

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 17 日現在

機関番号：32641

研究種目：新学術領域研究(研究領域提案型)

研究期間：2009～2013

課題番号：21108007

研究課題名(和文)レドックス活性錯体クラスターによる双安定性結晶・液晶・液体場の創成

研究課題名(英文)Bistable-Crystal, -Liquid Crystals, and -Liquids based on Redox-active Metal Clusters

研究代表者

張 浩徹(CHANG, Ho-Chol)

中央大学・理工学部・教授

研究者番号：60335198

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 31,900,000円、(間接経費) 9,570,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、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、「ソフトなマクロ構造」を共存・連動させた多重安定系の構築を指向した。本期間には大きく、(1)レドックス活性集合体の創成と(2)その外場応答性制御並びに(3)レドックス活性分子の精密界面集積化を行った。その結果、1)多重レドックス応答を指向したレドックス活性メソゲンの集積化に成功すると共に、2)レドックス活性なイオン性カラムナー液晶の創成と3)レドックス活性カテコラート錯体の電極への固定化に成功した。以上の成果は、酸化還元活性分子の固体・液晶・液体状態における動的状態変換並びにそれに基づいた化学素子の創成に向け有力な基盤となる。

研究成果の概要(英文)：We have developed the design of redox-active liquid crystals which allow us to switch molecular and assembled states simultaneously by means of electrochemical redox processes. We experimentally demonstrate that $[M(L)(C10.8bpy)]_n$ ($L = \text{redox-active ligand}$, $n = 0 \text{ or } +$) shows versatility not only for mesogen for LC but also for thermochromism, emission, Lewis-acid binding, and redox-activity at LC phase. These physicochemical functions of the skeleton, in particular, appear at columnar LC phase, where the functional moieties play an essential role for constructing their physical structures. Therefore, the results could be foundational for developing chemical devices with the aid of the Coordination programming. In addition to the above results, we uncover novel features of coordination complexes with redox-active ligand, for example, redox-active metalloligand, photocatalytic hydrogen production, valence tautomerism coupled with macroscopic phase, and multiresponsive chromism.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・無機化学

キーワード：液晶 レドックス 液体 固体 カテコラート

1. 研究開始当初の背景

光や熱、圧力や電場、磁場等に応答し状態を変換しうる双安定性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への応用が期待され、世界中で盛んに研究されている。ここで重要な点は、分子双安定性により変化する諸物性の起源は単一分子若しくは多分子の集合形式のいずれかに帰属される。しかし、「未だ化学者は単一分子上での変化を如何にマクロな世界へとリンクさせるか」という基本的問いに対し、戦略的解を得ていないのが現状である。これは分子上での変化がマクロ相を変化しうるほどの摂動でない事を意味すると同時に、分子上での変化を敏感に感じうる分子集合体を構築できていない学術的背景を示唆している。

2. 研究の目的

そこで本研究「レドックス活性錯体クラスターによる双安定性結晶・液晶・液体場の創成」では、多段階のレドックス（酸化還元）を示すクラスター（分子会合体、多核錯体）をレドックス活性な金属及び配位子から創成し、電気化学的レドックス反応による多重エレクトロクロミック物質や多重スピン状態の電気化学的高速変換を実現する。更にこれらのクラスターから成る結晶・液晶・液体場を形成しクラスターレベルの物性変化が固体⇌液晶⇌液体間の相転移や機械的運動、流動性やぬれ性変化等の巨視的物性と同期した多重機能性物質を構築しうる配位プログラミングを進展させることを目的とする。本研究ではこの目的を達成するため特に、クラスターモジュールの「自己組織化」と「多重安定化」に焦点をあてた新しい基盤化学を展開し、高密度にクラスター分子に情報を書き込むと同時に、クラスター分子上での変化をマクロ世界へ相転移又は相変換という形で出力しうる新しい分子に立脚した物質変換、情報記録、情報増幅プラットフォームを構築することを目的とする。

