

**京都大学教育研究振興財団助成事業
成 果 報 告 書**

平成20年10月1日

財団法人京都大学教育研究振興財団

会 長 辻 井 昭 雄 様

所属部局・研究科 工学研究科

職 名・学 年 助 教

氏 名 張 浩 徹

事 業 区 分	平成19年度・長期派遣助成		
研 究 課 題 名	液晶性物質における電気化学的電子移動制御に関する研究		
受 入 機 関	イギリス、バース大学		
渡 航 期 間	平成20年4月14日 ~ 平成20年9月16日		
成 果 の 概 要	タイトルは「成果の概要 / 報告者名」として、A4版2000字程度・和文で作成し、添付して下さい。「成果の概要」以外に添付する資料 無 有()		
会 計 報 告	交付を受けた助成金額	1,750,000円	
	使用した助成金額	1,150,000円	
	返納すべき助成金額	600,000円	
	助成金の使途内訳 (使用旅費の内容)	鉄道賃・バス賃	50,000円
		航空賃	150,000円
		日 当	250,000円
宿泊料		700,000円	

他大学への転出に伴い、渡航計画の変更承認を受け、期間短縮分を返納。

成果の概要 / 張 浩徹

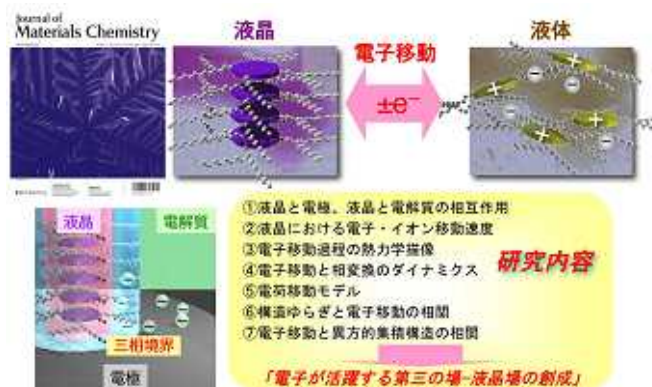
液晶性物質における電気化学的電子移動制御に関する研究

Electrochemically Controlled Electron Transfer Processes of Liquid Crystalline Compounds

研究目的・内容

本研究は、「液晶という新奇な場における電子移動を理解し制御する」ことを目的に行われた。これまでに固体や液体、溶液における化学的、電気化学的、熱的及び光により誘起される電子移動に関する膨大な研究がされ、多くの物質的、現象論的、理論的知見が得られた。一方、固体と液体の中間に存在する「液晶」は、液体様の柔軟な部分構造と固体様の秩序化した部分構造を併せ持つことからディスプレイ等の光制御物質として利用、研究されている。ここで重要な点は、あくまで液晶は構造機能の発現を指向した研究対象である一方、「液晶は電子機能とは全く無縁の存在」である。しかし構造機能の多様性を有する液晶に電子移動活性性能を与えることができれば、液晶特有の時空間的ゆらぎや自己組織化能と電子が絡んだ新現象や新物性、新機能が発現すると私は考えた。数年の合成化学的試行錯誤の結果、今年「世界で初めて、室温大気中で安定な電子移動活性液晶の創成に成功し、その直接的電子移動活性性能を報告」し、英国王立化学会の

Journal of Material Chemistry 誌の表紙に採用された(右上図)。更に最近、電子移動により液晶からイオン性液体への室温における色調変化を伴う相変換を示唆する結果を見いだしている(右上図)。しかし我々は現象論的に興味深い結果



を得ているものの、液晶場における電子移動過程に関する理解と制御は十分ではない。そこで本研究では、電気化学界にて世界的に活躍されている Bath 大学の F. Marken 博士と共同研究を行うことで具体的研究課題である、液晶と電極、液晶と電解質の相互作用、液晶における電子・イオン移動速度、電子移動過程の熱力学描像、電子移動と相変換のダイナミクス、電荷移動モデル、構造ゆらぎと電子移動の相関、及び電子移動と異方的集積構造の相関を明らかにし、「電子が活躍する第三の場 液晶場」を創成することを目指し、研究を行った。

得られた研究成果

我々が合成に成功したカラムナー液晶相は、レドックス活性部位が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。本研究により、まず、配位原子に酸素を有するカテコラート錯体液晶の場合、液晶相の直接的な定電位酸化により配位子中心の一電子酸化反応が生じ、セミキノネート型配位子を有する常磁性の単量体モノカチオンが生じることを明らかにした(下図 a)。一方、配位原子に硫黄を有するベンゼンジチオラート錯体液晶の場合、三分子当たり二電子の金属中心の酸化が生じ、反磁性の三量体ジカチオンを生じる(下図 b)。これは後者の場合、二分子の一電子酸化体が速やかに中性錯体と分子間結合を形成し安定化するためである。興味深いことに両錯体液晶は酸化の際共に酸化によりカラム構造が不安定化し、構造秩序を有さない常磁性若しくは反磁性のイオン性液体へと可逆的且つ迅速に相変換される。私は共同研究によりこれらを見出すと共にこの変換過程が温度、アニオン種に強く依存する事も明らかにした。更に、我々は共同研究を展開する過程に、我々の化合物がガラス相、結晶相、液晶相、液体相という4つの異なる集合相を形成することに着目とした。なぜならば、異なる集合相においてレドックスを誘起することで、全く異なる電気化学的応答を観測でき、多様な双安定性機能やメモリー機能などの新規物性をも発現できると考えた。そこで今回多様な温度で電気化学測定を行うことを可能にする新規電気化学測定セルを設計、作成しその最適化を行った。作成したセル(下図右)は、液体窒素温度より300 付近までの幅広い温度域において電気化学測定を行えるばかりでなく、透明電極を使用することで顕微鏡下での同時観測や様々な顕微分光測定にも応用可能であり、今後レドックス活性液晶群の温度依存型電気化学応答を発現するのに有用であると確信する。本研究で対象とする電子移動活性液晶は、分子レベルにて生じる電子移動と液晶の長距離秩序の共存によりマイクロからマクロの幅広い物性を提供しうる。本研究課題により、 従来存在しなかった電子移動活性液晶の電気化学を展開し、液晶科学、錯体科学、及び電気化学を跨ぐ新しい学問領域を拓けると期待される。また、 電荷発生の精密制御や電子移動制御によりトランジスタ能やメモリー能、同じ物質が異なる方向に色彩を変化させる異方的エレクトロクロミズムや、太陽電池への応用も期待される。最後に、この様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は、液晶に新しい電子機能を与えると共に、電気化学的な自己組織化過程の追跡と制御を実現しうると期待される。

