

マルチフェロイクス実現へ向けたクラウン包接型イオン/

強磁性シュウ酸架橋金属錯体塩の合成と物性評価

学位論文内容の要旨

強誘電性と強磁性をあわせもつマルチフェロイック材料は、次世代のメモリデバイスなどへの応用が期待されている。マルチフェロイック材料としては、これまでに BiMnO_3 が良く知られているが、一般的にその材料設計は困難であり、強磁性強誘電性化合物は、このほかにほとんど知られていない。そこで、本研究では、分子性材料に着目した。分子性材料は、構造に柔軟性をもち、様々な機能性の付与も容易に行うことが可能である。これまで超分子化学的手法を用い、(*m*-fluoroanilinium)(dibenzo[18]crown-6)[Ni(dmit)₂]を合成し、(*m*-fluoroanilinium)(dibenzo[18]crown-6)超分子カチオン中の、アール基の分子回転運動を利用することで、強誘電性の発現に成功している。本研究においては、このような超分子カチオンに基づく強誘電性と分子磁性体を組み合わせることで、マルチフェロイック材料の開拓を目指した。強磁性を示すアニオンとして、[MnCr(oxalate)₃]に着目した。一般に、[MnCr(oxalate)₃]アニオンは、2次元ハニカム層状構造を形成し、5 K 付近で強磁性転移を示す。2次元ハニカム層間には、様々なカチオンの導入が可能である。また、[MnCr(oxalate)₃]アニオンは、カチオンの形状により2次元ハニカム層状構造だけでなく、三次元網目構造を形成することも知られており、構造の多様性という観点から興味深い。

種々のanilinium誘導体と[18]crown-6誘導体からなる超分子カチオンと[MnCr(oxalate)₃]アニオンを組み合わせ、結晶作製を行った。X線結晶構造解析が可能な13種類の結晶((anilinium)(dibenzo[18]crown-6)[MnCr(oxalate)₃](CH₃CN)(CH₃OH) (1)、(*m*-fluoroanilinium)(dibenzo[18]crown-6)[MnCr(oxalate)₃](CH₃CN)(CH₃OH) (2)、(anilinium)(benzo[18]crown-6)[MnCr(oxalate)₃] (3)、(*m*-fluoroanilinium)(benzo[18]crown-6)[MnCr(oxalate)₃] (4)、(*p*-fluoroanilinium)(benzo[18]crown-6)[MnCr(oxalate)₃] (5)、(*o*-fluoroanilinium)([18]crown-6)[MnCr(oxalate)₃](CH₃OH)₂ (6)、(*m*-fluoroanilinium)([18]crown-6)[MnCr(oxalate)₃](CH₃OH)₂ (7)、(*p*-fluoroanilinium)([18]crown-6)[MnCr(oxalate)₃](CH₃OH)₂ (8)、(3-fluoro-4-methoxybenzenaminium)(benzo[18]crown-6)[MnCr(oxalate)₃] (9)、(3-fluoro-4-methoxybenzenaminium)([18]crown-6)[MnCr(oxalate)₃](CH₃OH)₂ (10)、(2-methylbenzene-1,4-diaminium)(dicyclohexano[18]crown-6)₂[Mn(CH₃OH){Cr(oxalate)₃}] [MnCr(oxalate)₃](CH₃OH)₂ (11)、(*o*-fluoroanilinium)₂(dicyclohexano

[18]crown-6)₂[Mn(CH₃OH)Cr(oxalate)₃][MnCr(oxalate)₃](CH₃OH) (12)、(benzene-1,4-diaminium)(benzo[18]crown-6)₂[MnCr(oxalate)₃]₂(CH₃OH)_{1.5}(CH₃CN) (13))を単離した。この中で、結晶1から10は、[MnCr(oxalate)₃]₂の2次元ハニカム層状構造をもち、磁化率測定から、5 K付近で強磁性転移を示した。一方、結晶11は、層状構造をもつものの、[MnCr(oxalate)₃]₂のハニカム構造は示さなかった。結晶12、13については、金属錯体が3次元網目構造を形成していた。