3. 研究の方法

本申請課題を実現するための基本モジュールは「レドックス活性コア」である。本研究では、電極反応により異なる酸化還元状態を取り得るノンイノセント型配位子を用いたクラスター分子の設計を展開する。配位原子に酸素原子を含むカテコールを例に挙げると、これらは金属にキレート配位し、段階的なレドックスにより、カテコラート(Cat²⁺)/セミキノネート(SQ⁻)/ベンゾキノン(BQ⁰)型を形成する。同様にカテコラート系に加え、硫黄原子を含むベンゼンジチオラート系、及びNH₂基を有するフェニレンジアミン系、更にはアミノチオフェノールやヒドロキシチオフェノールなどの混合配位原子型配位子

を用いレドックス能を配位子及び金属上に付与する。更には、金属-金属間相互作用、金属-配位子間相互作用、分子間相互作用を用いてレドックス活性クラスターから成る「固体（結晶・アモルファス）、液晶、液体」という異なる構造的自由度、異方性を有する集合場においてレドックスや外場により電子移動を誘起し、下記に示す具体的課題について明らかにする。

課題 (A) 「新規多重レドックス活性クラスターモジュールの創成」 (平成21-23年度)

課題 (B) 「多重レドックス活性クラスターモジュールの界面集積」 (平成23-24年度)

課題 (C) 「多重安定性クラスター集積体の変換ライブラリーの構築」 (平成24-25年度)

4. 研究成果

(1) 多重レドックス応答を指向したレドックス活性メソゲンの集積化

結晶-液晶-液体場を跨ぐ電気化学化学素子を創成する上で、多重応答化は一つの重要な課題である。本研究で対象としている[M(Bdt)(C8,10bpy)](Bdt = benzenedithioato, C8,10bpy = 3-octyl- tridecyl-4,4'-bipyridine)型錯体は、M = Pt, Pd の場合、室温付近において安定なヘキサゴナルカラムナー液晶を形成し電子状態と直結したサーモクロミズムや液晶相における直接的レドックス応答を示す。²本研究では[Pt(Bdt)(R-bpy)]中におけるPt及びBdtのS原子上に存在する非共有電子対とルイス酸(Cd(II))との選択的 Dative Bond 形成による多核化に成功した。その結果、Rにトリデシル鎖を有する[Pt(Bdt)(C13bpy)]とCdClO₄の反応により Shuttlecock 型超分子[Cd{[Pt(Bdt)(C13bpy)]₃}](ClO₄)₂を、一方、Rに*t*-Bu基を有する[Pt(Bdt)(*t*-Bubpy)]の場合、捻れ型三核錯体、Cd{[Pt(Bdt)(*t*-Bubpy)]₂}(ClO₄)₂の形成に成功した。興味深い事に、ルイス酸との複合化により、集積化されたメソゲン部位の個数に応じ電気化学応答が多重化した。更にこの様な Dative Bond によるメソゲンの多核化が双極子配向やマクロ相の制御に向けても有用であることを示した。

(2) レドックス活性なイオン性カラムナー液晶の創成

柔軟な集積構造と柔軟な電子構造の共存による分子-マクロ結合型化学素子を構築する上で、化学要素によるマクロ相及びその電気化学応答の Tuning は必須である。我々はこれまでに展開した中性のレドックス活性Pt, Pd 錯体液晶に加え、電荷を導入したレドックス活性イオン性集合体を創成するべく、Au(III)を用いたイオン性錯体、[Au(Bdt)(C*n*bpy)]⁺·Anion (Bdt; Anion = PF₆⁻等; *n*

