

機関番号：17401

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2008～2010

課題番号：20350028

研究課題名（和文）動的電子状態に基づいた強誘電性金属錯体液晶の創製

研究課題名（英文）Development of ferroelectric metal lomesogens based on dynamic electron state

研究代表者

速水 真也（HAYAMI SHINYA）

熊本大学・大学院自然科学研究科・教授

研究者番号：30321912

研究成果の概要（和文）：強誘電性液晶はその特異な構造と電場応答性から、液晶材料のみならず、強誘電メモリ材料、非線形光学材料など種々の次世代電子デバイスの重要な基幹材料の一つである。一方、金属錯体を組み込んだ金属錯体液晶は、その機能性から興味が持たれるが発展途上の分野である。そこで金属錯体特有の動的電子状態に起因した強誘電性の発現および液晶性を兼ね備えた多機能性化合物として、動的電子状態に基づいた金属錯体液晶の開発を目的とする。

研究成果の概要（英文）：We succeeded to construct the ferroelectric metallomesogens and emmission metallomesogens, and suggest the design indicator on constructing them in future. In addition, we suggested the possibility of ferroelectricity switching materials because we succeeded to observe the nonlinearity switching and the photo switching for the thin films and patterning for metallomesogen materials. We also succeeded to observe SHG. The results mean not only ferroelectricity but a possibility of the reading in the molecule device.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	9,100,000	2,730,000	11,830,000
2009年度	2,900,000	870,000	3,770,000
2010年度	2,900,000	870,000	3,770,000
年度			
年度			
総計	14,900,000	4,470,000	19,370,000

研究分野：錯体化学

科研費の分科・細目：化学・無機化学

キーワード：スピン平衡、混合原子価、金属錯体液晶、強誘電

1. 研究開始当初の背景

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、次世代の情報処理のキーテクノロジーとして囑望されている技術開発の一つである。しかし、現在研究されている様々な分子性材料のなかで、実際に電子材料として利用できるものは極めて限られている。例えば、複写機やレーザープリンタ等に用いる電子写真用感光ドラムや、発光ダイオード（EL素子）などへの応

用が良い例として挙げられるが、それと共に近年の最も成功した分子性材料として液晶材料を忘れてはならないだろう。この液晶材料は現在ディスプレイの材料として必要不可欠な存在となっている。ただし、この液晶ディスプレイのこれまでの表示方式は、ほとんどがネマチック液晶を用いたものであり、液晶の応答速度、印加電圧-透過光特性などの特性面の制約から原理的に走査線数はほぼ限界に達している。そこで最近、強誘電性

液晶が、高速応答・メモリ性という観点から注目され始めている。また、低分子材料を高分子化することによって新しい材料開発が行われたように、機能性分子の液晶化は、固体の材料では実現困難な新しい材料の世界を開拓することになるものと期待される。従って、この様な液晶材料を分子デバイスとして利用する事で、新たな高機能性高速応答デバイスとしての応用が期待でき、光電子デバイス分野に新たな展開をもたらす可能性を秘めている。

これまで動的電子状態(スピנקロスオーバー、磁性体、原子価異性、混合原子価など)の双安定性を利用した相転移化合物あるいは光誘起相転移化合物の研究を行ってきた。光誘起スピン転移(LIESST)化合物においては、強い分子間相互作用(π - π スタッキングや水素結合など)を導入することで、鉄(III)錯体で初めて光誘起準安定高スピン状態を80 Kまで安定にトラップすることに成功した(S. Hayami *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 7126 (2000))。これらの設計指針を基に、磁性体や原子価異性錯体などの光スイッチング機能の発現にも成功した。一方、長鎖アルキル鎖などにおける柔軟な分子間相互作用に着目し、長鎖アルキル鎖の運動による中心金属の電子状態に着目した。長鎖アルキル鎖を有するコバルト(II)錯体の配位子場力をクロスオーバーポイントに近づけることにより、長鎖アルキル鎖の動きに伴ったコバルト(II)錯体のスピン状態変化を初めて観測することに成功した(S. Hayami *et al.* *Angew. Chem Int. Ed.*, **44**, 4899 (2005))。これら長鎖アルキル鎖を有する金属錯体は、その新たな物性発現のみならず液晶性も発現する。これらは金属錯体液晶(*Metallomesogen*)と呼ばれており、現在までその液晶性を発現させるのみで、金属錯体液晶の機能発現はあまり研究されていないのが現状であった。そこで本研究提案は、中心金属錯体部位に積極的に動的電子状態(スピנקロスオーバー、磁性体、原子価異性、混合原子価など)を組み込むことにより、単に液晶性に金属錯体特有の機能性を持たせるだけでなく、動的電子状態(スピנקロスオーバー、磁性体、原子価異性、混合原子価など)に起因した新たな概念の強誘電性の発現を目指し、「動的電子状態に基づいた強誘電性金属錯体液晶の創製」という研究テーマを提案した。

