

非対称型分子軌道に基づく液晶性金属錯体エレクトロクロミック材料開発と赤外線吸収型熱電変換システムの構築

兵庫県立大学大学院理学研究科物質科学専攻

久保 和也

1. はじめに

有機 EL や液晶ディスプレイは、現代の高度情報化社会において不可欠な電子機器である。しかし、これらの表示素子で発色を維持するためには常時通電が必要であり、莫大な電力が消費されている。従来型の表示機器が消費する電力を大幅に削減することができれば、持続可能な社会の発展の実現に大きく貢献することができる。そこで申請者は、有機 EL や液晶ディスプレイとは全く異なる原理で駆動するエレクトロクロミック(EC)デバイスに着目した新規発色素子開発に挑戦する。EC デバイスは、有機 EL と同様に 2 電極系で駆動するディスプレイの構築が可能である。さらに EC 材料には、デバイスの省電力化を実現できる利点がある。EC 材料は、電圧印加

により化合物の酸化数を変化させ可逆的な色調を起こすことができる化合物である。色調変化に必要な電圧は数ボルトであり、発色に常時通電が不要なため、現在主流となっている有機 EL や液晶材料に比べて劇的に電力消費を抑えることができる。現在、金属酸化物や有機高分子を中心に(透明)から(黒)のように単一の色の濃淡が変化する様々な EC 化合物が開発されており、航空機の電子カーテンなどに応用されつつある(図 1)¹⁾。しかし、現在、表示素子としてディスプレイに応用可能な高コントラストかつ色調調整可能なマルチカラー EC 材料の報告はない。申請者は、非対称型ジチオレン金属錯体に着目し、マルチカラー EC 材料として好適な材料を探り、ディスプレイに発色素子として導入することで有機 EL に代わる次世代型省電力ディスプレイ開発が展開できる可能性を探ってきた。

EC ディスプレイを実用化できれば、現状の有機 EL ディスプレイに比べ消費電力を大きく減少させることができるといわれているが、申請者は、この EC ディスプレイのような「低電力型デバイス」から、「電力を生み出すデバイス」が構築できれば、全体での消費電力をさらに大きく減少させることができると考えた。我々が、着目したのが太陽光の 40% 以上を占める赤外線を利用したエネルギー変換デバイスである。近年、ナノ粒子や有機物が吸収する赤外線を電力に変換するデバイスが実用化されつつある²⁾。EC 化合物は、可視光領域だけではなく近赤外領域でも吸収帯の変化を起こす化合物がある。申請者らは本研究において、可視光領域で可逆な色調変化と、近赤外領域における EC 挙動を協奏化させることにより、発色機能と熱電変換性能、両者の機能が共存した「超省電力型デバイス」の構築に挑戦した。

2. 学術的背景

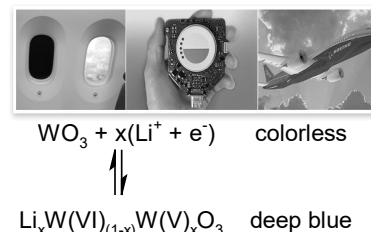


図 1. 航空機の電子カーテンと酸化タングステンの酸化還元による EC 挙動
(<https://www.gentex.com/>)

EC 材料は、ディスプレイなどの発色素子の他にも、それらがもつ光吸収性能を応用した、遮熱・断熱性に優れ、空調のエネルギー効率を向上させることが期待される調光ガラスや、カラー電子ペーパーなどへの応用が期待されている。特に、この調光ガラスの材料として最も広く研究されている発色材料が、電圧印加により可視光領域や近赤外領域の吸収帯が可逆的に変化する EC 材料である。これまで、EC 材料には着色・消色の安定性から無機材料や有機・無機複合材料が研究されてきた。しかし、調光ガラスなどに必要とされる大面積の加工が難しいなどの問題点が指摘されている³⁾。この問題点を解決するために、現在では加工性に優れ、着色・消色の安定性が担保できる有機高分子や錯体高分子化合物による発色材料研究が盛んに行われるようになった。例えばチオフェン誘導体⁴⁾や、4,4'-bipyridine のジカチオン状態であるビオロゲン誘導体⁵⁾、ルテニウムや鉄などのターピリジン錯体誘導体⁶⁾は、電気化学的に酸化・還元することで発色する高分子型 EC 材料である。これらの化合物に置換基の導入

