造解析でアキシアル方向のローターが激しくディスオーダーしていることと、よく対応している。

(2) 強誘電強磁性錯体のビルディングブロックとして、3-R-アダマンタンカルボキシレートイオン(以下 R-AdCOO<sup>-</sup>と略す)を用いたパドルホイール型ルテニウム 2 核錯体 [Ru<sub>2</sub><sup>(II,III)</sup>(R-AdCOO)<sub>4</sub>(MeOH)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub>·MeOH (R = H, F, OH) を合成し、その物性について研究を行った。この錯体ではコンパクトなローターとしてアダマンチル基を導入、また極性部位としてフルオロ基を導入した。

単結晶構造解析および加熱減量曲線より、結晶中には結晶溶媒としてメタノール分子が入っていることが判明した。前述(成果1)のとおり加压成型ペレットによる誘電測定ではローターの運動について調べることが出来なかったため(図4) 装置を改良のうえ単結晶による誘電率測定を行った。その結果、ほぼ -H 置換体(ローター極性なし)が 110 K 付近で全く誘電異常を示さないのに対し、-F 置換体(ローター極性あり)は 110~170 K 付近で周波数依存性を伴う常誘電 - 反強誘電転移を示すことを見出した。両者の結晶構造はほぼ等しいため、この誘電異常はフルオロアダマンチル基の回転/振動運動の励起に起因していると考えられる。アダマンタンの柔粘性転移温度は 208 K であるのに対し、フルオロアダマンチル基の回転運動が 110 K から励起されることは興味深い。これはアダマンタンの柔粘性転移では結晶構造が大き

く変化するのに対し、後者が一軸性の回転運動であるため転移エントロピーが大きく異なることが原因と思われる。また 200 K 付近では両者ともに、周波数依存性を伴う誘電異常が観測された。ローターの極性の有無にかかわらず誘電異常が観測されたことから、メタノールの水素原子が弱い水素結合を切って再配向していることが結晶構造から推定された。また -F 置換体ではさらなる回転運動の励起が起きていることが、同様に温度可変 X 線結晶構造解析から示唆された(図3)。

磁化率の温度変化および低温での単結晶 EPR 測定の結果、この錯体はルテニウム(II,III)錯体に典型的なスピン状態、すなわち  $S = 3/2$  という大きな基底スピン量子数と大きな磁気異方性をもつことが判明した。

ローターの回転/振動励起温度は約 100 K であり、分子磁性体の強誘電転移温度として現実的である。以上の検討により、この錯体が強誘電強磁性体のビルディングブロックとして有用であることが明らかとなった。

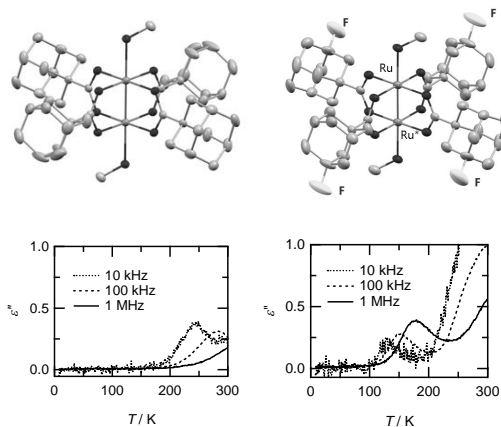


図3 [Ru<sub>2</sub><sup>(II,III)</sup>(R-AdCOO)<sub>4</sub>(MeOH)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub>·MeOH の分子構造と誘電率の虚部。左; R = H (ローター極性なし) 右; R = F (ローター極性あり)。

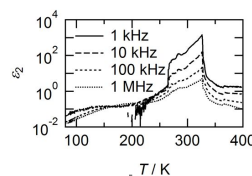


図4 [Ru<sub>2</sub><sup>(II,III)</sup>(F-AdCOO)<sub>4</sub>(MeOH)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub> の加压成型ペレットによる誘電率測定(虚部)。コンダクタンスが大きいいため 100 K 付近の誘電緩和が隠れてしまっている。

(3) ローターサイズのさらに小さなルテニウム(II,III)二核錯体の合成を試みた。特にジフルオロ酢酸イオンは Mn12 核錯体に導入した場合 48 K から回転/振動運動が励起されることが判っており(Hoshino et al., *Dalton Trans.* 2013, 42, 4377) 強誘電強磁性体のビルディングブロックとして有用であると思われる。しかしながらフルオロ基の強い電子吸引性のため、空気中で安定な錯体を単離することはできなかった。そこで種々の脂肪酸

カルボン酸に対してフルオロ化を試みているが、いまだ安定なルテニウム錯体の単離には至っていない。現在種々のフッ素化試薬が入手可能であり、それに関する文献も多数出版されているが、モノフルオロメチル基を導入した有機化合物の合成に関しては意外なほど報告例がなく、現在様々な合成ルートや精製法を試している。なおモノフルオロ酢酸自体はいわゆる殺鼠剤として特定毒物に指定されているため、これを用いたルテニウム錯体の合成は断念せざるを得なかった。