まず、強誘電結晶(*m*-fluoroanilinium)(dibenzo[18]crown-6)[Ni(dmit)₂]と同じ超分子カチオンを有する結晶2について詳細な検討を行った。結晶中で*m*-fluoroaniliniumとdibenzo[18]crown-6は、超分子構造を形成していたが、F基にdisorderは見られず、アリール基の回転運動は観測できなかった。回転ポテンシャル計算からは、分子回転が示唆されたが、回転が起こらなかったのは、結晶中で超分子カチオンが占める空間が(*m*-fluoroanilinium)(dibenzo[18]crown-6)[Ni(dmit)₂]と比較して、著しく小さいためであることが判明した。すなわち、分子回転に伴う結晶内での分子緩和による回転障壁の低減が困難であるため、回転が起こらなかったものと考えられる。[MnCr(oxalate)₃]₂アニオンの二次元ハニカム構造は剛直であることから、超分子カチオンが占める結晶内の空間を広くする分子設計は困難である。そこで、よりサイズの小さいbenzo[18]crown-6を用いた3および4について、分子回転の詳細を検討した。aniliniumのフェニル基のプロトンを全てD化した結晶(2-*d*₅)について固体²H-NMR測定を行ったところ、(anilinium)(benzo[18]crown-6)超分子カチオン中のフェニル基は、室温ではflip-flop運動を起こし、さらに前後左右に揺れる振り子運動を示すことが示唆された。しかしながら、F基を導入した結晶4における回転ポテンシャル計算においては、F基の立体障害が大きく、分子回転を示唆する結果は得られなかった。benzo[18]crown-6よりもさらに小さな[18]crown-6を用いて作製した結晶6、7、8、も同様に強磁性的な[MnCr(oxalate)₃]₂次元ハニカム構造を有していた。X線構造解析において、結晶7の*m*-fluoroaniliniumは激しくdisorderしていたが、分子回転を示唆する結果は得られなかった。これに対し、結晶6においては、*o*-fluoroaniliniumのアリール基の回転を強く示唆する結果が得られ、マルチフェロイック性を示す分子結晶として有望であることが明らかになった。

結晶13では、[MnCr(oxalate)₃]₂の新規な3次元網目構造が形成され、また強磁性を示した。超分子カチオンは、錯体が形成する網目構造の中に存在し、一部はdisorderしていた。したがって3次元網目構造をもつ系においてもマルチフェロイック材料の構築が期待される。

以上、マルチフェロイック材料構築に向け、新規な分子設計に基づき、分子回転可能な超分子カチオンと強磁性[MnCr(oxalate)₃]₂からなる結晶を作製し、その物性評価を行った。その結果、マルチフェロイック材料として有望な系を提示することができ、分子性マルチフェロイック材料への発展に向けた基礎を確立することができた。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 中 村 貴 義

副 査 教 授 小 西 克 明

副 査 教 授 中 村 博

副 査 教 授 武 田 定 (大学院理学研究院)

副 査 教 授 芥 川 智 行 (東北大学

多元物質科学研究所)

学 位 論 文 題 名

マルチフェロイクス実現へ向けたクラウン包接型イオン/ 強磁性シュウ酸架橋金属錯体塩の合成と物性評価

強誘電性と強磁性をあわせもつマルチフェロイック材料は、次世代のメモリデバイスなどへの応用が期待されている。マルチフェロイック材料としては、これまでに BiMnO_3 が良く知られているが、一般的にその材料設計は困難であり、強磁性強誘電性化合物は、このほかにほとんど知られていない。そこで本研究では、構造に柔軟性をもち、様々な機能性の付与も容易に行うことが可能である分子性材料に着目した。

既に、(*m*-fluoroanilinium)(dibenzo[18]crown-6)[Ni(dmit)₂]を合成し、(*m*-fluoroanilinium)(dibenzo[18]crown-6)超分子カチオン中の、アリール基の分子回転運動を利用することで、強誘電性の発現に成功している。本研究においては、このような超分子カチオンに基づく強誘電性と分子磁性体を組み合わせることで、マルチフェロイック材料の開拓を目指した。強磁性を示すアニオンとして、2次元ハニカム層状構造を形成し、5 K付近で強磁性転移を示す、 $[\text{MnCr}(\text{oxalate})_3]$ に着目した。2次元ハニカム層間には、様々なカチオンの導入が可能であり、カチオンの形状によっては、 $[\text{MnCr}(\text{oxalate})_3]$ アニオンは、3次元網目構造を形成することも知られており、構造の多様性という観点から興味深い。