することにより、発色・消色の安定性に優れ、電源を切っても色が保持される高いメモリ性、省エネルギー性も有する化合物を合成できることが明らかになっており、航空機の電子カーテンに応用されている例もある^{7),8)} (図 1)。一般的に、有機 EC 材料の薄膜を基板上に作製する場合、薄膜上におけるモノマーどうしの重合反応による高分子化、蒸着による薄膜形成などの手法が用いられる。しかし、均一な EC 化合物の薄膜を得るためには、EC 化合物を電極上に修飾させた別の高分子薄膜に固定する、あるいは電極上に形成した酸化チタンナノ結晶上に吸着させるなど複雑な工程が必要になる。

3. 超省電力型マルチカラーEC デバイスの実用化に向けた問題点

このように、省電力性に優れ次世代デバイス開発に好適な EC 材料であるが、実用化されているのは電子カーテンのみで、ディスプレイなどへの応用は報告されていない。これらの原因、および赤外線吸収による熱電機能との協奏について現状を述べる。

・ディスプレイ開発

EC 材料の高分子化に伴い、発色材料の合成過程が非常に多段階かつ煩雑な反応過程を経ることになるなど、EC デバイス(ECD) の実用化に向けた研究の中で様々な問題が出てくるようになった。現在、カラー電子ペーパーなどの実現のためには、図 3 に示すような EC 材料と高分子を用いた複合的な層状構造を形成しなければならず⁹⁾、構造は複雑になり、製作工程も煩雑となる。また従来型 EC は上述のように、チオフェンやビオロゲンの誘導体、ターピリジン金属錯体誘導体など、基本的な高分子骨格が決まっており、合成的に色調チューニングを行うことは難しい(例えば図 4)¹⁰⁾。

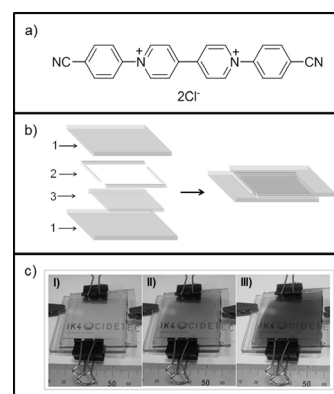


図 2. (a)ビオロゲン誘導体、(b)エレクトロクロミックデバイスの模式図、1 は電極、2 が電解質層、3 がエレクトロクロミック材料を示す。(c) (a)のエレクトロクロミック挙動実験、I)無色、II) 緑、III) 赤 (文献 4)

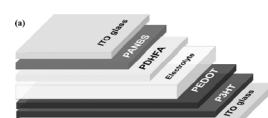


図 3. PEDOT(チオフェン誘導体)など高分子多層膜を用いた黒色 ECD デバイス(文献 9)。

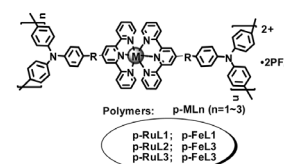


図 4. ターピリジン錯体誘導体 (M = Fe, Ru) を用いた高分子エレクトロクロミック材料の構造 (文献 10)。

・断熱、エネルギー貯蔵・変換

ECD は、ディスプレイだけではなく航空機や住宅の窓に塗布することにより遮光・断熱に利用することもできる(図 1)。EC 機能を応用した遮光材料は、一般的に電圧を印加により光の透過率を変化させて遮光しているので、基本的な動作機構は ECD と同じである。近年省エネルギーの観点から、単純な遮光だけではなく断熱性の向上を目指し可視光領域と近赤外領域の EC 挙動を協奏化させる研究も進められている¹¹⁾。しかし、可視光と近赤外の協奏化には、それぞれの領域で EC 挙動を示す異なる高分子等を図 3 のように多層化したデバイス設計開発が中心で、基本的な開発方針はディスプレイなどの ECD と同じである。エネルギー変換材料として、金属ナノ粒子を使用した材料が実用間段階と言われているが⁸⁾、EC 材料による熱電変換材料の報告はない。

