

4,7-フェナントロリンとアルキル鎖を有する 分岐型銀化合物からなる液晶性銀錯体の合成

板屋智之*¹

Preparation of Liquid Crystalline Silver Complex Composed of 4,7-Phenanthroline and Dendritic Silver Compound with Alkyl Chains

ITAYA Tomoyuki

The silver ion-based metallomesogen was prepared by the reaction of 4,7-phenanthroline (Phen) with silver 3,4,5-tris(n-dodecyloxy)benzoate (AgTDB) in chloroform. The complexation of Phen with AgTDB gave rise to a silver ion-based liquid crystalline complex. The complex exhibits a thermotropic columnar mesophase. In this study, the characterization and liquid crystalline behavior of the complex were discussed.

キーワード：銀錯体，金属錯体液晶，カラムナー液晶

1. ま え が き

金属錯体液晶(metallomesogen)は、液晶状態と金属錯体をもつ性質を組み合わせることによって今までにない新規な機能性を生み出すために、1970年代後半から合成が行なわれ始め、これまでに多くの金属錯体液晶が合成されてきている^{1),2)}。

一方、金属塩と有機配位子との自己集合によっていろいろな機能を有する超分子金属錯体も近年盛んに合成されている³⁾。金属塩と有機配位子の自己集合は、金属イオン、金属イオンの対イオン、そして有機配位子の種類を変化させることにより様々な錯体構造を構築することができ、金属錯体液晶の合成にも有用な手法であると考えられる。特に、金属塩と有機配位子の自己集合によって得られる金属錯体中にアルキル鎖を導入することにより、金属錯体液晶が得られることが期待できる。

筆者はこれまでピラジン、ピリミジン、ピリダジンといった有機配位子とアルキル基を有する銀化合物の自己集合により、有機配位子と銀イオンの配位結合によって形成された剛直な高分子主鎖にイオン結合を利用してアルキル鎖を導入することによって高分子金属錯体液晶を合成し、それらの液晶性につ

いて報告してきた^{4),5)}。さらに、フェナジンとアルキルスルホン酸銀との自己集合によって、銀イオンの2次元シート構造が構築され、そのシート構造によってディスコティック液晶が発現することを見出している⁶⁾。このことは、金属錯体の液晶構造を利用することにより金属イオンのナノ構造を創製することが可能であることを示している。

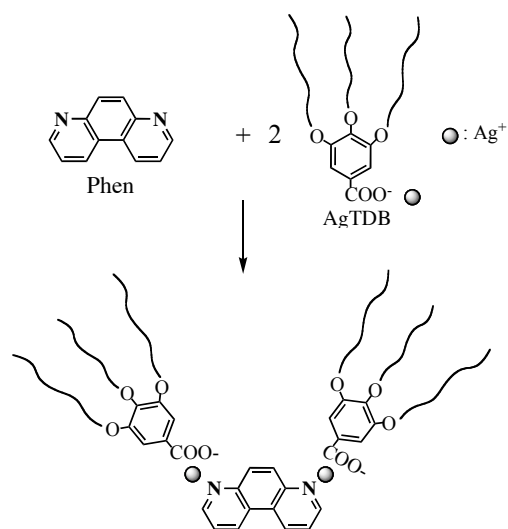


図1 4,7-フェナントロリン(Phen)とアルキル鎖を有する分岐型銀化合物(AgTDB)の錯体形成

*1 一般科准教授

原稿受付 2011年5月20日

本研究では、銀イオンを含む金属錯体液晶のさらなる展開を図るために、図1に示すように4,7-フェナントロリンとアルキル鎖を有する分岐型銀化合物の錯体形成について検討し、得られる錯体が液晶性を示すかどうかについて検討を行なった。

2. 実験方法

本研究で用いた4,7-フェナントロリン(Phen)はアルドリッチ(株)製のものをそのまま用いた。アルキル鎖を有する分岐型銀化合物、3,4,5-(n-ドデシルオキシ)ベンゼンカルボン酸銀(AgTDB)はPercec et al.の合成方法⁷⁾にしたがって合成した3,4,5-(n-ドデシルオキシ)ベンゼンカルボン酸をエタノール中でNaOHを用いて中和してナトリウム塩に変換した後、さらにエタノール中でAgNO₃と反応させることによって合成した。

PhenとAgTDBとの錯体形成はこれらのモル比が1:1の条件においてクロロホルム中で行なった。その後、クロロホルムと同体積のアセトンを加えることによりPhenとAgTDBの銀錯体を沈殿させ、銀錯体を単離した。

FT-IRスペクトルは日本分光(株)製FT-IR230赤外分光光度計、¹H-NMRスペクトルは日本電子(株)製JEOL JNM-EX400核磁気共鳴装置、偏光顕微鏡観察はライカ(株)製DFC280型カメラを取り付けたDMC偏光顕微鏡を用いて、CalCTec(株)製のホットステージ上で行なった。DSC測定はパーキンエルマー(株)製PyrisDSC装置を用いて、10°C/minの加熱、冷却スピードで行なった。

