金属錯体ポリマー結晶を用いた新しい誘電体の開発

Development of New Dielectric Materials Based on Coordination Polymer Crystals

日本大学文理学部化学科　周　彪・小林昭子・小林速男

最近、機能性分子性結晶の研究では従来の電気伝導性や磁性に関する研究に加え、誘電性に注目した研究が盛んになってきている。ナノポーラス空間に閉じ込められた分子集合体はバルクな分子集合体とも孤立分子とも異なる“中間的”な振る舞いを示す事が予想される。本研究では一次元チャネル構造を持つポーラス結晶を合成し、ゲスト分子として大きな分極率を持つ水分子や ring-puckering motion のような大きな分子分極の変化を伴う運動の自由度をもつ四員環分子などを導入し、ゲスト分子の「分子運動」の凍結に伴う構造相転移と誘電異常を調べることが目的である。

私達はこれまでにギ酸アニオンを架橋配位子とするポーラス Mn 錯体結晶 $[Mn_3(HCOO)_6]$の一次元チャネル内に C_2H_5OH を取り込んだ結晶が 165K でゲスト分子に由来する一次の強誘電転移を行い、10 K 近傍ではホスト格子中の Mn^{2+}に由来するフェリ磁性転移を示す初めての multi-ferroic 分子性物質となる事を報告した [1]。また、一次元チャネル構造中に多数の H_2O 分子が入った iminodiacetate (IDA = $[NH(CH_2COO)_2]^{2-}$)を架橋配位子とするポーラス結晶$[La_2Cu_3IDA_6]nH_2O$ (n ≈ 9)では 180 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 [2]。

上述の$[La_2Cu_3IDA_6]nH_2O$ (n ≈ 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$[Ln_2Cu_3(IDA)_6]nH_2O$ (n ≈ 9.0)の結晶を作り、それらの誘電特性を調べた [3]。その結果、$[Ln_2Cu_3(IDA)_6]nH_2O$ 内の水分子集団（Fig. 1）はチャネル方向に垂直な電場に対しては誘電率が小さく、特別な温度依存性を示さないが、チャ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、$[Sm_2Cu_3(IDA)_6]nH_2O$ 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”であることが推定される。事実、

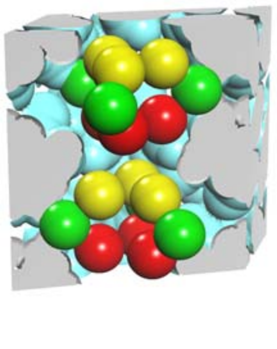

Fig. 1 $[Ln_2Cu_3IDA_6]nH_2O$ のポーラス空間内の水分子

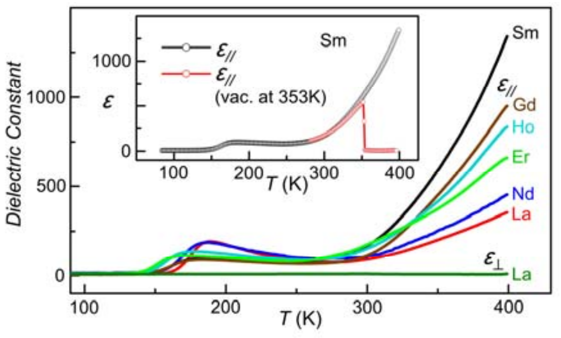

Fig. 2 $[Ln_2Cu_3(IDA)_6]nH_2O$ (Ln = La, Nd, Sm, Gd, Ho, Er; n ≈ 9.0)の誘電率の温度依存性

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Ln = La, 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。また、水分子の熱運動をMDシミュレーションにより調べるとチャンネル内に動きやすい水と動きにくい水と2つタイプの水分子を存在することが明らかになった。動きやすい水分子は170K以上で一次元ブラウン運動のような動きを示すことがわかった。そのMDシミュレーションの結果は、単結晶X線構造解析の結果によく対応し、約170Kで見られる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。

また4員環のアゼチジンカチオン($C_3H_8N^+$) (A^+)を内包した「金属(B^{2+})-有機(X^-)ペロブスカイト構造(ABX_3)」を持つ、$[(CH_2)_3NH_2][Cu(HCOO)_3]$の結晶を作成し、その誘電特性を調べた。室温および低温での構造解析によって、アゼチジン骨格が室温で平面構造、低温で屈曲構造(ring-puckered structure)をしていることが明らかになった(Fig. 3)。また、誘電率測定により、室温近傍で、これまで例がない程大きな誘電率が広い温度範囲で観測される事が判った(ε_1~7 x10^5 (1 kHz) max. at 280K) (Fig. 4)。また、誘電率は非常に大きな周波数依存性を示した。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(relaxor)でのみ知られていたが、おそらく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のではないかと考えている。

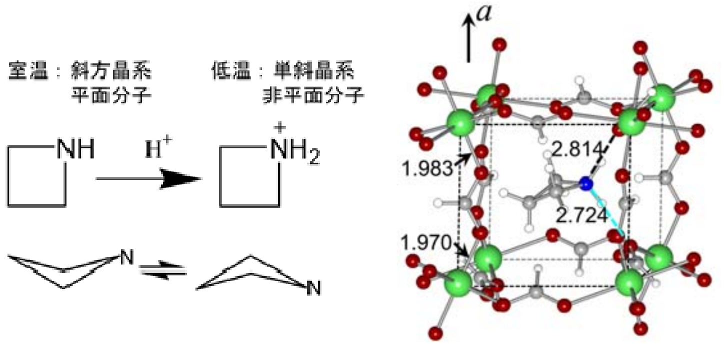

Fig. 3 4員環$(CH_2)_3NH_2^+$分子のring-puckering motionの概念図と$[(CH_2)_3NH_2][Cu(HCOO)_3]$の低温構造

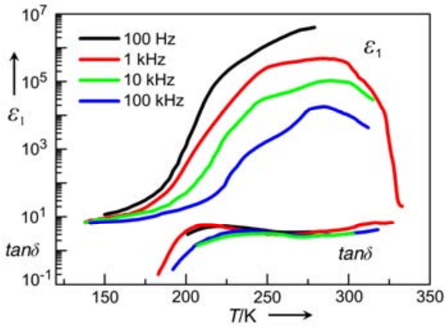

Fig. 4 $[(CH_2)_3NH_2][Cu(HCOO)_3]$の誘電率の温度依存性

【参照文献】

1. H. Cui, Z. Wang, K. Takahashi, Y. Okano, H. Kobayashi, A. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.*, ***128***, 1507 (2006).
2. H. Cui, B. Zhou, L. Long, Y. Okano, H. Kobayashi, A. Kobayashi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, ***47***, 3376 (2008).
3. B. Zhou, A. Kobayashi, H. Cui, L. Long, H. Fujimori and H. Kobayashi, *J. Amer. Chem. Soc.*, **133**, 5736 (2011).
4. B. Zhou, Y. Imai, A. Kobayashi, Z. Wang, H. Kobayashi, *Angew. Chem. Int. Ed.* (on Web, 2011).