・材料開発

このように現在 ECD 開発は新しいデバイス構造の設計・作製の開発が中心であり、合成化学的アプローチを用いた新規 EC 化合物開発を中心とした研究は極端に少ない。有機高分子で用いられる既存のモノマーどうしの組み合わせの変化や、錯体高分子の金属イオンや配位子への修飾などの EC 材料開発も報告されているが(文献 12)、現状、複雑なデバイス構造の作製に適応できる EC 物質開発のみ重視され、合成化学的アプローチからマルチカラーや可視光・近赤外領域の協奏的 EC に挑戦した報告はほぼない。そこで申請者は、以下に示す 5 つの条件を満たす新規 EC 材料開発を通じて、合成化学的にマルチカラーや可視光・近赤外領域の協奏的 EC を実現することができれば、デバイス構造も改良・簡略化でき従来型 ECD の性能を凌駕することが可能と考えた。

- ① 従来型 EC 材料と比較しても合成が簡便。
- ② 配位子や金属イオンの交換による色調チューニング機能を持つ。
- ③ 3 色以上のマルチカラー EC 挙動を発現することが可能。
- ④ エネルギー貯蔵・変換機能との複合化が可能な可視光・近赤外領域の協奏的 EC 挙動。
- ⑤ スピンコート法などの溶液法による大面積基板から極小面積基板への塗布が可能。

4. 実験と結果

・EC 挙動と液晶性の複合化

本研究課題では、上記①～⑤をすべて満たす EC 化合物開発を実現するためにピリジン誘導体とジチオレン誘導体をもつ非対称型金属錯体をプロトタイプ(図 5)として着目し、従来型の高分子やナノ粒子 EC が発現する機能を劇的に上回る低分子型 EC 材料開発を行った。図 5 に示すような非対称型金属錯体は、申請者が分子性導体の構成分子として開発した分子であり、パラジウム、白金、金の非対称型錯体については、ほぼ合成法を確立している¹²⁾⁻¹⁵⁾。図 6 に合成法の概略を示す。一般的に、これらの化合物合成は嫌気下での操作等が必要なものの、種々のピリジン系配位子およびジチオレン系配位子に適

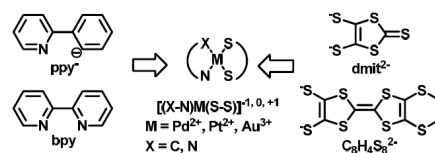


図 5. 非対称型金属錯体の構成

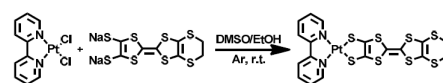


図 6. 非対称型金属錯体の合成例

用可能であり、汎用性のある合成法である。図 4 に示した高分子錯体 EC 材料の合成が 7 段階以上に及ぶのに対し、配位子合成を考慮しても格段に合成を簡略化できる利点がある。

これらジチオレン金属錯体は、分子軌道の非対称性による分極性を発現し、この分極性に起因する LLCT(Ligand-to-Ligand charge transfer)が可視光領域に存在する。固体状態の色はこの吸収帯で決まる。我々はこの非対称型白金錯体がもつ特異な分極性を、種々の配位子を用いて調整することにより、色調を系統的に変化させることに成功した¹⁶⁾。このように、これら非対称型金属錯体の系は、このような金属イオン-配位子