3. 実験結果・考察

3-1 PhenとAgTDBの錯体形成

PhenとAgTDBをクロロホルム中で混合すると、図1に示すような扇形をした銀錯体を自発的に形成すると考えられる。この銀錯体はクロロホルムに溶解するが、アセトンには溶解しない。そこで、PhenとAgTDBのクロロホルム溶液にアセトンを加えることによりPhenとAgTDBからなる銀錯体を沈殿させ、銀錯体を単離することができた。錯体形成の確認は、FT-IR、¹H-NMRおよび蒸気圧による分子量測定により行なった。

FT-IRスペクトルにおいて、1488 cm⁻¹に観測されていたPhenのフェナントロリン環に由来するピークは、錯体形成により1496 cm⁻¹にシフトした。また、1521 cm⁻¹に観測されていたAgTDBのカルボ

キシレート基に由来するピークは1535 cm⁻¹にシフトした。これらの結果は、錯体形成にともないカルボキシレート基と銀イオンの結合状態が変化していることを示している。

図2はPhenおよびPhenとAgTDBからなる銀錯体の¹H-NMRスペクトルを示している。Phenのピークの帰属は2次元NMRスペクトルにより行なった。PhenとAgTDBが錯体形成を行なうことによりピークのプロード化とともにPhenの窒素原子に隣接した炭素に結合した水素(a)と水素(b)の低磁場側へのシフトが観測された。特に、水素(a)ピークの大きな変化は窒素原子に配位した銀イオンの影響によるものであると考えられる。

また、PhenとAgTDBからなる銀錯体の各水素のピークの積分強度比から、錯体の組成はPhen:AgTDB=1:2であることがわかった。この結果は、図1の錯体構造を支持する結果であった。

さらに、PhenとAgTDBからなる銀錯体の分子量は、蒸気圧法による分子量測定によって1700と求められ、図1に示した銀錯体の分子量1743にほぼ一致した。

以上のことから、PhenとAgTDBからなる銀錯体は図1に示すように、Phenの二つの窒素原子にAgTDBの銀イオンが配位することによって、多数のアルキル鎖を有する扇形錯体が形成されていると考えられる。

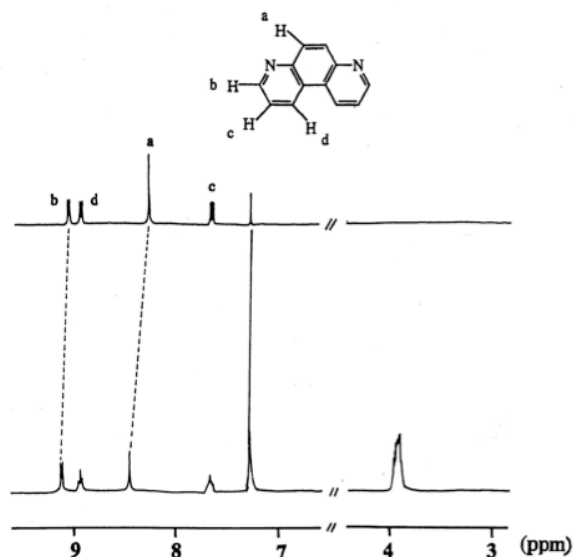


図2 PhenおよびPhenとAgTDBからなる銀錯体の重クロロホルム中における¹H-NMRスペクトル (上): Phen, (下): PhenとAgTDBからなる銀錯体

3-2 Phen と AgTDB からなる錯体の液晶挙動

Phen と AgTDB からなる銀錯体の相変化は DSC 測定と偏光顕微鏡観察により調べた。

表 1 は銀錯体の相変化を示している。銀錯体の結晶を室温から温度を上げていくと、74°C で液晶相に変化し、さらに温度を上げていくと 144°C で等方性液体へと変化した。銀錯体を 150°C まで加熱し、その後冷却していくと、146°C で液晶相を示した。この液晶相は結晶相に変化することなく室温まで保持された。

図 3 は Phen と AgTDB からなる銀錯体の 130°C (冷却過程) における偏光顕微鏡写真を示している。また、図 4 に同じ温度における別の場所の偏光顕微鏡写真を示す。これらのテクスチャーから Phen と AgTDB からなる銀錯体は、コラムナー型のディコティック液晶相を示していると推測される。

図 5 に示すように、Phen と AgTDB からなる銀錯体はアルキル鎖を有する扇形構造をしている。この銀錯体は分子構造全体ではディスクと考えられ、結晶状態から温度を上げていくと、74°C で結晶状態の 3 次元配列が崩れ始めるが、ディスク型錯体のスタックした配列は保持され、コラムナー液晶⁸⁾が発現すると考えられる。

ディスク型の銀錯体がスタックして形成されたコラムがどのようにパッキングしているかといった詳細な液晶状態における配列構造は今のところわからないが、今後、液晶状態の X 線回折測定により明らかにしていく予定である。

以上、本研究の結果は、芳香族有機配位子とアルキル基を有する分岐金属化合物から液晶性の金属錯体が得られることを示しており、今後、有機配位子と金属イオンの組合せを変えることにより、新規液晶性金属錯体を合成し、液晶状態と金属錯体がもつ性質を組み合わせることによって今までにない新規な機能性金属錯体の合成を目指していくつもりである。

