

金属錯体液晶が示す揺動構造とレドックス双安定性

(北大院理) 張 浩徹

【序】熱、光、電場等に応答しその物理化学的状态を双安定化する分子はナノスケールにおける分子スイッチや分子メモリ等の分子素子への応用が期待されている。分子性物質の双安定物性の起源は単一分子若しくは多分子間の相互作用により発現する電子的又は構造的自由度のいずれかに帰属される一方、近年単一分子内での物理化学的变化とマクロ現象が連動した特異的現象の発現とその合理的設計が注目されはじめている。そのためには、マクロ相の変化を誘起する「分子」の設計と、単一分子内での変化を敏感に反映する「集団」の設計が不可欠とされる。本研究ではこの様な課題に対し、レドックス活性金属及び配位子が創り出す「ソフトな電子」と、アルキル長鎖を主とする「ソフトなマクロ構造」を共存・連動・相互依存させた新しい双安定系の構築を指向している。¹⁻⁶我々はその具体的アプローチとして液晶場に着眼している。液晶は結晶と液体の中間的性質を示す第三の分子集合相として知られ、これまでに主に LCD 等の構造機能に立脚した基礎及び応用研究が盛んに行われてきた。本講演ではこの様な固体様の自己組織化能と液体様の柔軟性を併せ持つ液晶場において「電子」をトリガーにして分子及びマクロ相を変換するレドックス活性双安定液晶について報告する。

【分子設計】レドックス活性液晶の構造を Fig.1 に示す。これらの分子は共通してレドックス活性配位子、秩序構造を作り出す剛直平面構造及び無秩序構造を安定化する柔軟部位を併せ持つ。我々は結晶相を大幅に不安定化する 3-オクチルトリデシル鎖を付与し、液晶相を強く安定化することで室温付近～200°Cを超える範囲において発現するヘキサゴナルカラムナー液晶(Col_{h0})群を得た。

【電気化学的相変換】得られたカラムナー液晶相は、レドックス活性部位が揺らぎつつ約 3.5 Å の相関長で積層した構造を有していることから、レドックスによる分子状態の変換に加え、それに付随するマクロ構造の変換に興味を持たれる。配位原子に O 原子を有するカテコラート(Cat)錯体液晶の場合、液晶相の直接的定電位酸化により配位子中心の一電子酸化反応が生じ、常磁性の単量体モノカチオンを生じる (Fig. 2a)。一方、S 原子を有するベンゼンジチオラート(Bdt)錯体液晶の場合、三分子当たり二電子の金属中心の酸化が結果的に生じ、反磁性の三量体ジカチオンを生じる (Fig. 2b)。Bdt 錯体由来の酸化種については、モデル錯体である [Pt(Bdt)(C1bpy)] の化学的酸化により得られる酸化種が液晶の電気化学的酸化により得られる酸化種と類似した吸収スペクトルを与えること、またそ

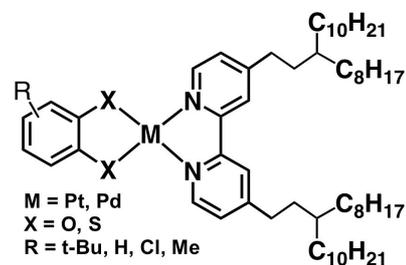


Fig. 1 Schematic molecular structure of a redox-active metallomesogen

のX線構造解析並びにXPS測定等から、 $[\text{Pt}^{\text{II,III,IV}}_3(\text{Bdt})_3(\text{Cnbp})_3]^{2+}(\text{PF}_6)_2$ というPt(II), Pt(IV)を含む混合原子価状態の反磁性三量体ジカチオン種が生成することから帰属することができる。興味深いことに酸化に伴い両錯体の液晶相は不安定化し、構造秩序を有さないイオン性液体へと可逆的に相変換される。この過程は、有次元構造体が崩壊する過程と、無次元構造から有次元構造が組み上がる過程を電気化学的に駆動していることになる。更に興味深いことにポテンシャルステップ法により得られた電流の時間応答には、酸化反応及び還元反応のそれぞれの過程に明確な電流ピークが出現し、レドックスに伴い生じている相変換過程における核生成過程と核成長過程を含む自己組織化過程の存在を示した。このような錯体液晶におけるマクロ相変換を伴うレドックス活性能は、液晶に異方的電子機能を与えると共に電気化学的な双安定性機能を与えうる分子素子としての潜在能を示す興味深い結果であると考えられる。当日はこれら錯体液晶が示す揺動構造と分光学的性質の相関についても併せて報告する。

