

動的電子状態に基づいた強誘電性金属錯体液晶の創製

Development of Ferroelectric Metallomesogens Based on Dynamic electron states

(日本化学会推薦)

代表研究者 熊本大学 速水 真也 Kumamoto University Shinya HAYAMI

In soft materials, e.g. liquid crystal, gel, polymers etc., the flexible space is very important for the occurrences of the properties of matter. It stimulates us for construction of the metal complexes with the long alkyl chains to extract these flexible space and central metal complexes. Putting a metal complex with dynamic electrons in the flexible space formed by long alkyl chains is expected to show novel physical properties base of a synergy between dynamic electron states and response of the flexible field toward external stimuli.

Ferroelectric metallomesogens, metallomesogens with switching function, ferroelectricitymetallomesogens with switching function were developed. SHG responses were observed for ferroelectric mettallomesogens.Thin film and patterning for the materials were developed, and the development of the multi-functional molecular devices was able to advance greatly. Iron(II) compounds $[\text{Fe}(\text{3Cn-bzimpy})_2](\text{BF}_4)_2$ exhibited liquid crystal phase transition (K-*SmC at 321 K and *SmC -S_A at 448 K). The compound showed spin transition between $S = 0 \leftrightarrow S = 2$ at liquid crystal phase transition temperature. Furthermore, the compound exhibited ferroelectric property at the *SmC liquid crystal phase. The results mean not only ferroelectricity but

a possibility of the reading in the molecule device.

<研究目的>

省エネルギー・環境低負荷で、且つ簡便に製作できる分子デバイスの創製は、次世代のキーテクノロジーとして囑望されている。その実現のための鍵物質として、多様な刺激に応答しうる分子性ソフトマテリアルが挙げられる。例えば生体内においてタンパク質は活性中心の周囲にアミノ酸の連結による柔軟な場を形成しており、この空間が特異的な触媒機能の発現の鍵となっている。また、液晶材料やゲル材料あるいは薄膜材においても、その物性発現において構築素子が形成する柔軟な場が重要である。さらに dendrimer などの研究においては赤外吸収によるエネルギー変換においても柔軟な場が必要不可欠である。そこで長鎖アルキル鎖を導入した金属錯体を合成し、柔軟な場を構築することにより、従来まで発現できなかった金属錯体の機能発現の創製を目指した。ここで長鎖アルキル鎖によって形成された柔軟な場に動的電子状態特性(スピンクロスオーバー・原子価異性・磁性体・混合原子価状態など)を有する金属錯体を置くことによって、長鎖アルキル鎖の熱的揺らぎや振動などが中心金属錯体の動的電子状態に作用し新たな物性発現を観測することを目指した。さらに長鎖アルキル鎖を有する金属錯体は、ある温度以上で液晶転移をする可能性がある。液晶相を発現する金属錯体は *Metallomesogen* と呼ばれているが、その機能発現に関する研究はほとんど行われていないのが現状である。従来までの液晶は主に有機液晶であり、それらは電場に応答しディスプレイなどに用いられている。これらは磁場にも応答することが可能であるが、有機液晶の場合は反磁性であり、強磁場下での応答性のみを示す。金属イオンを取り込んだ金属錯体液晶は、不対電子すなわちスピンを有する液晶は弱磁場でも容易に応答することができる。機能性金属錯体を液晶化することで、電場、磁場さらには光といった外場応答する液晶材料の構築、電子移動速度に伴う液晶転移の制御や誘電特性の制御、磁性体液晶や電導性液晶、さらには強誘電体の発現や強誘電磁性体という新たな材料を構築することや新規物性発現を目指した。

<経過>

液晶は機能材料として非常に有用なものであり、盛んに研究が行われている。また液晶は主に有機液晶であり、それらは電場に応答しディスプレイなどに用いられている。これらは磁場にも応答することが可能であるが、有機液晶の場合は反磁性であり、強磁場下での応答性を示す。金属イオンを取り込んだ液晶は、金属錯体液晶(*metallomesogen*)と呼ばれているが、不対電子すなわちスピンを有する液晶は弱磁場でも容易に応答することができる。このような観点から金属錯体液晶の研究が、最近盛んにされ始めている。この金属錯体液晶の金属錯体部分にスピン転移錯体を組み込むと、スピン転移あるいは光誘起スピン転移に伴う液晶相転移の発現が可能となる。そこでスピン転移と液晶特性の両方の性質を