= 1, 13, 10, 8)の合成に成功した。

興味深いことに、[Au(Bdt)(C13bpy)]·PF₆はカチオン性メソゲンの自己集合カラムを含む結晶相であるのに対し、[Au(Bdt)(C10,8bpy)]·PF₆のAs-synthesized試料は25 °Cにおいて光学異方性を示し、70 °C付近で等方性液体へと融解する。続く冷却と温度保持により、特徴的な光学組織を示した。この状態のXRDパターンから、この分子はC2/m対称性を有するレクタングラーカラムナーオーダー液晶相(Col_{ro}, a = 49.6 Å, b = 38.1 Å)あることが明らかとなった。この液晶は、中性メソゲンである[Pt(Bdt)(C10,8bpy)]とカラムナー液晶であることは共通している一方、その液晶相及び安定性(透明点: 194 (Pt), 69 (Au) °C)は、メソゲンへの電荷導入とそれに伴うアニオンの挿入により変調されている。これにより、金属種による初期構造の制御が可能であるばかりでなく、金錯体においては還元に対応する応答性も新たに示し、Pt(II)系とは異なる構造及び物理化学的性質が発現した。

(3) レドックス活性カテコラート錯体の電極への固定化

レドックス活性分子集合体に立脚した化学素子を創成するためには、電極上へ分子を精密集積化する必要がある。本研究では配位子上でのレドックス活性を示すコアへITO電極と結合可能なホスホン酸部位を導入することをこころみだ。Cat部位のPt(II)への配位とホスホン酸部位のITOへの選択的結合をすべく、錯形成後に脱保護しうる合成ルートを開発し、目的錯体を得た。これらは溶液中で良好なレドックス応答を示すと同時に、ITO電極上でも配位子の酸化に由来するレドックス応答を示した。本修飾電極は、金属イオンとの錯形成により初めて可能となる配位子上でのレドックスを示す分子ユニットから構成されることから、今後機能性SAMやSAM上での液晶集合体の精密配向制御やレドックスによる動的配向・物性変換への展開が期待される。

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23件)

(1) A. Kobayashi, T. Ohba, E. Saitoh, Y. Suzuki, S.-i. Noro, H.-C. Chang, M. Kato, Flexible Coordination Polymers Composed of Luminescent Ru(II)-Metalloligands: Importance of Position of Coordination Site in Metalloligands, *Inorg. Chem.*, 2014, 53, 2910-2921, 10.1021/ic402683j, 査読有

(2) A. Kobayashi, D. Yamamoto, H. Horike, K. Sawaguchi, T. Matsumoto, K. Nakajima, H.-C. Chang, M. Kato, Photo-induced dimerization

reaction coupled with oxygenation of a platinum(II)-hydrazone complex, *Inorg. Chem.*, 2014, 53, 2573-2581, 10.1021/ic402879g, 査読有

(3) A. Kobayashi, K. Komatsu, H. Ohara, W. Kamada, Y. Chishina, K. Tsuge, H.-C. Chang, M. Kato, Photo- and Vapor-Controlled Luminescence of Rhombic Dicopper(I) Complexes Containing Dimethyl Sulfoxide, *Inorg. Chem.*, 2013, 52, 13188-13198, 10.1021/ic402104q, 査読有

(4) T. Ogawa, M. Sakamoto, H. Honda, T. Matsumoto, A. Kobayashi, M. Kato, H.-C. Chang, Self-association and Columnar Liquid Crystalline Phase of Cationic Alkyl-substituted-Bipyridine Benzenedithiolate Gold(III) Complexes, *Dalton Trans.*, 2013, 42, 15995-16005, 10.1039/C3DT51444G, 査読有

(5) M. Takeshi, H.-C. Chang, M. Wakizaka, S. Ueno, A. Kobayashi, A. Nakayama, T. Tetsuya, M. Kato, Non-precious-Metal-Assisted Photochemical Hydrogen Production from ortho-Phenylenediamine, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, 135, 8646-8654, 10.1021/ja4025116, 査読有