2. 研究の目的

新たな機能性を示す分子性材料と成りうるためである。例えば、スピン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נקロスオーバー、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、液晶材料にこのスピנקロスオーバー錯体を組み込むことで、磁気的応答も可能な新たな機能性材料となる。しかしながらそのような機能性を有する金属錯体においても強誘電発現は困難であり、現在までに配位高分子型金属錯体において幾つか報告されているに過ぎず、その設計指針も明らかになっていない。そこで本研究ではスピנקロ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強誘電性金属錯体液晶の開発を行う。スピנקロスオーバー錯体は、わずかな摂動(温度、電場、磁場、光)により高スピン状態と低スピン状態間に転移が誘起され、スピン状態、色、誘電率が劇的に変化する。また混合原子価錯体は、電子移動に伴うダイポールの変化に起因する非線形光学特性の増大やそれによる新たなフォトリフレクティブ特性の発現なども期待できる。すなわち、動的電子状態を有する金属錯体の動的電子状態に基づいたダイポールの変化が起因して強誘電性を発現する強誘電性金属錯体の発現を目指し、さらにはその双安定性に基づいた光誘起強誘電体の創製を目指し、(i)動的電子状態の双安定性を利用したスイッチング分子の研究開発およびメカニズムの解明、(ii)動的電子状態のダイポールの変化に基づいた強誘電体を発現させる手法の確立、(iii)動的電子状態を有する金属錯体の液晶化および動的電子状態に基づいた強誘電性金属錯体液晶の開発を目的としている。

3. 研究の方法

現在までスピנקロスオーバー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。今回提案する強誘電性金属錯体液晶の開発は、その金属錯体部位が機能性発現の源であり強誘電発現の源である。また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。機能性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研究テーマである。そこで機能性金属錯体の液晶化のレベルを上げ、さらに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נקロスオーバー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搭載型である強誘電性金属錯体の構築を行った。

(1) 動的電子状態を有する金属錯体の誘電特性評価

動的電子状態を有する金属錯体(スピנק

ロスオーバー、混合原子価、原子価異性など)を開発し、その動的電子状態に起因した誘電応答を調べた。

(2) 動的電子状態を有する金属錯体液晶の構築

動的電子状態を有する金属錯体を基にして長鎖アルキル鎖などを付加させることにより液晶化を行い金属錯体液晶の構築を行った。さらにこれらの電子状態変化と液晶転移を完全にシンクロナイズさせることにより、動的電子状態に起因した液晶相への転移を起こす金属錯体液晶の開発を目指した。

(3) 強誘電性金属錯体液晶の構築

キラル源やベント構造などは必要としない中心金属錯体における動的電子状態に起源をもつ強誘電性を発現する金属錯体液晶の構築を目指した。

(4) 強誘電性金属錯体液晶の物性評価および読み出し評価

ここで開発するスピクロソオーバー錯体および混合原子価錯体をベースとした金属錯体液晶は、その強誘電性および読み出し機能について評価した。

4. 研究成果

<スピクロソオーバーを示す金属錯体液

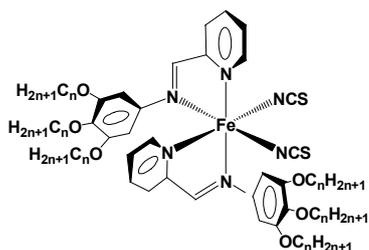


Figure 1 Molecular structure for $[\text{Fe}(\text{L})_2(\text{NCS})_2]$.

晶>

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ことにより、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を観察より、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。

<金属錯体液晶の液晶転移に伴うスピン転移挙動>

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)スピクロソ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

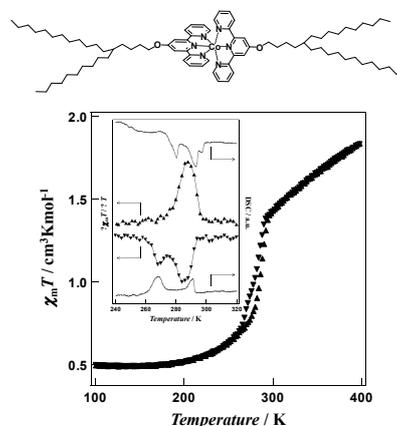


Figure 2 Molecular structure and $\chi_m T$ versus T plot (\blacktriangle : heating mode, and \blacktriangledown : cooling mode) for $[\text{Co}(\text{C}5\text{C}12\text{C}10\text{-terpy})_2](\text{BF}_4)_2$. The insert graph shows the derivative $\partial \chi_m T / \partial T$ plot as a function of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