交換による吸収帯(色調)のチューニングが可能であるであることを明らかにした。さらに、これらの非対称型金属錯体は電気化学的な酸化還元に対して安定な化合物が多く、EC 化合物として好適な化合物であることが分かった。また、アルキルチオ基を導入したジチオレン配位子やピリジン系配位子にアルキル基を導入した非対称型金属錯体は、クロロホルムなどの有機溶媒に高い溶解度をもつためスピンコート法による ITO 基板上へ薄膜作製試みたところ、均一な薄膜を形成することに成功した。ITO 基板上に作製したこれらの薄膜(図 7)について、支持電解質としてイオン液体(1-Butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoro-methylsulfonyl)imide)を、参照電極とし Ag/AgCl 電極を用いて電気化学測定を行ったところ、配位子と金属イオンの組合せに基づき、様々な EC 挙動を発現することが分かった。例えば、[(bpy)Pt(C₆S₈(C₁₀H₂₁)₂)](PtC10) (図 7)では、分子内に存在するテトラチアフルバレン骨格の 7 π ⇌6 π 電子系の酸化還元に基づく準可逆な波が+0.05 V と+0.65 V にみられ、PtC10 の薄膜が電気化学的な酸化還元にも安定であることが示唆された。そこで PtC10 について、+1.2 V から-0.5 V の電圧を可逆的に印加した時のエレクトロクロミック挙動の検証を行ったところ、可視光領域の 470 nm および 600nm 付近の吸収帯が電圧印加に伴い可逆的に EC 挙動を示すことがわかった。このスペクトル変化は、錯体の 2 電子酸化還元に対応して、目視では、[PtC10]⁰ (中性、緑)⇌[PtC10]⁺ (+1 価、黄)⇌[PtC10]²⁺ (+2 価、青)と変化し、一分子のみで 3 色マルチカラー EC の実現が期待できる挙動が見られた。興味深いことに、PtC10 と分子骨格は同じであるが、金属イオンを Au³⁺に、2,2'-ビピリジン配位子の窒素原子の 1 つを炭素原子に置き換えた AuC10 錯体(図 7)でも 3 色のマルチカラー EC が発現するが、可視光領域における色調は大きく異なり[AuC10]⁰ (中性、赤茶)⇌[AuC10]⁺ (+1 価、橙黄)⇌[AuC10]²⁺ (+2 価、青)と変化する。このように非対称型ジチオレン錯体の配位子・金属イオン交換を用いた色調チューニング①および薄膜作製法②をもとに、すでに様々な色調を発現するマルチカラー非対称型 EC 材料③を開発し公開特許を取得した¹⁷⁾。

これらの非対称型 EC 錯体に導入したアルキルチオ基やアルキル基は、錯体の溶解度向上に伴う溶解度向上によりスピンコート法など溶液プロセスにおける錯体薄膜作成技術の改良にも大きく貢献している。一方、我々は、これらの置換基が単に分子性薄膜を作成する技術だけではなく、EC 薄膜の色調がより高コントラストで変化する液晶性薄膜の作製にも行かせるの

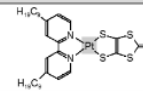
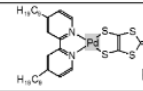
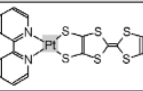
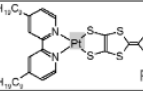
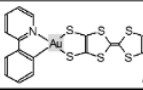
化合物	中性	一電子酸化	二電子酸化
 PtC6S8	紫色	緑色	
 PtC6S8	赤色	緑色	
 PtC10	緑色	橙色	青緑色
 PtC8H4S8	緑色	橙色	黄緑色
 AuC10	赤茶色	黄橙色	青色

