

平成21年 5月21日現在

研究種目：若手研究 (A)
 研究期間：2006-2008
 課題番号：18685006
 研究課題名 (和文) マクロ相及びマイクロ分子物性の非熱同期制御を指向した革新的プラットフォームの構築
 研究課題名 (英文) An innovative platform for non-thermal, synchronic control of macroscopic phase and molecular properties in micro scale.
 研究代表者
 張 浩徹 (CHANG HO-CHOL)
 京都大学・大学院工学研究科・助教
 研究者番号：60335198

研究成果の概要：本研究では、熱を利用することなくマイクロな分子の状態と分子集団により形成される巨視的な相を同時に変換、制御するための画期的な物理化学的手法を見いだすことを目的に研究を展開した。その結果、電気化学的に液晶状態からイオン性液体へ分子状態と共に双安定化させることに成功すると共に、室温及び融点直下におけるシングルパルス光誘起一光結晶融解挙動の実現に世界で初めて成功した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	16,500,000	4,950,000	21,450,000
2007年度	3,400,000	1,020,000	4,420,000
2008年度	3,400,000	1,020,000	4,420,000
年度			
年度			
総計	23,300,000	6,990,000	30,290,000

研究分野：錯体化学

科研費の分科・細目：基礎化学・無機化学

キーワード：電子移動、同期変換、レドックス、光融解、原子価互変異性、金属錯体

1. 研究開始当初の背景

物質の状態変換は基礎学問領域において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。現在、物性を変換するための素過程として、1) 分子自身の電子構造や分子構造双安定性に基づき、単一分子に帰属される分子

レベルの微視的状态変換、及び 2) 分子集団が形成する巨視的な集合相 (結晶、液体、液晶、柔粘性結晶、アモルファス) を変換する巨視的状态変換があげられる。しかし注目すべき事に、前述の両変換が同期することは皆無である。これは一般にレドックス (電子移動) や電荷移動に必要なエネルギーに比べ分子間相互作用が弱いためである。言い換える

ならば分子が非常に安定であるがためである。

2. 研究の目的

本研究では、1) 集合体の構成要素にレドックスや電荷移動により多様且つ柔軟な微視的電子構造を形成する金属錯体を用いると同時に、2) そのレドックス状態に強く結合した巨視的集積構造を構築し、単一分子で決定されるマイクロ分子状態と、分子集団に形成されるマクロ相の結合・相互転写・同期変換を実現する。これにより、多重情報蓄積や情報処理、分子情報の増幅、非熱的相変換(結晶 \leftrightarrow アモルファス、結晶 \leftrightarrow 液晶 \leftrightarrow 液体)等のブレイクスルーを図る。

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、電極反応や化学的レドックスを介した電子移動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)型を取りうるレドックス活性錯体を利用する。更にこれらは、電子移動に加え金属-配位子軌道のエネルギー的接近により、熱、光、圧力により金属-配位子間に電子移が誘起され、スピン状態、光吸収、分極率、分子構造等の変化を伴う双安定性を示す。本研究では上記レドックス活性モジュールから成る「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した。課題(A)「モジュール化学の展開とレドックス軸を含むバルク相制御」(平成18-19年度)、課題(B)「電荷注入、外場応答制御に向けた集合体の配向制御」、(平成18-19年度)課題(C)「非熱的相転移型デバイスの構築」。

4. 研究成果

本研究では、レドックス活性配位子とアルキル長鎖を含むモジュール化学を展開し、長鎖に分岐鎖やエステル部位を導入した新規

原子価互変異性錯体を、またレドックス電子移動活性分子においては、種々の置換基や金属種(Pd, Pt)、配位原子(O, S)を導入した新規錯体液晶(20種以上)を合成し、分子構造と固相、液相、液晶相における集積構造や電気化学的性質の相関を明らかにした。また課題(B)においては結晶、液晶相でのレドックス活性錯体集合体の合理的配列、配向を試みた。その結果、特にレドックス電子移動系においては本系が高い自発的ホメオトロピック配向能を有する事が明らかとなった。また直流電場印可下で冷却させることでホモジニアス配向が促進することを見いだすとともに、ポリイミド配向膜上で本研究対象である酸化還元活性液晶が無配向膜に比べ多くの電流応答を示すことが明らかとなった。分子内電子移動を示す分子系においては、これまでに合成に成功し完全同期変換を実現しているコバルト系については直鎖に加え分岐鎖を導入した錯体及び水素結合部位を導入した錯体を合成した。またこれらの錯体が容易に準安定結晶を形成することを明らかとし、加熱過程において分子双安定性と同期した二重融解現象を示すことを明らかとした。また対応するマンガン錯体の合成に初めて成功し、マンガン特有の3状態2相が絡んだ同期変換を初めて見いだした。またレドックス活性液晶系においては、液晶相の直接参加により、カテコラート系においては一電子酸化により常磁性のイオン性液体相が、またベンゼンジチオラート系においては2/3電子酸化が生じ反磁性の3量体からなるイオン性液体相が形成されることが明らかとなった。また、パルス光を照射することで、分子内電子移動を誘起することで、3Kにおける光誘起相を発現すると共に、室温及び融点直下におけるシングルパルス光誘起一光結晶融解挙動の実現に世界で初めて成