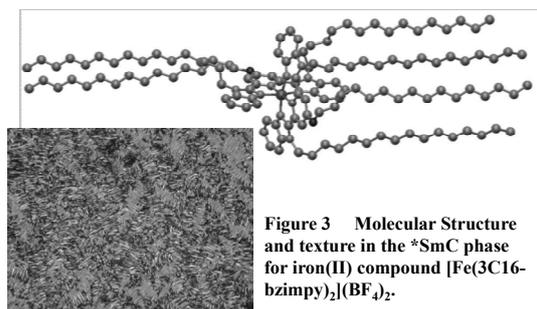
する金属錯体液晶の開発に成功した。

<強誘電性金属錯体液晶の開発>

最終的に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目指した。

スピクロソオーバー錯体 $[\text{Fe}(\text{bzipy})_2](\text{BF}_4)_2$ に長鎖アルキル基を導入した錯体 $[\text{Fe}(\text{3C}16\text{-bzipy})_2](\text{BF}_4)_2$ を合成し、磁気・誘電応答について調査した(Figure 3)。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 $*S_0$ 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。



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 15 件)

- ① S. Hayami, Y. Yamamoto, Y. Kojima, K. Inoue, Spin transition induced by crystal – liquid crystal transition, *J. Phys.*, 200, 082008 1-4, (2010). (査読有)
- ② S. Hayami, D. Urakami, Y. Yamamoto, K. Kato, Y. Kojima, S. Nakashima, K. Inoue, Spin-crossover Change from Gradual to Abrupt Types for an Iron(III) Complex, *Chem. Lett.*, 39, 328-329 (2010). (査読有)
- ③ S. Hayami, D. Urakami, Y. Kojima, H. Yoshizaki, Y. Yamamoto, K. Kato, A. Fuyuhiko, S. Kawata, K. Inoue, Stabilization of Long-Lived Metastable State in Long Alkylated Spin-Crossover Cobalt(II) Compound, *Inorg. Chem.*, 49, 1428-1432 (2010). (査読有)
- ④ S. Hayami, Y. Kojima, K. Inoue, Spin transition induced by mesophase transition in the cobalt(II) compounds with branched alkyl chains, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 509, 1051-1058 (2009). (査読有)
- ⑤ R. Ishikawa, K. Matsumoto, K. Onishi, T. Kubo, A. Fuyuhiko, S. Hayami, K. Inoue, S. Kaizaki, S. Kawata, Magnetic Properties of Iron(II) and Cobalt(II) Complexes of Tetrakis(2-pyridyl)methane Spin-Crossover Behavior in the Cobalt(II) Complex, *Chem. Lett.*, 38, 620-621 (2009). (査読有)
- ⑥ S. Hayami, Y. Kojima, D. Urakami, K. Ohta, K. Inoue, Mesogenic and Magnetic Behavior in Cobalt(II) and Iron(II) Compounds with Long Alkyl Chains, *Monatsh. Chem.*, 140, 829-838 (2009). (査読有)
- ⑦ S. Hayami, Y. Kojima, D. Urakami, K. Ohta, K. Inoue, Mesophase and Magnetic

Behavior in Cobalt(II) and Iron(II) Compounds, *Polyhedron*, 28, 2053-2057 (2009). (査読有)

- ⑧ S. Hayami, S. Miyazaki, J. Kawamata, K. Inoue, Second-Order Non-Linear Optical Response in LB Films for the Metal Complexes, *Polyhedron*, 28, 1722-1727 (2009). (査読有)
- ⑨ S. Hayami, D. Urakami, S. Sato, Y. Kojima, K. Inoue, M. Ohba, Structures and Dielectric Properties in Thermochromic Nickel(II) Compounds, *Chem. Lett.*, 38, 490-491 (2009). (査読有)
- ⑩ S. Hayami, K. Hiki, T. Kawahara, Y. Maeda, D. Urakami, K. Inoue, M. Ohama, S. Kawata, O. Sato, Photo-Induced Spin Transition of Iron(III) Compounds with π - π Intermolecular Interactions, *Chem. Eur. J.*, 15, 3497-3508 (2009). (査読有)
- ⑪ Y. Miyazato, M. Ohba, S. Hayami, Y. Maeda, M. Tadokoro, H. Okawa, Characterization of a Fluoride-bridged Mixed-valent Tetrairon(II,II,III,III) Complex, *Chem. Lett.*, 38, 24-25 (2009). (査読有)
- ⑫ S. Hayami, K. Murata, D. Urakami, Y. Kojima, M. Akita, K. Inoue, Dynamic Structural Conversion in a Spin-Crossover Cobalt(II) Compound with Long Alkyl Chains, *Chem. Commun.*, 6510-6512 (2008). (査読有)
- ⑬ T. Kuroda-Sowa, Z. Yu, Y. Senzaki, K. Sugimoto, M. Maekawa, M. Munakata, S. Hayami, Y. Maeda, Abrupt Spin Transitions and LIESST Effects Observed in FeII Spin-Crossover Complexes with Extended π -Conjugated Schiff-Base Ligands Having N₄O₂ Donor Sets, *Chem. Lett.*, 37, 1216-1217 (2008). (査読有)
- ⑭ K. Nakao, S. Hayami, M. Akita, K. Inoue, LIESST Effect and Cooperativity of a 2-D Hofmann-Type Compound, *Chem. Lett.*, 37, 292-293 (2008). (査読有)
- ⑮ R. Ishikawa, A. Fuyuhiko, S. Hayami, K. Inoue, S. Kawata, Intriguing assembled structure and properties of a novel dinuclear nickel(II) complex with an axially coordinated azide and methanol, *J. Mol. Str.*, 892, 220-224 (2008). (査読有)