図 7. 非対称型 EC 金属錯体の例

ではないかと考えた。④に示すような EC 特性や協奏的 EC をディスプレイ上での円滑に表示させるためには、スイッチング応答速度の高速化は不可欠である。我々はすでに、図 7 に示す錯体が高速スイッチング性能をもつことも明らかにしているが¹⁷⁾、ディスプレイ上で色調が高速で変化する場合、視覚的に色調変化が捉えにくくなる可能性がある。しかし、発色する色どうしのコントラストを高めることで、色調変化を明瞭に認識することができる。コントラストを向上する方法として注目されているのが EC 材料の液晶化である^{18),19)}。液晶性を EC 材料に導入することで薄膜内での EC 化合物の配向がそろい、散乱光を抑制することができるためコントラストが向上する。現在報告されている液晶性 EC デバイスは、有機高分子や DNA の部分構造を応用して構築されているため合成も多段階にわたり、デバイス構造も複雑である。また、全て(透明) $\leftrightarrow$ (赤色)などの単一の色のみ発現できている状況で、ディスプレイとして実装することは難しい。そこで、申請者は液晶を発現する分子の分子設計指針を、非対称型 EC 錯体に応用すればマルチカラー EC 挙動と液晶を同時に発現する材料の構築が可能であると考えた。一般的な分子性液晶材料は、 π 電子系を含む“剛直なコア”とアルキル基のような構造的自由度の高い“柔軟な置換基”から構築されている²⁰⁾。EC 挙動を示す非対称型錯体は、図 8 に示す様に非対称型金属錯体部位を“ π 電子系を含む剛直なコア”、デシルチオ基部位を“柔軟な置換基”とみれば、液晶性を発現することが期待でき、EC 挙動との融合も可能となる。AuC10 錯体の偏光顕微鏡(POM)観察と示差走査熱量分析(DSC)、および温度可変 X 線回折(PXRD)測定したところ、70℃付近で液晶相に相転移することがわかった(図 9)。EC デバイスとしての実用化を目指すためには、室温付近で液晶相を発現させる必要がある。そこで本研究では、図 10 に示すように EC 挙動を発現するコア部分に導入するアルキルチオ基の炭素数を 1~12 に変化させた化合物を合成し(図 10)、それぞれの熱的構造相転移挙動を POM, DSC, PXRD を用いて検討し、室温における液晶性 EC 錯体実現の可能性につ

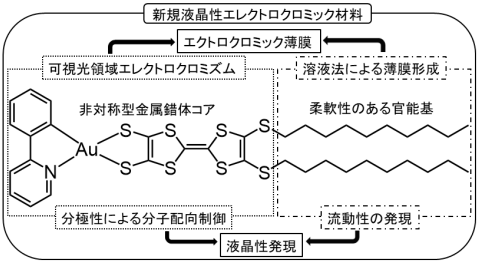


図 8. 非対称型 EC 錯体と液晶性の融合

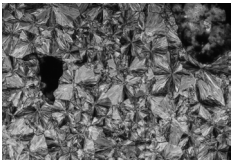


図 9. AuC10 の POM 像(Randem Nematic 相, 70℃)

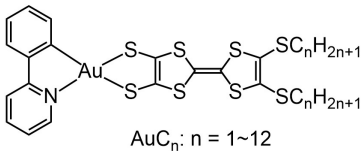


図 10. アルキルチオ基を導入した非対称型金(III)錯体の構造

表 1. AuCn (n = 1~12)錯体の相転移挙動

錯体	相転移温度(℃)	過程
AuC1	なし	結晶相のみ
AuC2	なし	結晶相のみ
AuC3	なし	結晶相のみ
AuC4	なし	結晶相のみ
AuC5	197 (吸熱)	不可逆
AuC6	146 (吸熱)	不可逆
AuC7	98 (吸熱)、102 (発熱)、138 (吸熱)	不可逆
AuC8	90 (発熱) $\leftrightarrow$ 98 (吸熱)	可逆
AuC9	-17 (発熱) $\leftrightarrow$ 0 (吸熱) 108 (発熱) $\leftrightarrow$ 136 (吸熱)	可逆
AuC10	60 (吸熱)、108 (吸熱)、129 (吸熱)	不可逆
AuC11	88 (吸熱)、116 (吸熱)	不可逆
AuC12	111 (吸熱)	不可逆

いて検討した。表 1 に AuCn ($n = 1 \sim 12$) 錯体の相転移挙動をまとめた。炭素数 $n = 1 \sim 4$ の錯体では、安定な結晶相のみが発現し分解点に至るまで相転移は見られなかった。炭素数 n 増加した AuC5, AuC6 錯体では、融解に伴う吸熱ピークが DSC でみられるようになった。更に炭素数を増加させると、AuC7 錯体では不可逆であるものの液晶相を伴う 3 相間の相転移を示す様になった。AuC8 と