功し、分子状態とマクロ相の非熱的状態変換を達成した。

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 19 件)

- ① Daisuke Kiriya, Ho-Chol Chang, Kohei Nakamura, Daisuke Tanaka, Ko Yoneda, Susumu Kitagawa, Polymorph-Dependent Molecular Valence Tautomerism Synchronized with Crystal-Melt Phase Transitions, *Chem. Mat.* 21, 1980-1988, 2009, 査読有.
- ② Allosteric binding of aminoalcohols and diamines by dimeric zinc biladienone, Tomofumi Shimizu, Naomi Asano, Tadashi Mizutani, Ho-Chol Chang, Susumu Kitagawa, *Tetrahedron Lett.*, 50, 536-539, 2009, 査読有.
- ③ Dynamic Torsional Motion of a Diruthenium Complex with Four Homo-Catecholates and First Synthesis of a Diruthenium Complex with Mixed-Catecholates, Ho-Chol Chang, Katsunori Mochizuki, and Susumu Kitagawa, *J. Mol. Struct.* 890, 303-308 (A Special Issue for A. F. Cotton), 2008, 査読有.
- ④ Ambipolar, Single-Component, Metal-Organic Thin-Film Transistors with High and Balanced, Hole and Electron Mobilities, Shin-ichiro Noro, Taishi Takenobu, Yoshihiro Iwasa, Ho-Chol Chang, Susumu Kitagawa, Tomoyuki Akutagawa, and Takayoshi Nakamura, *Adv. Mat.* 20, 3399-3403, 2008, 査読有.
- ⑤ Molecule-based Valence Tautomeric Bistability Synchronized with a Macroscopic Crystal-Melt Phase Transition, Daisuke Kiriya, Ho-Chol Chang, and Susumu Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.* 130, 5515-5522, 2008, 査読有.
- ⑥ A Redox-Active Columnar Metallomesogen and Its Cyclic Voltammetric Response, Ho-Chol Chang, Tomoki Shiozaki, Akiko Kamata, Keisuke Kishida, Takeshi Ohmori, Daisuke Kiriya, Takae Yamauchi, Hirotaaka Furukawa, Susumu Kitagawa, *J. Mat. Chem.* 17, 4136-4138 (Front Cover), 2009, 査読有.

⑦ Structural and Spectroscopic Characterization of a Diruthenium *o*-Dioxolene Complex Possessing a SOMO Delocalized over the Entire Molecule, $[\text{Ru}_2(3,6\text{-DTBDiox})_4]^-$, Katsunori Mochizuki, Takashi Kawamura, Ho-Chol Chang, and Susumu Kitagawa, *Inorg. Chem.* 45, 3990-3997, 2006, 査読有.

⑧ Tuning of the Spin States in Trinuclear Cobalt Compounds of Pyridazine by the Second Simple Bridging Ligand, Tao Yi, Ho-Chol Chang, Song Gao, and Susumu Kitagawa, *Eur. J. Inorg. Chem.* 1381-138, 2006, 査読有.

⑨ Polytypic Phase Transition in Alkyl Chain-Functionalized Valence Tautomeric Complexes, Daisuke Kiriya, Ho-Chol Chang, Akiko Kamata, and Susumu Kitagawa, *Dalton Trans.* 1377-1382 (Front Cover), 2006, 査読有.

⑩ Synthesis, Structures, and Magnetic Properties of the Copper(II), Cobalt(II), and Manganese(II) Complexes with 9-Acridinecarboxylate and 4-Quinolinecarboxylate Ligands, Xian-He Bu, Ming-Liang Tong, Ya-Bo Xie, Jian-Rong Li, Ho-Chol Chang, Susumu Kitagawa, Joan Ribas, *Inorg. Chem.* 44, 9837-9846, 2005, 査読有.

⑪ Effect of Counteranions on the Structural Isomerization of a Dianionic Diruthenium Complex with a Ligand-Unsupported Ru-Ru Bond, Katsunori Mochizuki, Ho-Chol Chang, Takashi Kawamura, and Susumu Kitagawa, *Chem. Lett.* 1622-1623, 2005, 査読有.

⑫ Metal-Organic Thin-Film Transistor Based on Ni^{II} -*o*-diiminobenzosemiquinonate Complex, Shin-ichiro Noro, Ho-Chol Chang, Taishi Takenobu, Tomoyuki Akutagawa, Daisuke Tanaka, Takayoshi Nakamura, Susumu Kitagawa, Yoshihiro Iwasa, Tetsuya Aoyama, Takafumi Sassa, Tatsuo Wada, *J. Am. Chem. Soc.* 127, 10012-10013, 2005, 査読有.