[学会発表] (計 15 件)

- ① 速水真也、柔軟な金属錯体の多彩な機能性、北大錯体研究会、札幌、北海道大、2010年5月28日(依頼講演)
- ② Shinya Hayami, Soft Spin Crossover Cobalt(II) Compounds with Long Alkyl Chains, Spin Crossover Meeting, Bad

- Dürkheim, Kurpark Hotel, 2010.3.28-31. (招待講演)
- ③ 速水真也、ソフトマターとしての金属錯体、分子研研究会、岡崎、分子研、2010年2月19-20日 (依頼講演)
 - ④ 速水真也、柔軟性金属錯体の準安定状態のトラッピング、東北大学G-COE研究会、仙台、東北大、2009年12月18-20日 (依頼講演)
 - ⑤ Shinya Hayami, Ferroelectric Metallomesogens with Spin-Crossover, Pre-Conference of ISCOM, Sendai, Tohoku Univ., 2009.11.11. (依頼講演)
 - ⑥ 速水真也、ソフトマターとしての金属錯体、日本化学会西日本大会、愛媛、愛媛大、2009年11月7-8日 (依頼講演)
 - ⑦ Shinya Hayami, Soft Spin Crossover Cobalt(II) Compounds with Long Alkyl Chains, ACCC, Nanjing, Jinling Riverside Conference Hotel, 2009.10.29-11.2. (一般発表)
 - ⑧ 速水真也、金属錯体に有用なメスバウアー分光法、放射化学討論会、東京、東京大、2009年9月28-30日 (依頼講演)
 - ⑨ 速水真也、ソフトマターとしての金属錯体、錯体化学討論会、長崎、長崎大、2009年9月25-27日 (シンポジウム開催)
 - ⑩ 速水真也、動的電子状態に基づいた強誘電性金属錯体液晶の創製、液晶講演会、東京、東京農工大、2009年9月13-15日 (一般講演)
 - ⑪ Shinya Hayami, Multi-Functional Metallomesogens Based on the Dynamic Electrons, ICM, Karlsruhe, Congress Center Karlsruhe, 2009.7.24-29. (ポスター発表)
 - ⑫ Shinya Hayami, Spin-Crossover and Structural Transition For a Cobalt(II) Compound with Long Alkyl Chains, ICMM, Florence, Convitto della Calza, 2008.9.20-24. (ポスター発表)
 - ⑬ 速水真也、浦上大輔、井上克也、スピנקロスオーバー鉄化合物の光誘起誘電応答、配位化合物の光化学討論会、東京、北里大、2008年8月5-7日 (一般講演)
 - ⑭ Shinya Hayami, Spin-Crossover and Structural Transition For a Cobalt(II) Compound with Long Alkyl Chains, MOLMAT, Toulouse, Université Paul Sabatier, 2008.7.8-11. (ポスター発表)
 - ⑮ Shinya Hayami, Multi-Functional Metallomesogens Based on the Dynamic Electrons, ILCC, Jeju, International Conference Center, 2008.6.29-7.4. (ポスター発表)

〔図書〕 (計2件)

- ① 速水真也 (共著)、配位化合物の電子状態と光物理 複合系の光機能研究会選書1, 山内清語, 野崎浩一 (編著), 三共出版, 157-180, 2010年.
- ② 速水真也 (共著)、金属錯体の現代物性化学 錯体化学会選書3, 山下正廣, 小島憲道 (編著), 三共出版, 151-183, 2008年.

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.sci.kumamoto-u.ac.jp/~hayami/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

速水 真也 (HAYAMI SHINYA)

熊本大学・大学院自然科学研究科・教授

研究者番号: 30321912