AuC9 錯体では、可逆な相転移挙動がみられた。特に AuC9 錯体では Smectic 液晶相を伴う 3 相間の可逆な相転移が発現した(図 11)。また液晶相は、 $0^\circ\text{C} \sim 136^\circ\text{C}$ と室温を含む広い範囲で発現し液晶性 EC 材料開発に最も適した化合物を得ることに成功した。AuC10 錯体でも液晶相は発現したが、発現温度は 70°C 以上の領域であり相転移挙動も不可逆であった。炭素数 n が 11 以上になると、結晶性が極端に悪くなり室温付近ではアモルファス状態に近い相が形成されていることが分かった。

・熱電変換機能の検討

図 7 示した非対称型金属錯体が示す EC 挙動では、LL'CT 吸収帯が可視光領域に現れるだけでなく、ジチオレン配位子側の $\pi-\pi^*$ 遷移に基づく吸収帯が近赤外領域に現れる特徴がある。例えば PtC10 は、近赤外領域においても、可視光領域の EC と協奏的に変化する EC 挙動が現れる(図 12)。この錯体が示す特異な EC 挙動をもとに、図 13 にしめすような熱電変換システムを検討した。デバイスの構築は、金属ナノ粒子系の熱電変換システムを参考にした¹⁹⁾。熱電効果は、インジウムスズ酸化物(ITO)塗布ガラス板の裏側に熱電対を取り付け、 980nm と 1064nm の赤外線ランプを照射することにより温度上昇を検知できるかどうかを検討した。現在の EC 挙動発現システムは、非対称型金属錯体薄膜を塗布した ITO ガラスを直接イオン液体に浸漬することにより行っている¹⁷⁾。従って、現在のような EC 挙動システムでは、熱電システムが機能する発熱があったとしても、熱の分散による発熱の検知が極めて難しく有意な熱量変化は見られなかった。そこで、溶液に浸漬するシステムから、図 13 のような ITO ガラス二枚で錯体層とイオン液体層を挟み込むデバイスを、PtC10 錯体を用いて構築した(図 14)。このデバイスでも、電圧印加による EC 挙動は発現するが、浸漬法に比べてかなり色調が変化しにくく、赤外線領