示す化合物を構築することを目的とした。鉄(II)化合物 $[\text{Fe}(\text{L})_2(\text{NCS})_2]$ は、DSC、粉末 X 線回折、偏光顕微鏡による光学模様の観察より、 72°C で液晶相に転移する事が明らかになった (Figure 1)。また磁化率の測定結果より、スピン転移挙動と LIESST 現象が観測された。したがってこの化合物は、1 つの化合物中に「スピン転移現象」、「光誘起スピン転移現象」、「液晶特性」の三つの物理特性をあわせもつ最初の化合物を合成する事に成功した。

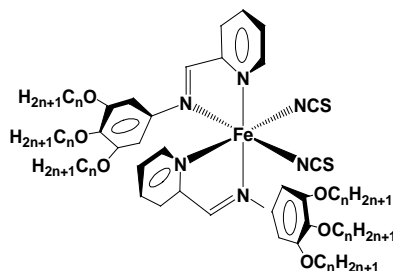


Figure 1 Molecular structure for $[\text{Fe}(\text{L})_2(\text{NCS})_2]$.

さらに液晶相転移に伴うスピン状態の変化が起これば、スピン状態においてその液晶相などをディテクトできるため非常に興味深い現象であると考えられる。液晶相転移によるスピン転移を起こすためには、①スピン転移温度を液晶相転移温度まで上昇させる必要があるため配位子場力を強めるか、②スピン転移温度に近づけるために液晶相転移温度を下げる必要があり、長鎖アルキル鎖を伸ばすか枝分かれの長鎖アルキル鎖を導入必要がある。今回我々はコバルト(II)スピントロクロスオーバー錯体に枝分かれの長鎖アルキル鎖を導入した $[\text{Co}(\text{C}5\text{C}12\text{C}10\text{-terpy})_2](\text{BF}_4)_2$ を合成した (Figure 2)。このコバルト(II)錯体は 280 K でスピン転移挙動と液晶転移挙動を示した。これらの結果と熱測定の結果からこのコバルト(II)錯体は、液晶相転移に伴い分子配向が制御されることによりスピン状態が変化する金属錯体液晶の開発に成功した。

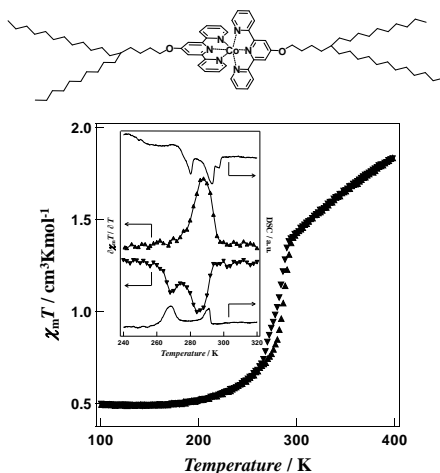


Figure 2 Molecular structure and $\chi_m T$ versus T plot (▲: heating mode, and ▼: cooling mode) for $[\text{Co}(\text{C}5\text{C}12\text{C}10\text{-terpy})_2](\text{BF}_4)_2$. The insert graph shows the derivative $\partial\chi_m T / \partial T$ plot as a function of the temperature.