(4) アダマンチル基をローターにもつルテニウム二核錯体を種々の架橋ユニットと反応させ、強誘電強磁性体の合成を試みた。架橋ユニットとしては TCNE<sup>-</sup>、TCNQ<sup>-</sup>、[Cr(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>、[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> 等、既に強磁性体の合成例で実績のあるものを試した。しかしながら、これまで強磁性的相互作用を示すものは得られていない。

この反応ではルテニウム錯体のもつアダマンチル基の疎水性が問題となった。アダマンチル基をもつ金属錯体はエーテルやハロゲン化溶媒と相性が良いため、ヘキサシアノ錯イオンのような架橋ユニットとの互溶性が良くない。また TCNE や TCNQ のようなドナー・アクセプター系の構築にはレドックスが重要であり (Miyasaka et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 1534 ほか) 得られた固体が空气中で不安定であることもしばしばであった。なお現有の誘電率測定装置において、空气中に不安定なサンプルの測定は不可能であるため、さらなる改良を検討している (窒素下でサンプルを濾過し、グローブボックスを用いて電極を貼り、エポキシ樹脂で封止する必要がある)。

今回の検討によって、ローター部位の極性・サイズのほか、親水/疎水性・電子吸引力/供与性など様々なファクターが重要であることが判明した。すなわち、現在はローターへの極性付加をフルオロ基の導入で行っているが、その他の方法、例えば球状分子の非対称化や、他のヘテロ原子の導入など様々な方法の検討が必須であることが明らかとなった。フルオロ化部位の検討も含めて、現在様々なローター配位子の設計および合成について継続的に検討を行っている。

#### 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 12 件)

1. Norihisa Hoshino, Takashi Takeda, Tomoyuki Akutagawa, "Multi-functional molecular rotators with dielectric, magnetic and optical responses", *RSC Adv.*, **4**, 743-747 (2014), 査読有
2. Shinobu Aoyagi, Norihisa Hoshino, Tomoyuki Akutagawa, Yuki Dado, Ryo Kitaura, Hisanori Shinohara, Kuniyoshi Sugimoto, Rui Zhang, Yasujiro Murata, "A cubic dipole lattice of water molecules trapped inside carbon cages", *Chem. Commun.*, **50**, 524-526 (2014), 査読有
3. Norihisa Hoshino, Takuya Shiga, Hiroki Oshio, Tomoyuki Akutagawa, "Single Molecule Magnets with *m*-Fluorobenzoate and Difluoromethyl acetate as Polar Ligands", *Dalton Transactions*, **42**, 4377-4385 (2013), 査読有
4. Min Ren, Song-Song Bao, Norihisa Hoshino, Tomoyuki Akutagawa, Bingwu Wang, Yu-Chen Ding, Shiqiang Wei, Li-Min Zheng, "Solvent Responsive Magnetic Dynamics of a Dinuclear Dysprosium Single Molecule Magnet", *Chem. Eur. J.*, **19**, 9619-9628 (2013), 査読有
5. Norihisa Hoshino, Yuuya Yoshii, Kazuya Kubo, Masaki Aonuma, Takayoshi Nakamura, Tomoyuki Akutagawa, "Supramolecular Rotators of (Aniliniums) ([18]crown-6) in Electrically Conducting [Ni(dmit)<sub>2</sub>] Crystals", *Inorganic Chemistry*, **51**, 12968-12975 (2012), 査読有
6. Norihisa Hoshino, Fumichika Iijima, Graham N. Newton, Norifumi Yoshida, Takuya Shiga, Hiroyuki Nojiri, Akiko Nakao, Reiji Kumai, Youichi Murakami, Hiroki Oshio, "Three-way switching in a cyanide-bridged [CoFe] chain", *Nature Chemistry*, **4**, 921-926 (2012), 査読有
7. Masaki Nishio, Norihisa Hoshino, Wataru Kosaka, Tomoyuki Akutagawa, Hitoshi Miyasaka, "Carrier Concentration Dependent Conduction in Insulator-Doped Donor/Acceptor Chain Compounds", *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 17715-17718 (2013), 査読有
8. Ken-ichi Sakai, Kenta Nagahara, Yuuya Yoshii, Norihisa Hoshino, Tomoyuki Akutagawa, "Structural and Spectroscopic Study of 6,7-Dicyano-Substituted Lumazine with High Electron Affinity and Proton Acidity", *J. Phys. Chem. A*, **7**, 3614-3624 (2013), 査読有
9. Masayuki Nihei, Yuki Okamoto, Yoshihiro Sekine, Norihisa Hoshino, Takuya Shiga, Isiah Po-Chun Liu, Hiroki Oshio, "A Light-Induced Phase Exhibiting Slow Magnetic Relaxation in a Cyanide-Bridged [Fe<sub>4</sub>Co<sub>2</sub>] Complex", *Angewante Chemie International Edition*, **51**, 6361-6364 (2012), 査読有
10. Kiyonori Takahashi, Norihisa Hoshino, Kazuya Kubo, Takayoshi Nakamura, Tomoyuki Akutagawa, "Cation-Anion Packing and Molecular Motion in (*m*-Fluoroanilinium)(dibenzo[18]crown-6)[Ni(mnt)<sub>2</sub>](CH<sub>3</sub>CN)<sub>0.25</sub> Crystals", *CrystEngComm*, **14**,