(6) H. Honda, T. Matsumoto, M. Sakamoto, A. Kobayashi, H.-C. Chang, M. Kato, Integration of Alkylp-substituted Bipyridyl Benzenedithiolate Platinum(II) Complexes with Cadmium(II) Ion via Selective Dative Bond Formation, *Inorg. Chem.*, 2013, 52, 4324-4334, 10.1021/ic302352k, 査読有

(7) T. Ohba, A. Kobayashi, H.-C. Chang, M. Kato, Vapour and mechanically induced chromic behaviour of platinum complexes with a dimer-of-dimer motif and the effects of hetero metal ions, *Dalton. Trans.*, 2013, 42, 5514-5523, 10.1039/C3DT33100H, 査読有

(8) D. Daisuke and H.-C. Chang, Synchronic Transformation of Molecular States and Macroscopic Phases in Valence Tautomeric Complexes, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2013, 642-652, 10.1002/ejic.201201087, 査読有

(9) H.-X. Zhang, M. Kato, Y. Sasaki, T. Ohba, H. Ito, A. Kobayashi, H.-C. Chang, K. Uosaki, Terpyridine Platinum(II) Complexes Containing Triazine di- or tri-thiolate Bridges: Structures, Luminescence, Electrochemistry, and Aggregation, *Dalton. Trans.*, 2012, 41, 11497-11506, 10.1039/c2dt30997a, 査読有

(10) A. Kobayashi, Y. Fukuzawa, H.-C. Chang, and M. Kato, Vapor-controlled Linkage Isomerization of a Vapochromic Bis(thiocyanato)platinum(II) Complex: New External Stimuli to Control Isomerization Behavior, *Inorg. Chem.*, 2012, 51, 7508-7519, 10.1021/ic202734f, 査読有

(11) T. Matsumoto, M. Wakizaka, H. Yano, A. Kobayashi, H.-C. Chang, M. Kato, Coordination site-Dependent Cation Binding and

Multi-responsible Redox Properties of Janus-Head Metalloligand, [Mo^V(1,2-mercaptophenolato)₃]⁻, Dalton Trans., 2012, 41, 8303-8315, 10.1039/C2DT30178D, 査読有

(12) A. Kobayashi, H. Hara, T. Yonemura, H.-C. Chang, M. Kato, Systematic Structural Control of Multichromic Platinum(II)-Diimine Complexes Ranging from Ionic Solid to Coordination Polymer, Dalton Trans., 2012, 41, 1878-1888, 10.1039/C1DT11155H, 査読有

(13) T. Matsumoto, H.-C. Chang, A. Kobayashi, K. Uosaki, M. Kato, Metal-Dependent and Redox-Selective Coordination Behaviors of Metalloligand [Mo^V(1,2-benzenedithiolato)₃]⁻ with Cu^I/Ag^I Ions, Inorg. Chem., 2011, 50, 2859-2869, 10.1021/ic102070c, 査読有

(14) H.-C. Chang, K. Komasa, K. Kishida, T. Shiozaki, T. Ohmori, T. Matsumoto, A. Kobayashi, M. Kato, S. Kitagawa, Inorg. Chem. 2011, 50, 4279-4288, 10.1021/ic102123n, 査読有

(15) R. Aoki, A. Kobayashi, H.-C. Chang, M. Kato, Structures and Luminescence Properties of Cyclometalated Dinuclear Platinum(II) Complexes Bridged by Pyridinethiolate, Bull. Chem. Soc. Jpn., 2011, 84, 218-225, 10.1246/bcsj.20100304, 査読有

(16) A. Kobayashi, Y. Suzuki, T. Ohba, S.-i. Noro, H.-C. Chang, M. Kato, Ln-Co Based Rock-Salt Type Porous Coordination Polymers: Vapor Response Controlled by Changing the Lanthanide Ion, Inorg. Chem. 2011, 50, 2061-2063, 10.1021/ic102361d, 査読有

(17) A. Kobayashi, K. Ohbayashi, R. Aoki, H.-C. Chang, M. Kato, Synthesis, Structure and Photophysical Properties of a Flavin-Based Platinum(II) Complex, Dalton Trans., 2011, 40, 3484-3489, 10.1039/C0DT01139H, 査読有

