

1D4b 動的電子状態に基づいた強誘電性金属錯体液晶の創製

(広島大理¹・広島大院理²)

○小島由寛¹・速水真也²・秋田素子²・井上克也²

[序論] 液晶は結晶がもつ異方性と等方性液体がもつ流動性を併せ持つ物質であり、現在様々な分野で実用化されている分子性材料として注目されている。液晶は主に有機液晶であり、電場に応答する。一方、金属イオンを取り込んだ金属錯体液晶では電場だけでなく、スピンを有する金属錯体液晶では磁場にも応答することができる。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、磁性体など)を用いた金属錯体液晶では、外部の刺激により電子状態を変化させることができるため、動的電子状態に起因した機能性を併せ持つ液晶材料の開発が可能である。そこで今回、スピנקロスオーバー錯体と液晶を組み合わせ、多機能性金属錯体液晶の構築を目指した。このスピנקロスオーバー金属錯体液晶においてスピン転移と液晶転移が同じ転移温度で起これば、スピン状態の変化によりダイポールが生じ、さらに液晶の配向性から強誘電性が発現する可能性がある。このような設計指針の基でスピン状態変化に起因した新たな概念の強誘電性の発現を目指すことを目的とした。

[実験] 2,6-Bis(benzimidazol-2'-yl)-4-hydroxypyridine (bzimpy-OH)に長鎖アルキル鎖を3本導入した配位子 3Cn-bzimpy (n=8,10,12,14,16,18)を用いて、Fe(II)錯体 $[\text{Fe}(3\text{Cn-bzimpy})_2](\text{BF}_4)_2$ (図 1)を合成し、元素分析により同定した。液晶特性は、DSC 測定、光学模様観察及び粉末 X 線回折測定により液晶相の決定を行った。誘電特性は比誘電率及び P-E 曲線の測定を行った。磁気挙動については磁化率を測定した。さらに単結晶 X 線構造解析を行った。

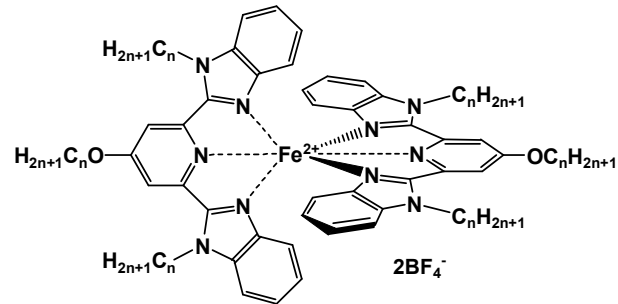


図1. $[\text{Fe}(3\text{Cn-bzimpy})_2](\text{BF}_4)_2$ の分子構造図。

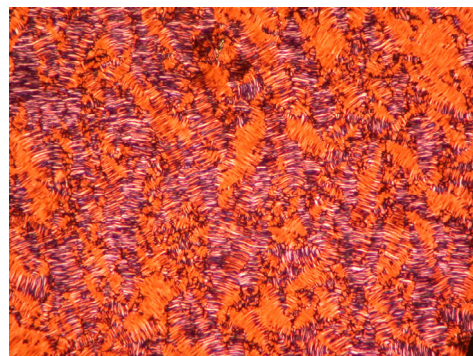


図2. $[\text{Fe}(3\text{C16-bzimpy})_2](\text{BF}_4)_2$ のSmC*相の光学模様写真。

[結果と考察] $[\text{Fe}(3\text{C16-bzimpy})_2](\text{BF}_4)_2$ は、DSC 測定、光学模様観察(図 2)及び粉末 X 線回折測定により 331K で結晶相と SmC*相間の転移、447K で SmC*相と SmA 相間の転移、466K で SmA 相と液体相間の転移が観測された。また、誘電測定を行ったところ、液晶転移温度付近から比誘電率の上昇が観測された。P-E 曲線の測定より SmC*相の温度においてヒステリシスが観測され強誘電性が発現していることがわかった。また、磁気測定により液晶転移温度付近で低スピン状態から高スピン状態へスピン状態転移した。この結果より、キラル源も複雑な構造骨格も有していない、スピン状態に起因した新たな概念の強誘電性液晶の開発に成功した。この成功例は今後強誘電性を発現させる上で重要な設計指針になるものと考えられる。