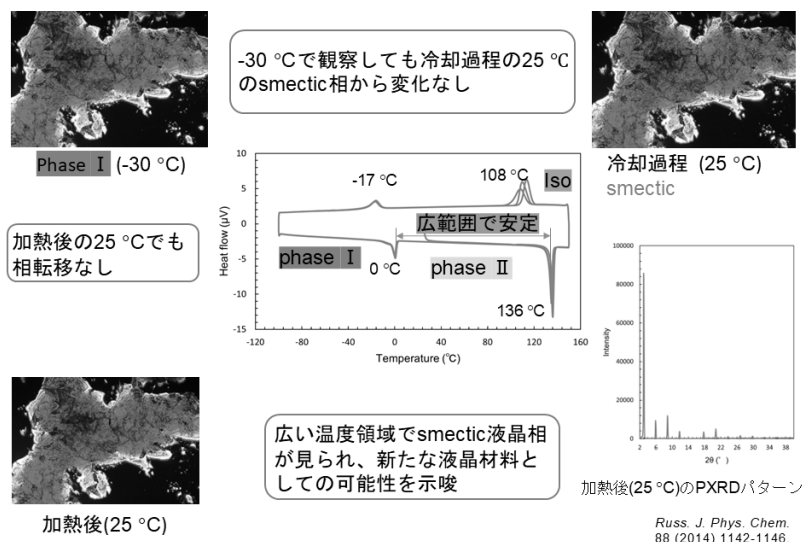


図 11. AuC9 錯体の DSC と POM の相関

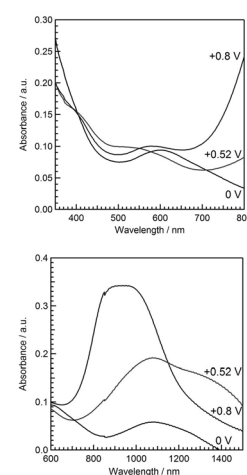


図 12. PtC10 錯体の (a)可視光および(b)近赤外領域における EC 挙動

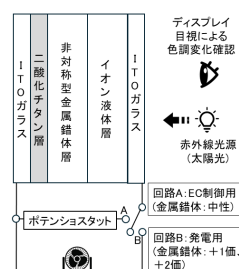


図 13. EC 挙動と協奏した熱電変換システムの概略

域の吸収帯が大きく増幅する酸化状態を安定に維持することができなかった(図 12)。これはイオン液体層を二枚の ITO ガラス内に安定に保持できていないためと考えられた。EC デバイスでは、電荷を移動されるための支持電解質層が欠かせない。そこで、現在支持電解質層をポリエチレングリコールに Li イオンなどを分散させた全固相型の EC デバイス開発を展開し、熱電変換システムを共存させた超省電力型 EC デバイスの実現に向けた取り組みを続けている。

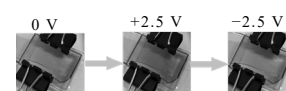


図 14. 錯体 Pt₁₀ を用いた二電極 EC デバイスとエレクトロクロミック挙動

9. まとめ

本研究では、EC 挙動を発現する非対称型金属錯体にアルキルチオ基を導入することで、高コントラストなマルチカラー EC デバイスの構築に好適な液晶性分子を合成することに成功した。また EC デバイスと熱電変換システムの融合も検討し、全固相型 EC デバイスの構築で熱電変換機構を融合できる可能性があることを見出した。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、公益財団法人天野工業技術研究所ならびに物質デバイス共同研究拠点事業から多大なご支援を頂きました。ここに記して謝意を示します。

参考文献

- 1) Thomas F. Guarr, David A. Theiste, Kevin L. Ash, David I. Driscoll, Henry A. Luten, “Variable transmission electrochromic window and associated aircraft window system,” United State Patent, Patent No.: US 8,736,943 B2, Patent date: May 27, **2014**.
- 2) Masanori Sakamoto, Tokuhisa Kawawaki, Masato Kimura, Taizo Yoshinaga, Junie Jhon M. Vequizo, Hironori Matsunaga, Chandana Sampath Kumara Ranasinghe, Akira Yamakata, Hiroyuki Matsuzaki, Akihiro Furube, Toshiharu Teranishi, “Clear and transparent nanocrystals for infrared responsive carrier transfer”, *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 406.
- 3) Sung Yeun Choi, Marc Mamak, Neil Coombs, Naveen Chopra, Geoffrey A. Ozin, “Electrochromic Performance of Viologen-Modified Periodic Mesoporous Nanocrystalline Anatase Electrodes”, *Nano Lett.* **2004**, *4*, 1231-1235.
- 4) Wei Teng Neo, Ching Mui Cho, Zugui Shi; Soo-Jin Chua, Jianwei Xu, “Modulating high-energy visible light absorption to attain neutral-state black electrochromic polymers”, *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 28-32.
- 5) Yolanda Alesanco, Ana Viñuales, Jesús Palenzuela, Ibon Odriozola, Germán Cabañero, Javier Rodriguez, Ramón Tena-Zaera, “Multicolor Electrochromics: Rainbow-Like Devices”, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 14795-14801.
- 6) Congbin Fan, Changqing Ye, Xiaomei Wang, Zhigang Chen, Yuyang Zhou, Zuoqin Liang, Xutang Tao, “Synthesis and Electrochromic Properties of New Terpyridine-Triphenylamine Hybrid Polymers”, *Macromolecules* **2015**, *48*, 6465-6473.