表 1 Phen と AgTDB からなる銀錯体の相変化

Phase	T(°C) ΔH(kJ/mol)	Phase
Cr	73.5 [137]	M
M	144 [6.2]	I
I	146 [-4.8]	M

Cr: 結晶 M: カラムナー液晶
I: 等方性液体

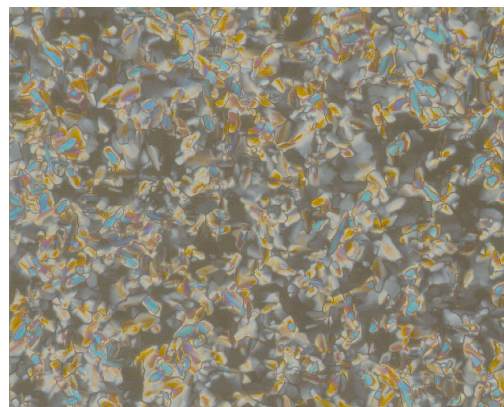


図 3 Phen と AgTDB からなる銀錯体の偏光顕微鏡写真 1 (冷却過程: 130°C)

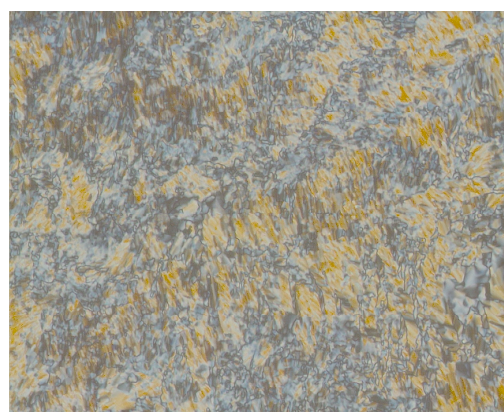


図 4 Phen と AgTDB からなる銀錯体の偏光顕微鏡写真 2 (冷却過程: 130°C)

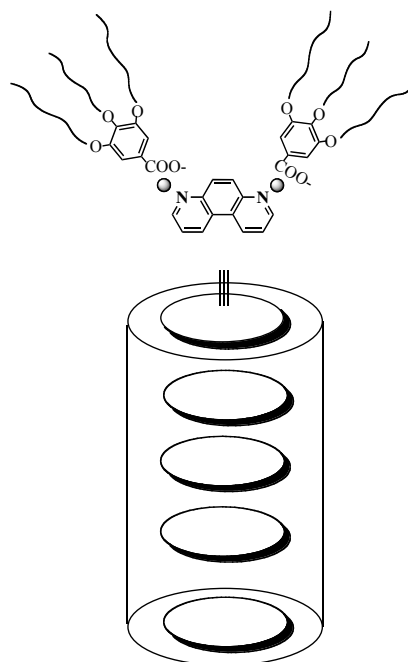


図 5 Phen と AgTDB からなる銀錯体のコラムナー構造

4. ま と め

今回、4,7-フェナントロリン(Phen)とアルキル鎖を有する分岐型銀化合物(AgTDB)をクロロホルム中で自己集合させ、液晶性の銀錯体の合成を行なった。その結果は以下のようにまとめることができる。

- (1) Phen と AgTDB のクロロホルム中での反応により、Phen に 2 分子の AgTDB が配位結合した多数のアルキル鎖を有する扇形の銀錯体が得られた。
- (2) 得られた扇型の銀錯体はサーモトロピッククラムナー液晶を示すことがわかった。

謝 辞

本研究の一部は、「平成 22 年度国立高等専門学校機構在外研究員」制度を利用して、カラブリア大学(イタリア)で実施したものであり、関係者各位に感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) 太田和親: 季刊化学総説, No.22 液晶の化学, 第 10 章, 日本化学会 (1994).
- 2) 太田和親, 向井秀知: 液晶 (*EKISHO*), Vol.12, No.4, 231-246 (2008).
- 3) 藤田誠, 塩谷光彦: 超分子金属錯体, 三共出版, (2009).
- 4) 板屋智之: 高分子論文集 (*Kobunshi Ronbunshu*), Vol. 61, No.5, 323-328 (2004).
- 5) T. Itaya, M. Ichihara, M. Sugibayashi, H-W. Lin, K. Ohta: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, Vol. 474, 29-41 (2007).
- 6) T. Itaya, M. Ichihara, M. Sugibayashi, H-W. Lin, K. Ohta: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, Vol. 503, 69-80 (2009).
- 7) V. Percec, D. Schlueter, J. C. Ronda, G. Johansson: *Macromolecules*, Vol. 29, 1464-1472 (1996).
- 8) E. Terazzi, S. Torelli, G. Bernardielli, J-P. Rivera, J-M. Benech, C. Bourgogne, B. Donnio, D. Guillon, D. Imbert, J-C. G. Bunzli, A. Pinto, D. Jeannerat, C. Pignet: *J. Am. Chem. Soc.*, Vol.127, 888-903 (2005).