液晶は機能材料として非常に有用なものであり、盛んに研究が行われている。また液晶は主に有機液晶であり、それらは電場に応答しディスプレイなどに用いられている。金属イオンを取り込んだ液晶は、金属錯体液晶(*metallomesogen*)と呼ばれており、金属錯体液晶としてのメリットは、不対電子すなわちスピンを有しているため電場のみならず磁場においても容易に応答することができる。したがって金属錯体液晶は、現在までの液晶を凌駕する液晶特性の発現が期待され研究されてきた。表示した画像を保持するには電場を常に印加する必要があることから、超低消費電力のディスプレイを実現するには電場をオフにしても画像が保持されるメモリ性を有する液晶材料の開発には、これまでも幾つかの提案がなされており、金属錯体液晶もその中の一つであるが、実用には至っていない。今回我々は、金属錯体液晶を分子デバイスの観点から見直し、強誘電性金属錯体液晶の材料開発および分子デバイス開発という従来まで例の見ない研究開発を提案する。従来からのメモリ材料であるフラッシュメモリなどは、その需要は堅調であるが、高集積化において限界に達している。また次世代のメモリ材料として注目されている磁気抵抗メモリ(MRAM)や、強誘電性メモリ(FeRAM)も安定性などの観点からいくつかの実用化を除いては困難な状況である。そのような中、本研究におけるデバイス開発における最大の目標は、液晶ディスプレイの画面に使われる材料からできているポリマーメモリを第三世代のメモリ材料として開発し、デバイス化することである。金属錯体液晶を用いた強誘電性メモリデバイスは例がなく、我々の先駆的な研究である。さらに従来までのFeRAMは破壊的読み出しであったが、今回我々はスピントロニクスオーバーや混合原子価状態に基づいた非破壊的読み出し機能を有する不揮発性メモリを提案しており、全てのメモリ機能を網羅することが可能となる。また不揮発性メモリでは一般には強誘電材料として無機化合物(酸化物)が用いられている。しかし、強誘電材料の製膜時に、現状の手法では加熱処理が入り、それが基板に影響を与える。強誘電材料として金属錯体液晶を利用し、インクジェット法やミスト法を用いて製膜すれば、加熱処理は必要なく性能改善が期待できる。そこで従来の液晶の様な機能性材料に金属錯体独自の機能を付け加える事で、これまでの化合物に無い新たな機能性を示す分子性材料と成りうる。例えば、スピン(不対電子)を有している金属錯体は、その特異的な動的電子状態にある場合において、スピントロニクスオーバー、混合原子価、磁性転移などの外場(温度、圧力、磁場、光、電場など)に依存した機能発現が期待でき、新たな機能性材料となる。そこで本研究ではスピントロニクスオーバー錯体もしくは混合原子価錯体を機能性金属錯体として導入した新たな金属錯体液晶の開発を行い、従来の液晶材料にスピン転移や電荷移動といった金属錯体独自の機能性を付加する事で、これまでの液晶材料には無い新たな複合機能性を発現させることを目的とした。強誘電体は不揮発性メモリや高誘電率材料といったエレクトロニクス材料のほか、圧電素子、アクチュエータ、非線形光学材料など、多様で有用な機能を兼ね備えている。しかしながら一般的に酸化物などで研究がなされており、有機物や金属錯体での試みはほとんどない。酸化物の場合、強誘電発現の起源は変異型である。一方、有機物や金属錯体の場合は局在-非局在型

であり、コントロールしやすいメリットがある。また金属錯体液晶を用いた場合には液晶相を利用した強誘電性の発現が可能であり、電場でスピンのみならず誘電特性をもコントロールすることができる。金属錯体液晶は、スピンを有しているため構造的そして電子状態的な応答を利用した強誘電体となる。そこでインクジェット法あるいはミスト法を用いて金属錯体液晶をITO基板上にパターニングすることにより、ミクロンサイズからナノサイズまでのドットとして制御することができる。金属錯体液晶においてその液晶特性や強誘電特性の発現におけるドメインは、一般的にミクロンサイズからナノサイズ程度とされており、インクジェット法あるいはミスト法を用いることにより、シングルドメインをパターニングすることができる。ここで形成されるシングルドメインは、ITO基板上で電場・磁場・光などの外場に超高速応答することができるため、ナノサイズ制御された分子デバイスの開発を可能とする。本研究は単に長鎖アルキル鎖の効果を用いた液晶転移などを含む構造相転移の発現を目指すものでなく、長鎖アルキル鎖を有する金属錯体が形成する柔軟な場が創製する科学である。さらに金属錯体液晶をポーリングにより強制的に強誘電特性を発現させる画期的な手法を用いており、このような研究例は今までに例が無く、斬新な研究開発の切り口であると考えられる。

混合原子価 Fe(II)-Fe(III)錯体 2C16-biFc-I₃ について液晶特性および誘電率について調べた (Figure 3)。長鎖を付加した 2C16-biFc-I₃ は、液晶特性を発現することがわかり、さらに長鎖の影響で誘電率が大きな値となり強誘電特性を発現する可能性がある。DSC 測定においては二つの吸熱ピークが観測され、液晶相転移が 380 K 付近で起こっていることが分かった。またメスバウアースペクトルの測定により Fe(II)-Fe(III)の混合原子価状態であることが分かった。P-V 測定の結果、330K においてヒステリシスが観測された。さらに温度上昇に伴って誘電率が増加していることもわかった。いしたがって混合原子価 Fe(II)-Fe(III)錯体 2C16-biFc-I₃ は、強誘電性金属錯体であり、強誘電性の発現に関するオリジンは電子移動に伴うダイポールの変化である可能性が示唆され、新たな強誘電性金属錯体液晶の開発に成功した。

Figure 3 Molecular structure for 2C16-biFc-I₃.

