

置換 anilinium/dicyclohexano[18]crown-6 超分子カチオンを導入した [MnCr(oxalate)₃] 錯体の構造と物性

(1. 北大環境科学・2. 北大電子研・3. 東北大多元研)

○吉竹 理¹・久保和也^{1,2}・遠藤 格¹・野呂真一郎^{1,2}・芥川智行³・中村貴義^{1,2}

【序】我々は(*m*-fluoroanilinium⁺)(dibenzo[18]crown-6)超分子カチオンと [Ni(dmit)₂]アニオンの塩が、結晶内におけるカチオン分子の flip-flop 運動により、346 K で強誘電転移を起こすことを見いだした[1]。この塩は、超分子カチオン内の aryl 基が、二極小ポテンシャル中で回転運動を起こすことにより、双極子モーメントを反転させることで強誘電性を発現するという秩序-無秩序型の分子性強誘電体である。このような超分子ローターカチオンは、様々なアニオンと塩を形成することができる。そこで我々は、カウンターアニオンとして強磁性を発現する系を選択し、強誘電性発現部位として超分子ローター構造を組み合わせることで、マルチフェロイック材料への展開を目指すこととした。強磁性を発現するアニオンとして [MnCr(oxalate)₃] に注目した。[MnCr(oxalate)₃] は、二次元ハニカム構造を有し、5 K 付近で強磁性転移を示す。この二次元層間に超分子ローター構造を導入することが可能である。これまでに、(*m*-fluoroanilinium⁺)(dibenzo[18]crown-6)[MnCr(oxalate)₃](CH₃OH)(CH₃CN)を合成し、この結晶が 5.5 K で強磁性転移を示すことを報告している [2]。しかしながら、結晶内の分子回転は観測されなかった。今回は、dibenzo[18]crown-6 より大きな DCH[18]crown-6 を用い、分子回転のために必要な空間を確保することを試みた。DCH[18]crown-6 には、シクロヘキサン部位の立体配置により、五種類の立体異性体が存在する。このクラウンエーテルの立体異性を利用することにより、結晶内の分子配列およびカチオンの回転障壁を変化させることができ、それに伴う物性制御が可能になると期待できる。本研究では、図1に示した DCH [18]crown-6 の *trans-syn-trans* 体を導入した超分子カチオン塩、(*m*-fluoroanilinium⁺)(*trans-syn-trans*-DCH[18]crown-6)[MnCr(oxalate)₃] (**1**)を合成し、構造および物性について検討したので報告する。

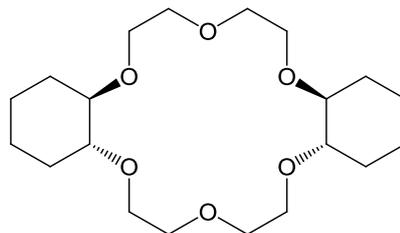


図1 *trans-syn-trans*-DCH[18]crown-6

【合成】結晶 **1** は H 型セルを用いた拡散法により作製した。組成の決定は元素分析、X 線構造解析により行った。

【結果と考察】-100°Cで測定した、結晶 **1** の X 線結晶構造解析の結果を図2に示す。晶系は orthorhombic、空間群は $P2_12_12_1$ である。bc 面に平行な方向に (*m*-fluoroanilinium⁺)(DCH[18]crown-6) 超分子カチオン層と [MnCr(oxalate)₃] アニオン層が形成され、これらの層が a 軸方向に交互に配列した構造であった。[MnCr(oxalate)₃] アニオン層は、Mn-Cr 間距離が 5.38 – 5.45 Å の典型的な二次元ハニカム構造を構築していた(図3)。結晶 **1** には、結晶学的に独立な二種類のカチオンとクラウンエーテルが存在する。これらのカチオンとクラウンエーテルが交互に積層することにより、それぞれ図4に示すようなカラム A, B を形成し、それらのカラムが bc