(18) D. Kiriya, K. Nakamura, S. Kitagawa, H.-C. Chang, Modulable Cooperativity in a Valence Tautomeric Complex Functionalized with Branched Alkyl Chains, Chem. Commun., 2010, 46, 3729-3731, 10.1039/C001568G, 査読有

(19) M. Chang, H. Horiki, K. Nakajima, A. Kobayashi, H.-C. Chang, M. Kato, Acid-Base Behavior of Substituted Hydrazone Complexes Controlled by the Coordination Geometry, Bull. Chem. Soc. Jpn., 2010, 83, 905-910, 10.1246/bcsj.20100065, 査読有

[学会発表] (15件)

(1) H.-C. Chang, Bistable-Crystal, -Liquid Crystals, and -Liquids based on Redox-active Metal Clusters, ISCP2014, 2014/1/20, Tokyo, Japan

(2) H.-C. Chang, Functional Molecular Assemblies based on Non-innocent/Redox-active

Ligands, China-Japan Joint Symposium on Functional Supramolecular Architectures, 2013/10/28, Suzhou, China

(3) H.-C. Chang, Molecular and Macroscopic Transformation of Assembled Metal Complexes by Electron Transfers, ICC40, 2012年9月13日, Valencia, Spain

(4) H.-C. Chang, Chemical Melting by Electron Transfer, 9th Japan-China Joint Symposium on Metal Cluster Compounds, 2012/8/14, Fukuoka, Japan

(5) H.-C. Chang, Molecular and Macroscopic Transformation Triggered by Electron Transfer, Canada-Japan Joint Symposium on Supramolecular Nanomaterials Science, 2012/5/16, Whistler, Canada

(6) H.-C. Chang, Molecular and Macroscopic Transformation Triggered by Electron Transfer, Eurasia-12 Conference, 2012/4/13, Corfu, Greece

(7) H.-C. Chang, Bistable metal complexes with self-oscillating properties, The 5th GCOE International Symposium Catalysis as the Basis for the Innovation in Materials Science Green & Sustainable Chemistry for Next Generation, 2012/2/21, Sapporo, Japan

(8) H.-C. Chang, Synchronicity in Molecular and Macroscopic Bistability, FRANCE-JAPAN COORDINATION CHEMISTRY SYMPOSIUM, 2011/6/29, Rennes, France

(9) H.-C. Chang, Synchronicity in Molecular and Macroscopic Bistability, PACIFICHEM 2010, 2010/12/15-20, Hawaii, USA

(10) H.-C. Chang, Synchronicity in Valence Tautomeric Bistability and Macroscopic Phase Transitions, 8th China-Japan Joint Symposium on Metal Cluster Compounds, 2010/8/10-14, Xian, China

(11) H.-C. Chang, Synchronicity in Molecular and Macroscopic Bistability, The 1st International Symposium on Advanced Soft Materials, 2010/11/25-26, Kumamoto, Japan

(12) H.-C. Chang, Redox-active Metallomesogens, Mini-symposium on Metallomesogens, 2010/10/8, Ueda, Japan

[図書] (計 0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0件)

○取得状況 (計 0件)

[その他]

ホームページ等

<http://www.chem.chuo-u.ac.jp/~chang/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

張 浩徹 (CHANG, Ho-Chol)

中央大学・理工学部応用化学科・教授

研究者番号：60335198

(2)研究分担者

加藤 昌子 (KATO, Masako)

北海道大学・大学院理学研究院・教授

研究者番号：80214401

小林 厚志 (KOBAYASHI, Atsushi)

北海道大学・大学院理学研究院・講師

研究者番号：50427753

金井塚 勝彦 (KANAIZUKA, Katsuhiko)

山形大学・理学部・准教授

研究者番号：50457438

(3)連携研究者