

## 酸化還元活性金属錯体液晶における動的構造と物性制御

張 浩徹

京都大学大学院工学研究科

## 1. 研究のねらい

「物質の状態変換」は基礎学問領域における重要な研究対象であるばかりでなく、エネルギー変換や電子デバイス等、人類の社会生活を支える必要不可欠な自然現象・プロセスである。本研究では、レドックス(外圏電子移動(OET))や金属-配位子間電荷移動(内圏電子移動(IET))を示すカテコラート配位子(図1)を用いてディスコチック型金属錯体液晶を形成し、液晶が示す「配向柔軟性」に加え、構成分子の電荷・双極子の空間分布を変換しうる「電子構造柔軟性」を連動させた新物質の開発と機能発現を目的とした。

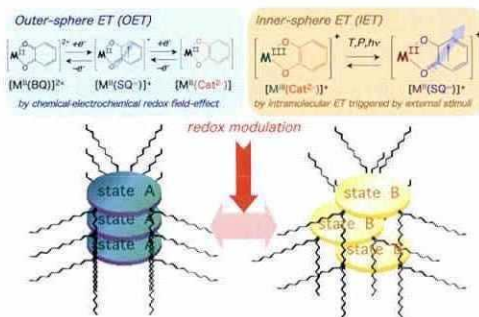
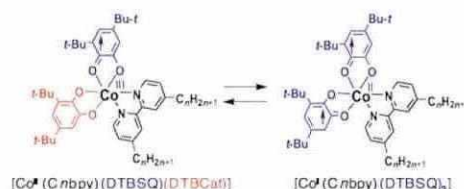


図1. ジオキソレン錯体の外圏・内圏電子移動に伴う状態変換

## 2. 研究成果

## 2-1. 分子内電子移動と結晶-融解プロセスの同期発現

分子というミクロの領域で生じる電子移動はマクロ相変換と同期しうるのだろうか。本研究では、IET を伴う原子価互変異性 (VT) 平衡を示す分子モジュールに 2 本の長鎖を導入した、CoCrnbpy (図 2) 及び 4 本の長鎖を導入した、CoCrnOpy (図 3) を合成した。CoCrnbpy 系においては、鎖長の短い CoC0bpy, CoC1bpy, CoC5bpy は、一定結晶相を保ちつつ緩やかな VT 平衡を示すのに対し、鎖長の長い CoC9bpy, CoC13bpy において結晶相転移を伴う VT 変換が観測され、IET と同期したマクロ相転移が初めて誘起された<sup>1</sup>。

図2. 結晶相転移を示す CoCrnbpy ( $n = 9, 13$ )

一方、CoCrnOpy (図 3a) の  $ls$ -[Co<sup>II</sup>] 結晶相は加熱により急激に  $hs$ -[Co<sup>II</sup>] 種へと変換されると共に (図 3b)、ヒステリシスを伴いながら再び  $ls$ -[Co<sup>II</sup>] 結晶相へと可逆的に変換されミクロ分子状態における双安定性を示す。注目すべき事に、 $hs$ -[Co<sup>II</sup>] 種への変換に伴い  $ls$ -[Co<sup>II</sup>] 結晶相は  $hs$ -[Co<sup>II</sup>] 等方性液体へと融解する (図 3c)。続く冷却過程には、速度論的に支配された結晶化過程が観測されるが、この固液転移と VT は完全に同期性を示す。以上の結果は、IET によるミクロ分子状態における双安定性とそれに伴うマクロ相の双安定性の同期発現を示す。これは、IET に伴う分子内電気双極子の有無及びアルキル長鎖の共存により達成した分子とマクロ相の強い相互依存関係を実証した例であり「電子移動によりマクロ相を同期変換しうる」ことを示す。

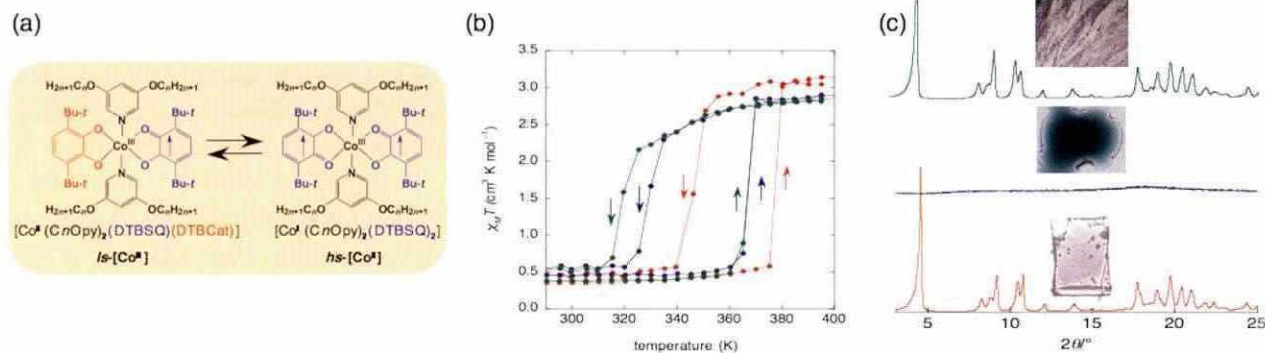


図3. 分子内電子移動と同期した固液相転移 ((a) CoCrnOpyにおけるVT平衡, (b)  $\chi_M T$  ( $n = 9$ (red),  $13$ (blue),  $17$ (green)), (c) XRDs of the virgin crystal (red, 213 K), the melt (blue, 373 K), and the recrystallized crystal (green, 213 K) of CoC12Opy