- 5235-5241 (2012), 査読有
11. Yuuya Yoshii, Norihisa Hoshino, Takayoshi Nakamura, Tomoyuki Akutagawa, "Structural Phase Transition Induced by Molecular Motions within a (Anilinium)(L-Tartrate) Ionic Molecular Crystal", *CrystEngComm*, **14**, 7458-7465 (2012), 査読有
  12. Norihisa Hoshino, Kazuya Kubo, Takayoshi Nakamura, Tomoyuki Akutagawa, "Crystal Structures and Magnetic Properties of (4,4'-Phenylazophenyl)-diammonium(Crown ethers)[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> Crystals", *Dalton Transactions*, **41**, 9297-9203 (2012), 査読有

〔学会発表〕(計10件)

1. Norihisa Hoshino, Shunsaku Tamura, Tomoyuki Akutagawa, "Phase Transitions and Dielectric Properties of Organic-Inorganic Layered Complexes of (C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CuCl<sub>4</sub>", 4th Asian Conference on Coordination Chemistry, Jeju, Korea (2013.11.4-2013.11.7)
2. 星野哲久, 芥川智行, "点接触粘弾性イメージング原子間力顕微鏡の開発", 第7回分子科学討論会 2013, 京都 (2013.9.24-2013.9.27)
3. Norihisa Hoshino, Tomoyuki Akutagawa, "Magnetism and Dielectricity of Ru<sub>2</sub>(II,III) complexes with polar adamantyl rotating units", International Symposium for the 70th Anniversary of the Tohoku Branch of the Chemical Society of Japan, Sendai, (2013.9.28-2013.9.30)
4. 星野哲久, 芥川智行, "アダマンタン骨格をもつ極性有機分子を用いた薄膜作製と柔粘性相転移", 日本化学会第93春季年会 (2013), 立命館大学 (2013.3.22-2013.3.25)
5. Norihisa Hoshino, "Magnetism and dielectricity of molecular magnets with motional freedom", International Workshop on Development of Functionalized Molecule-based Magnetic Materials", Japan, Sendai (2013.2.18-2013.2.21)
6. 星野哲久, 芥川智行, "一置換アダマンチル基を配位子にもつパドルホイール型ルテニウム二核錯体の誘電緩和", 錯体化学会第62回討論会, 富山 (2012.9.21-2012.9.23)
7. 星野哲久, 武田貴志, 芥川智行, "アザアダマンタン-N-オキシラジカルの固体内分子運動の研究", 第6回分子科学討論会 2012, 東京 (2012.9.18-2012.9.21)
8. Norihisa Hoshino, Tomoyuki Akutagawa, "Dielectric Anomalies of Single Molecule Magnets with Polar Rotational Ligands", 40 International Conference on Coordination Chemistry (ICCC40), Spain, Valencia (2012.9.9-2012.9.13)

9. Norihisa Hoshino, Takashi Takeda, Tomoyuki Akutagawa, "Dielectric Relaxation of Single Molecule Magnets with Polar Rotational Ligands", KJF International Conference on Organic Materials for Electronics and Photonics, 2012, Japan, Sendai (2012.8.29-2012.9.1)
10. 星野哲久, 武田貴志, 菊地毅光, 芥川智行, "アダマンタン骨格をもつ極性分子の結晶内分子運動と誘電性", 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 2012 PHyM シンポジウム, 仙台 (2012.6.7)

〔図書〕(計1件)

1. 星野哲久, 飯島史周, ニュートン グラハム, 吉田典史, 志賀拓也, 野尻浩之, 中尾朗子, 熊井玲児, 村上洋一, 大塩寛紀 "熱・光によって磁性・電気伝導性が変化するシアン化物イオン架橋混合原子価 [Fe-Co] 一次元鎖錯体", PHOTON FACTORY NEWS, **31**, 12-15 (2013)

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1)研究代表者

星野哲久 (NORIHISA HOSHINO)  
東北大学・多元物質科学研究所・助教  
研究者番号: 30551973

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

芥川智行 (TOMOYUKI AKUTAGAWA)  
東北大学・多元物質科学研究所・教授  
研究者番号: 60271631