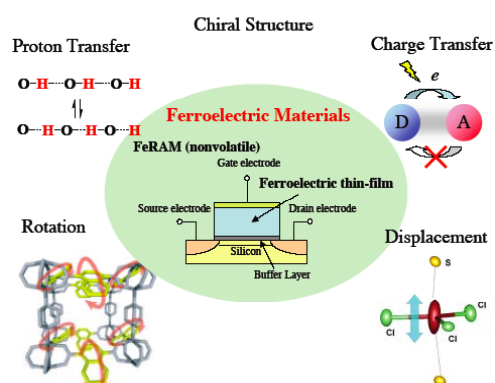


ディビジョン番号	5
ディビジョン名	錯体化学・有機金属化学

大項目	1. 錯体化学
中項目	1-5. 機能性金属錯体
小項目	1-5-1. 強誘電性金属錯体

概要（200字以内）

ここ数年、強誘電性金属錯体が注目され始めている。金属錯体は分子構造、電子状態、スピン状態において高い内部自由度を有し、従来の無機、有機強誘電体を凌駕する新しい多重機能性を発現する可能性を秘めている。しかしながら現状では合成例は極めて少なく無機、有機の強誘電体には及んでいない。将来的には電荷移動に基づく強誘電体や強磁性強誘電体など光電子材料としての新たな展開が期待される。



現状と最前線

強誘電体の研究は無機化合物を中心に古くから行われているが、最近では次世代不揮発性メモリとして有力視される強誘電メモリ (Fe-RAM) や、キャパシタ、非線形光学材料等、種々の光電子材料への応用が期待され、研究の重要性は一段と高まりつつある。それに伴いここ数年、有機化合物や金属錯体など、従来の無機化合物とは異なる新たな材料系における強誘電体の開発も活発に行われ始めている。特に金属錯体の分野では、その特徴である分子骨格や電子状態の柔軟性、或いはスピン状態の多様性などを生かした新しい誘電体の開発と、それらの協同的な外場応答性を利用した新たな多重機能性の発現が期待され、強誘電性をベースに独自の分野の開拓を目指した取り組みも行われている。

強誘電性金属錯体の設計指針として、1) 光学活性配位子の導入、2) 水素結合ネットワークの導入、3) 特異な配位構造を有する金属イオンの導入、4) 柔軟な配位高分子骨格の利用、5) 混合原子価金属錯体の電荷移動の利用、などが挙げられる。以下その現状を述べる。

1) 光学活性な配位子を導入した配位高分子の誘電性がここ数年、特に中国のグループから報告されている。強誘電体において非対称中心構造を有する空間群は自発分極を発現させる上で重要である。現在この空間群は金属錯体では主に光学活性な有機配位子によって実現されているが、最近では更にこの様な配位子を用いた強磁性強誘電体の開発も行われつつある。

2) 強誘電性を実現するためには自発分極を持つだけでなく、それを電場で反転させる必要がある。水素結合ネットワークを有する系ではプロトンが電場によって変位する事で分極

反転を引き起こし、強誘電性を発現する事がある。無機化合物ではロッシェル塩 ($\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) やリン酸カリ (KH_2PO_4) が有名であるが、最近では四角酸や堀内らによって合成されたフェナジーンクロラニル酸など有機強誘電体も注目されている。金属錯体では最近、崔、小林らによって $[\text{Mn}_3(\text{HCOO})_6](\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$ の強誘電性が報告されている。

3) 最近、三方両錘構造を有する銅一価イオンを含む系で強誘電性が発現する事を我々は見いだした。中心の金属イオンがアキシャル軸に沿って変位する事で、銅一価にとって安定なテトラヘドラル構造をとる事ができるため、軸方向に対して双安定状態が存在する。この系では銅イオンの電場に対するアキシャル軸方向への変位が強誘電性の発現に寄与している。このような金属錯体特有の特殊な配位構造の適用も、独自の誘電体を開発する上で有用である。

4) 配位高分子骨格の運動制御も金属錯体における強誘電性の開発において重要な要素の一つである。最近北川らは多孔性配位高分子 $\{[\text{CdNa}(2\text{-stp})(\text{pyz})_{0.5}(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})\}_n$ の架橋配位子の回転運動 (右図) が誘電特性の変化を引き起こす事を見いだしている。この化合物自体は強誘電体ではないが、このような柔軟な配位高分子骨格の電場に対する応答性を利用する事は将来あたらな強誘電体を開発する上で重要な設計指針となりうる。



5) 最近、無機強誘電体である三角格子電荷フラストレート系 LuFe_2O_4 において分極反転が電子の揺らぎによって引き起こされる事が証明され話題になった。金属錯体においては混合原子価ビフェロセンが強誘電的挙動を示す事が持田らによって報告されているが、それ以外目立った報告例は無い。混合原子価系の合理的設計は金属錯体にとって最も得意とする所であり、将来的には様々な強誘電性混合原子価金属錯体が合成される事を期待する。

以上、ここ数年金属錯体における誘電特性の研究は活発になりつつあるが、まだまだ無機強誘電体や有機強誘電体を凌駕する新しい機能性は見いだされていないのが現状である。しかしながら、金属錯体独自の構造と電子状態の自由度を積極的に利用する事で、様々な強誘電体を設計し、合理的に合成できるようになる事が期待される。従来の誘電体とは異なる独自の複合機能性を用いた光電子材料としての新たな分野が展開される可能性は十分にある。

将来予測と方向性

- ・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題
種々の強誘電性金属錯体の開発。新たな強誘電性発現メカニズムの発見。
強誘電性金属錯体を用いた Fe-RAM の開発。金属錯体による強磁性強誘電体の開発。
- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題
光誘起強誘電体。強誘電性金属錯体を用いたナノもしくはマイクロデバイス。

キーワード

強誘電体、非対称中心構造、分極反転、水素結合、電荷移動

(執筆: 大久保貴志)