⑬ Formation of 3D networks by H-bonding from novel trinuclear or 1D chain complexes of zinc(II) and cadmium(II) with isonicotinic acid analogues and the effects of π - π stacking, Xian-He Bu, Ming-Liang Tong, Jian-Rong Li, Ho-Chol Chang,

Li-Jun Li, Susumu Kitagawa, *Cryst. Eng. Comm.* 7, 411-416, 2005, 査読有.

⑭ Porous Lanthanide-organic Framework with Zeolite-like Topology, Tapas Kumar Maji, Golam Mostafa, Ho-Chol Chang, Susumu Kitagawa, *Chem. Commun.* 2436-3438, 2005, 査読有.

⑮ Effect of the Metal-Assisted Assembling Mode on the Redox States of Hexaazatriphenylene Hexacarbonitrile, Shuhei Furukawa, Takashi Okubo, Shigeyuki Masaoka, Daisuke Tanaka, Ho-Chol Chang, Susumu Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* 44, 2700-2704, 2005, 査読有.

⑯ Effects of Counter Cations on Structures, Redox, and Spectroscopic Properties of Diruthenium Catecholate Complexes with Ligand-unsupported Ru-Ru Bonds, Ho-Chol Chang, Katsunori Mochizuki, and Susumu Kitagawa, *Inorg. Chem.* 44, 3810-3817, 2005, 査読有.

⑰ Substituent-directed Structural and Physicochemical Controls of Diruthenium Catecholate Complexes with Ligand-unsupported Ru-Ru Bonds, Ho-Chol Chang, Katsunori Mochizuki, and Susumu Kitagawa, *Inorg. Chem.* 44, 3799-3809, 2005, 査読有.

⑱ A facile and versatile preparation of bilindiones and biladienones from tetraarylporphyrins, Takae Yamauchi, Tadashi Mizutani, Kenji Wada, Shoji Horii, Hirotaaka Furukawa, Shigeyuki Masaoka, Ho-Chol Chang and Susumu Kitagawa, *Chem. Commun.* 1309-1311, 2005, 査読有.

⑲ Formation of a Ligand-based Mixed-valence Cluster Triggered by Dehydration Condensation of Semiquinonates with o-Phenylenediamines, Ho-Chol Chang, Nao Nishida, and Susumu Kitagawa, *Chem. Lett.* 402-403, 2005, 査読有.

[学会発表] (計 10 件)

① Ho-Chol Chang, Macroscopic Phase Transformation Synchronized with Electron Transfer at Molecules, Asian International Symposium-Coordination and Organometallic Chemistry, March 28, 2009, Tokyo, Japan.

② Ho-Chol Chang, Macroscopic Phase Transformation Synchronized with Electron Transfer at Molecules, 2nd Japan-Russia Joint Symposium on Chiral porous coordination polymers for separation and catalysis, 13-14, February 2009, Kyoto, Japan.

③ 張 浩徹、電子で繋ぐ分子とマクロ世界、東北大学G-COE分子系高次構造体化学国際教育研究拠点主催 第2回研究会 金属錯体の固体物性科学最前線-錯体化学と固体物性物理の新奇融合領域創成をめざして、2008年12月19-21日、東北大学

④ Ho-Chol Chang, (代表) Stimuli-sensitive dinuclear complexes with redox-active catecholates, 7th China-Japan Joint Symposium on Metal Cluster Compounds, Oct. 20-24, 2008, Sapporo.

⑤ 張 浩徹、液晶場におけるレドックス化学、第58回錯体化学討論会、シンポジウム：レドックス金属錯体が拓く未来科学、2008年9月20-22日、金沢大学

⑥ Ho-Chol Chang, Synchronicity in Macroscopic Transformation and Electron Transfer Processes at Molecular Scale, Asian International Symposium-Coordination and Organometallic Chemistry, March 28, 2008, Tokyo, Japan.

⑦ Ho-Chol Chang (代表), Redox-active Metallomesogens, 10th International Symposium on Metallomesogens, 28 May-3 June, 2007, Cetraro, Italy.

⑧ Ho-Chol Chang (代表), Redox-active Metallomesogens, 9th European Conference on Liquid Crystals, 1-7 July, 2007, Lisbon, Portugal.

⑨ Ho-Chol Chang (代表), Redox-active Molecular Assemblies in Solid, Liquid, and Liquid Crystals, 37th International Conference on Coordination Chemistry, 13-18, August, 2006,

Capetown, South Africa.

⑩ Ho-Chol Chang, Redox-active Molecular Assembly within Solid, Liquid, and Liquid Crystal, First International Symposium on Chemistry of Coordination Space -ISCCS, 14-15, November, 2005, Okazaki, Japan.

〔図書〕（計 1 件）

① Susumu Kitagawa and Ho-Chol Chang, Springer-Verlag, Inorganic Chromotropism-Basic Concepts and Applications of Colored Materials, 2007, p337-p354.

〔その他〕

ホームページ等

<http://barato.sci.hokudai.ac.jp/~cc/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

張 浩徹 (CHANG HO-CHOL)

京都大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：60335198