種々のanilinium誘導体と[18]crown-6誘導体からなる超分子カチオンと $[\text{MnCr}(\text{oxalate})_3]$ アニオンを組み合わせ、結晶作製を行った。X線結晶構造解析が可能な13種類の結晶を得た。この中で、結晶1から10は、 $[\text{MnCr}(\text{oxalate})_3]$ の2次元ハニカム層状構造をもち、磁化率測定から、5 K付近で強磁性転移を示した。一方、結晶11は、層状構造をもつものの、 $[\text{MnCr}(\text{oxalate})_3]$ のハニカム構造は示さなかった。結晶12、13については、金属錯体が3次元網目構造を形成していた。

まず、強誘電結晶(*m*-fluoroanilinium)(dibenzo[18]crown-6)[Ni(dmit)₂]と同じ超分子カチ

オンを有する(*m*-fluoroanilinium)(dibenzo[18]crown-6)[MnCr(oxalate)₃](CH₃CN)(CH₃OH) (1)について詳細な検討を行った。結晶中で*m*-fluoroaniliniumとdibenzo[18]crown-6は、超分子構造を形成していたが、F基にdisorderは見られず、アリール基の回転運動は観測できなかった。回転ポテンシャル計算からは、分子回転が示唆されたが、回転が起こらなかったのは、結晶中で超分子カチオンが占める空間が(*m*-fluoroanilinium)(dibenzo[18]crown-6)[Ni(dmit)₂]と比較して、著しく小さいためであることが判明した。すなわち、分子回転に伴う結晶内での分子緩和による回転障壁の低減が困難であるため、回転が起こらなかったものと考えられる。[MnCr(oxalate)₃]アニオンの二次元ハニカム構造は剛直であることから、超分子カチオンが占める結晶内の空間を広くする分子設計は困難である。そこで、よりサイズの小さいbenzo[18]crown-6を用いた(anilinium)(benzo[18]crown-6)[MnCr(oxalate)₃] (2)および(*m*-fluoroanilinium)(benzo[18]crown-6)[MnCr(oxalate)₃] (3)について、分子回転の詳細を検討した。aniliniumのフェニル基のプロトンを全てD化した結晶(2-*d*₆)について固体²H-NMR測定を行ったところ、(anilinium)(benzo[18]crown-6)超分子カチオン中のフェニル基は、室温ではflip-flop運動を起こし、さらに前後左右に揺れる振り子運動を示すことが示唆された。しかしながら、F基を導入した結晶3における回転ポテンシャル計算においては、F基の立体障害が大きく、分子回転を示唆する結果は得られなかった。benzo[18]crown-6よりもさらに小さな[18]crown-6を用いて作製した(*o*-fluoroanilinium)([18]crown-6)[MnCr(oxalate)₃](CH₃OH)₂も同様に強磁性的な[MnCr(oxalate)₃]2次元ハニカム構造を有していた。X線構造解析において、結晶3においては、*o*-fluoroaniliniumのアリール基の回転を強く示唆する結果が得られ、マルチフェロイック性を示す分子結晶として有望であることが明らかになった。

(benzene-1,4-diaminium)(benzo[18]crown-6)₂[MnCr(oxalate)₃]₂(CH₃OH)_{1.5}(CH₃CN) (13) 結晶では、[MnCr(oxalate)₃]の新規な3次元網目構造が形成され、また強磁性を示した。超分子カチオンは、錯体が形成する網目構造の中に存在し、一部はdisorderしていた。したがって3次元網目構造をもつ系においてもマルチフェロイック材料の構築が期待される。

以上、マルチフェロイック材料構築に向け、新規な分子設計に基づき、分子回転可能な超分子カチオンと強磁性[MnCr(oxalate)₃]からなる結晶を作製し、その物性評価を行った。その結果、マルチフェロイック材料として有望な系を提示することができ、分子性マルチフェロイック材料への発展に向けた基礎を確立することができた。

審査委員一同は、これらの成果を高く評価し、また研究者として誠実かつ熱心であり、大学院博士課程における研鑽や修得単位などもあわせ、申請者が博士（環境科学）の学位を受けるのに十分な資格を有するものと判定した。