さらにスピントスオーバー錯体 [Fe(bzimpy)₂](BF₄)₂ に長鎖アルキル基を導入した錯体 [Fe(3C16-bzimpy)₂](BF₄)₂ を合成し、磁気・誘電応答について調査した (Figure 4)。この錯体は 326 K において結晶 - 液晶相転移を示した。同時にスピン転移 ($S = 0 \leftrightarrow S = 2$) も観測され、

これは液晶相転移により誘起されたものであると考えられる。さらにこの液晶相は強誘電性が発現するとされる液晶相である*Sm_c相に帰属された。誘電測定では、液晶転移により誘電率が上昇することがわかり、自発分極測定において電場に対する自発分極のヒステリシスが観測された。これは強誘電体に特異な性質であり、この錯体が強誘電性を示すことが明らかになった。さらに、この錯体は通常の強誘電性液晶に見られるキラリティやバナナ型構造をもたないため、新しいタイプの強誘電性液晶であることも伺える。

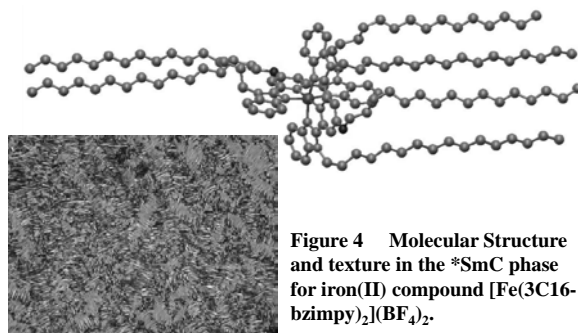


Figure 4 Molecular Structure and texture in the *SmC phase for iron(II) compound [Fe(3C16-bzimpy)₂](BF₄)₂.

<考察>

現在まで我々は、スピントロニクス錯体や混合原子価錯体において、スイッチング機能や光応答性および非線形応答などを検討してきた。さらにそれらの錯体を分子デバイス化するために液晶化やLB膜での強誘電性やメモリ機能の評価を行ってきた。今回提案した強誘電性金属錯体液晶の材料開発は、その金属錯体部位が機能性発現の源であり、液晶性は強誘電発現の源である。金属錯体液晶は現在まで構築法が確立されておらず、発展途上の分野である。金属錯体液晶の有効性を考えると、これは新材料の宝庫であり、先駆的な金属錯体液晶の開発は非常に重要な材料開発である。

当初の目標として、我々の持つ機能性金属錯体の液晶化技術を実際のデバイス作成に生かすことのできるレベルすなわち強誘電性金属錯体液晶のレベルに引き上げることに加え、金属錯体部位をスピントロニクスおよび混合原子価の機能がスピン状態や色の変化あるいは電子移動の変化を利用した読み出しやメモリ機能の評価を行うことであった。その結果、(1)スピントロニクス錯体および混合原子価錯体の金属錯体部位の選定、(2)長鎖アルキル鎖を金属錯体に付加することにより金属錯体液晶の構築、(3)金属錯体液晶のスピントロニクスおよび混合原子価状態の評価、(4)金属錯体液晶の強誘電性の評価、(5)強誘電性金属錯体液晶のスピン転移や電子移動に伴うメモリ機能などの評価の研究成果が得られた。以上の研究開発で、強誘電性金属錯体液晶材料の開発およびメモリ機能性が発現することができた。

< 口頭発表 >

S. Hayami, "Soft Spin Crossover Compounds with Multifunction" Spin Crossover – State of the Art in 2010, Germany, March 2010 (Invited Lecture)

S. Hayami, "Soft Spin Crossover Compounds with Multifunction" ICC2010, Australia, July 2010 (Keynote Lecture)

< 誌上発表 >

S. Hayami, K. Kato, Y. Komatsu, A. Fuyuhiko, M. Ohba, Unique spin transition and wide thermal hysteresis loop for a cobalt(II) compound with long alkyl chain, Dalton Trans., 40, 2167-2169 (2011). (Back Cover)