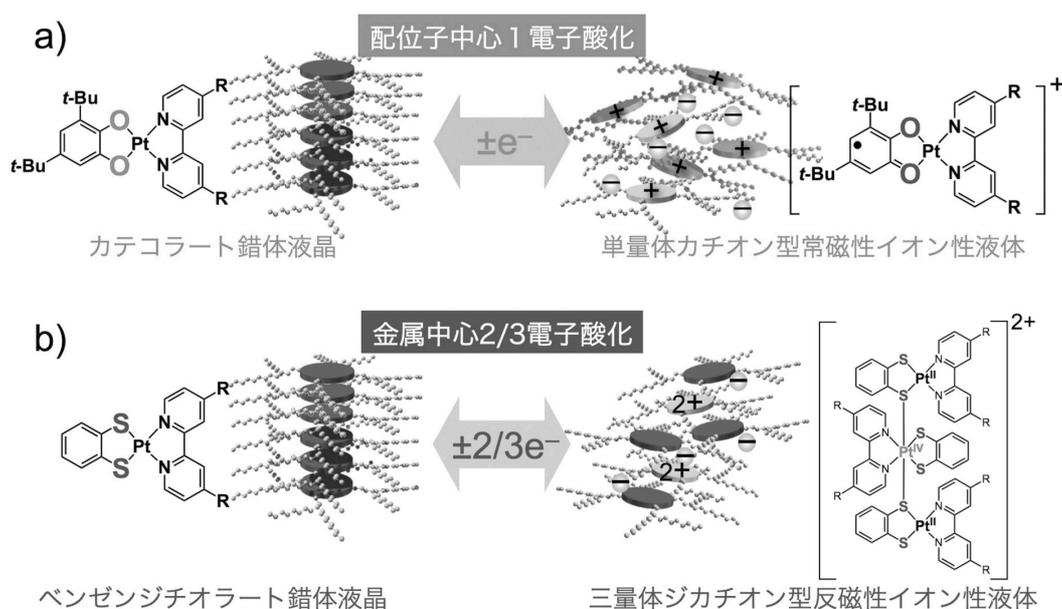


Fig. 2 Schematic representations of synchronic transformation of molecular and macroscopic phase induced by redox reactions of a) $[\text{Pt}(3,5\text{-DTBCat})(\text{C}_{10,8}\text{bpy})]$ and b) $[\text{Pt}(\text{Bdt})(\text{C}_{10,8}\text{bpy})]$.

【文献】

- (1) D. Kiriya, H.-C. Chang, A. Kamata, and S. Kitagawa, *Dalton Trans.* **2006**, 1377-1382 (*Front Cover*).
- (2) D. Kiriya, H.-C. Chang, and S. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5515-5522.
- (3) D. Kiriya, H.-C. Chang, K. Nakamura, D. Tanaka, K. Yoneda, S. Kitagawa, *Chem. Mat.* **2009**, *21*, 1980-1988.
- (4) D. Kiriya, K. Nakamura, H.-C. Chang, S. Kitagawa, *Chem. Commun.* **2009**, 2085-2087.
- (5) D. Kiriya, K. Nakamura, H.-C. Chang, and S. Kitagawa, **2010**, submitted for publication.
- (6) H.-C. Chang, T. Shiozaki, A. Kamata, K. Kishida, T. Ohmori, D. Kiriya, T. Yamauchi, H. Furukawa, S. Kitagawa, *J. Mat. Chem.* **2007**, *17*, 4136-4138 (*Front Cover*).