面内で平行な方向に配列して二次元カチオン層を構築している。カラム A, B 内のカチオンとクラウンエーテルの配置を図 5 に示す。カラム A ではカチオンのフッ素基がクラウンエーテルのシクロヘキサン部位に向かって配向しているのに対し、カラム B では、カチオンのフッ素基がシクロヘキサン部位から垂直な向きに配向していることがわかった。DCH[18]crown-6 は、カチオン A では逆 V 字型、カチオン B では V 字型に *m*-fluoroanilinium⁺ を包接していた。図 5 の構造 A と B、それぞれの *m*-fluoroanilinium⁺ の窒素原子と、DCH[18]crown-6 と酸素原子間の平均距離はそれぞれ、2.86 Å および 2.90 Å であり、水素結合を介した超分子カチオンが形成していた。フッ素基のディスオーダーは、超分子カチオン A および B ともに見られなかった。しかし、これら超分子カチオン内の、X 構造解析における各原子の異方性温度因子は大きく、とくにカチオン内のフッ素基の異方性温度因子は超分子カチオン A と B (図 5) で、それぞれ $B_{eq} = 9.1$ および 14.1 であった。-100°C ですでにカチオン分子の分子運動が大きくなってきていることがわかり、室温付近でカチオン分子の flip-flop 運動による、強誘電性発現に期待が持てる。また、二次元ハニカム構造をもつ、[MnCr(oxalate)₃] 錯体は、強磁性を発現する可能性が高く、結晶 **1** において、強誘電性と強磁性が共存する可能性があることがわかった。当日は、結晶構造やカチオン部位の回転ポテンシャル計算をもとに、誘電特性や磁気挙動について議論する。

【参考文献】 [1] T. Akutagawa *et al.*, *Nature Materials* **2009**, 8, 342. [2] T. Endo *et al.*, *Dalton Trans.* **2011**, 40, 1491.

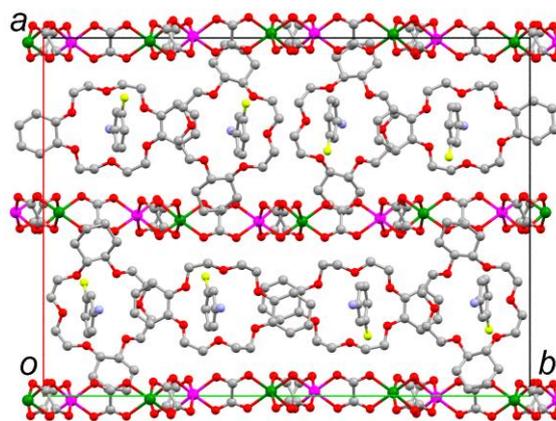


図 2 c 軸方向から見た **1** の結晶構造

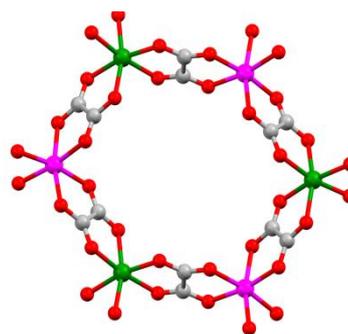


図 3 アニオン層内の [MnCr(oxalate)₃] 二次元ハニカム構造

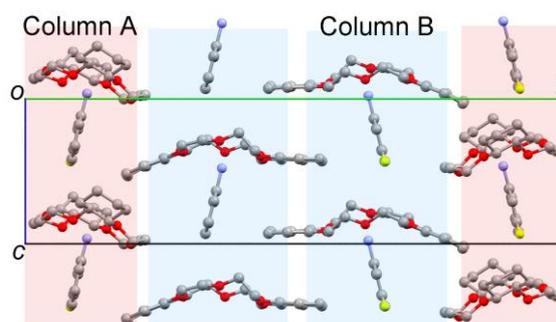


図 4 カチオン層内の分子配列

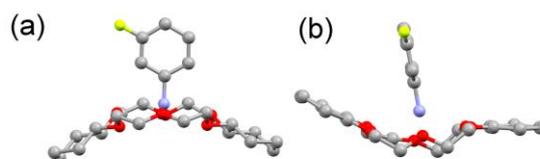


図 5 超分子カチオン(a) A、(b) B の構造