- 7) Roger J. Mortimer, "Electrochromic Materials", *Annu. Rev. Mater. Res.* **2011**, *41*, 241-268.
- 8) Pedro Barquinha, Sónia Pereira, Luís Pereira, Pawel Wojcik, Paul Grey, Rodrigo Martins, Elvira Fortunato, "Flexible and Transparent WO₃ Transistor with Electrical and Optical Modulation", *Adv. Electron. Mater.* **2015**, *1*, 1500030.
- 9) Haijin Shin, Yuna Kim, Thiruvellu Bhuvana, Jiyea Lee, Xu Yang, Cheolmin Park, Eunkyong Kim, "Color Combination of Conductive Polymers for Black Electrochromism", *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, *4*, 185-191.
- 10) Manas Kumar Bera, Yoshikazu Ninomiya, Masayoshi Higuchi, "Stepwise introduction of three different transition metals in metallo-supramolecular polymer for quad-color electrochromism", *Commun. Chem.* **2021**, *4*, 56.
- 11) Yingming Zhao, Xiang Zhang, Xi Chen, Wenjie Li, Lebin Wang, Feifei Ren, Jiupeng Zhao, Frank Endres, YaoLi, "Preparation of WO₃ Films with Controllable Crystallinity for Improved Near-Infrared Electrochromic Performances", *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2020**, *8*, 11658-11666.
- 12) Kazuya Kubo, Motohiro Nakano, Hatsue Tamura, Gen-etsu Matsubayashi, "Preparation of Pt(II) and Pd(II) complexes coordinated with both a diimine ligand and a sulfur-rich dithiolate ligand and electrical conductivities of their oxidized species and X-ray crystal structure of Pd(*N*-butyl-pyridine-2-carbalimine)(C₃S₅)", *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *311*, 6-14.
- 13) Kazuya Kubo, Akiko Nakao, Yasuyuki Ishii, Reizo Kato, Gen-etsu Matsubayashi, "Structures and electrical conductivities of cation radical salts based on unsymmetrical [Au(III)(C-N)(S-S)] type dithiolate complexes", *Synth. Met.* **2005**, *153*, 425-428.
- 14) Kazuya Kubo, Motohiro Nakano, Hatsue Tamura, Gen-etsu Matsubayashi, Masami Nakamoto, "Preparation and oxidation of polarized Au(III) complexes having both the *C*-deprotonated-2-phenylpyridine (ppy) and a sulfur-rich dithiolate ligand and X-ray crystal structure of [Au(η²-*C,N*-ppy)(η²-*S,S*-C₈H₄S₈)]·0.5DMF", *J. Organomet. Chem.* **2003**, *669*, 141-148.
- 15) Kazuya Kubo, Reizo Kato, "New Molecular Architecture for Electrically Conducting Materials Based on Unsymmetrical Organometallic-Dithiolene Complexes", *Top. Organomet. Chem.*, **2009**, *27*, 35-53.
- 16) Aoi Hori, Yuna Kim, Keishiro Tahara, Tomofumi Kadoya, Jun-ichi Yamada, Kazuya Kubo, "Unique Solvatochromic Behavior of Unsymmetrical Platinum-Dithiolene Complexes Coordinated by 4,4'-Dinonyl-2,2'-Bipyridine", *Eur. J. Inorg. Chem.* **2021**, *11*, 1023-1027.
- 17) 久保和也、キムユナ、堀葵、"エレクトロクロミックデバイス"、特許公報(B2)、特許番号：特許第7651163号、登録日：令和7年3月17日
- 18) Sanami Yazaki, Masahiro Funahashi, Takashi Kato, "An Electrochromic Nanostructured Liquid Crystal Consisting of π-Conjugated and Ionic Moieties", *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13206-13207.
- 19) Kai Liu, Justin Varghese, Jennifer Y. Gerasimov, Alexey O. Polyakov, Min Shuai, Juanjuan Su, Dong Chen, Wojciech Zajackowski, Alessio Marozzi, Wojciech Pisula, Beatriz Noheda, Thomas T. M. Palstra, Noel A. Clark, Andreas Herrmann, "Controlling the volatility of the written optical state in electrochromic DNA liquid crystals", *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 11476.
- 20) Silvaramakrishina Chandrasekhar, *LIQUID CRYSTALS, Second Edition*, Cambridge University Press, **1992**.