## 2-1. レドックス活性金属錯体液晶の創成と電気化学的レドックスの直接誘起

過去に多くの OET 能を示すジオキソレン錯体が報告されているが液晶化した例はない。本研究では、図 3 に示す分岐鎖を含む C8,10bpy (4,4'-di(3-octyltridecyl)-2,2'-bipyridyl) を用い新規レドックス活性金属錯体液晶, [Pt(R-Cat)(C8,10bpy)] (R = Cat<sup>2-</sup> (1), Dh<sup>2-</sup> (2), ClCat<sup>2-</sup> (3), MeCat<sup>2-</sup> (4)) を得た。これらは各透明点 (200°C 付近) において液体へと転移後、冷却により図 4a-d に示すテクスチャを示す。XRD からヘキサゴナルカラムナーオーダー相 (Col<sub>hc</sub>) に属する室温液晶であることが示された (図 4e)。1-4 は更に 1) 室温液晶、2) 高粘性、3) 非極性有機溶媒に可溶、4) CH<sub>3</sub>CN, DMSO, 水に不溶という特徴を有する。これらの特徴は液晶相の直接的なレドックス応答の追跡を可能にした。図 4f に 1 の液晶状態における CV を示す。CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 溶液を ITO 電極上 (WE) へとキャストすることにより得た液晶性 (Col<sub>hc</sub>) 薄膜は、溶液状態と類似した拡散律速型の CV を与えるが、Col<sub>hc</sub> 相は WE に固定されているため、レドックス過程には電解質由来の ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> アニオンの固定相への出入りを伴う (eq. (1))。



以上の結果は、液晶が本来示す構造柔軟性に加え「電子系」を制御しうる事を示すと共に、物質変換場、構造変換場、電子状態変換場として今後エネルギー材料、触媒、センサー等への応用が期待される。これは金属と配位子の相互作用に立脚した IET, OET コアと柔軟構造部位の競演により達成される金属錯体ならではの性質である。

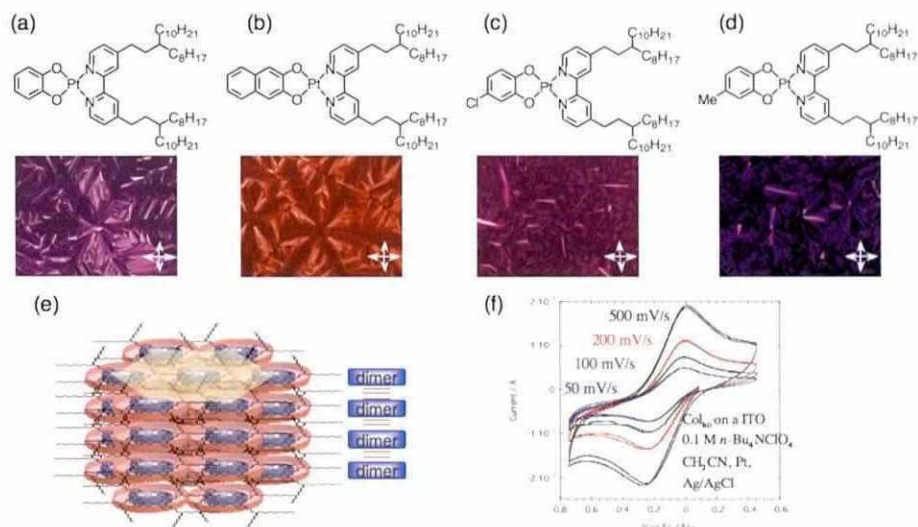


図4. レドックス活性金属錯体液晶 [Pt(R-Cat)(C8,10bpy)] と偏光顕微鏡写真 (a) 1, (b) 2, (c) 3, (d) 4. (e) 1 のヘキサゴナルカラムナーオーダー相 (Col<sub>hc</sub>). (f) 液晶状態における 1 のサイクリックボルタモグラム

3. 謝辞 本研究は、共同研究者である北川進教授 (京都大学)、学生である鎌田亜紀子、桐谷乃輔、塩崎朝樹、大森丈史、古川大敬、山内貴恵君の多大なる努力のもと行われました。また FET に関する共同研究に関して、野呂真一郎博士 (北海道大学) 及び竹延大志博士 (東北大学) に深く感謝申し上げます。最後に、斉藤一弥先生 (筑波大学)、河田憲博士 (富士フィルム株式会社)、太田和親先生 (信州大学)、西直哉先生 (京都大学)、村田昌樹先生 (東京大学)、吉沢篤先生 (弘前大学) に多くのご助言いただきました。この場をお借りして深く感謝申し上げます。

## 4. 主な論文

- 1) Polytypic Phase Transition in Alkyl Chain-Functionalized Valence Tautomeric Complexes,  
D. Kiriya, H.-C. Chang, A. Kamata, and S. Kitagawa, *Dalton Trans.* (2006) in press (*Front Cover*).
- 2) A Redox-active Hexagonal Columnar Metallomesogen and Its Direct Electrochemical Activity  
H.-C. Chang, T. Shiozaki, A. Kamata, T. Ohmori, T. Yamauchi, H. Furukawa, D. Kiriya, and S. Kitagawa, submitted for publication (2005).
- 3) Metal-Organic Thin-Film Transistor (MOTFT) Based on a Bis(*o*-diiminobenzosemiquinonate) Nickel(II) Complex  
S.-i. Noro, H.-C. Chang, T. Takenobu, Y. Murayama, T. Kanbara, T. Aoyama, T. Sassa, T. Wada, D. Tanaka, S. Kitagawa, Y. Iwasa, T. Akutagawa, and T. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) pp.10012-10013.