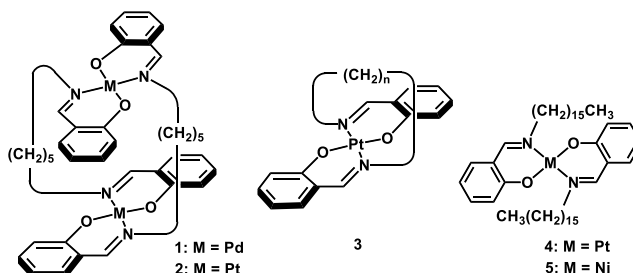


よくある金属錯体の 3 次元分子改変と集積制御が生み出す新機能

大阪大学大学院基礎工学研究科

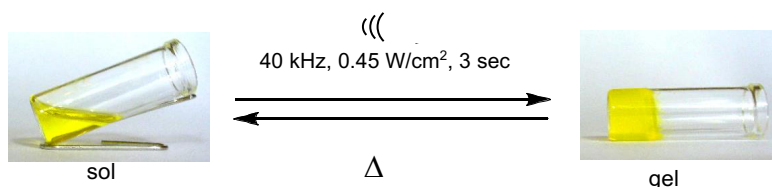
直田 健

我々は、合成有機化学を基盤に特異な 3 次元構造を有する金属錯体を合成することで、その分子運動性と会合・集合特性に基づく新機能の開拓を目指した基礎研究を行っている。本講演では、普遍的な平面 4 配位形式を有する遷移金属プラットフォーム **1-5** 等をモチーフにした錯体の合成的 3 次元改変によって生み出される特異な分子集合制御に基づく機能化について概説したい。



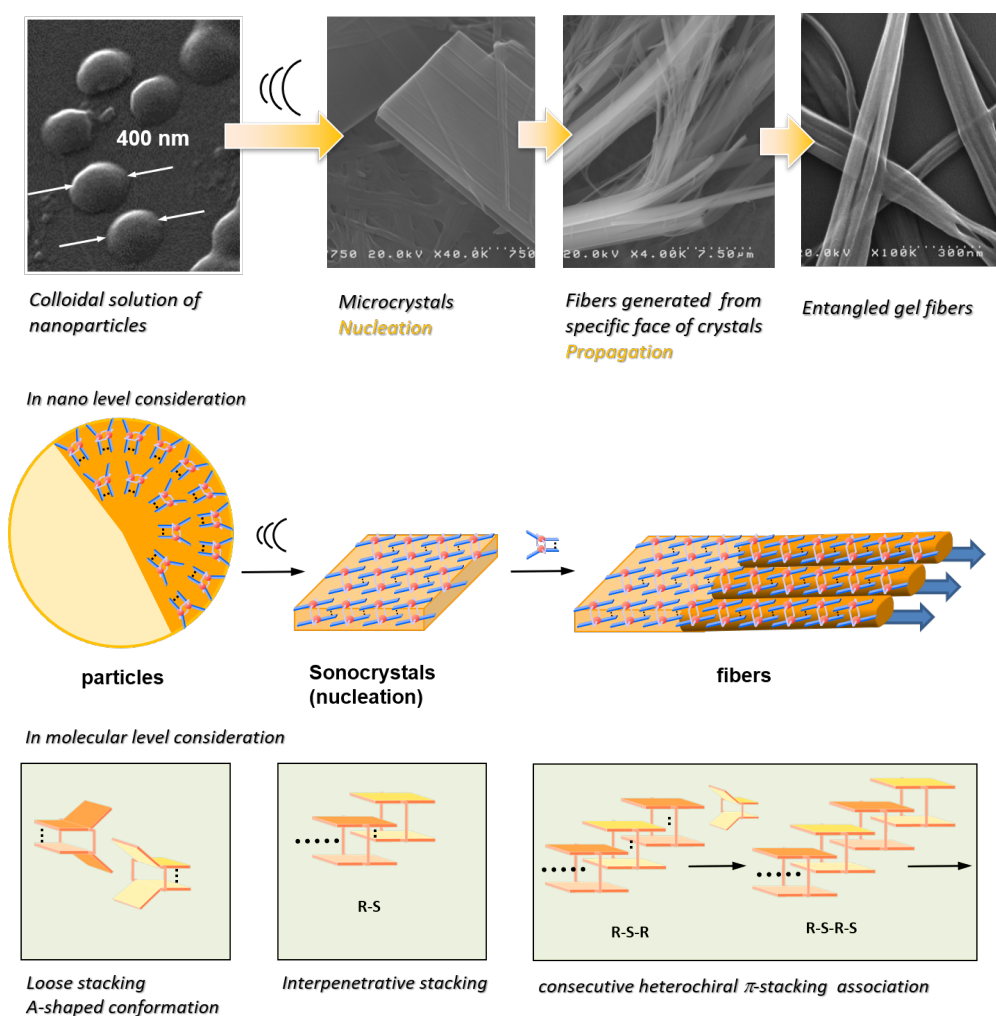
1) 洗濯バサミ型分子の超音波応答性分子集合¹⁾とその応用^{2,3)}

2 枚の *trans*-ビス (サリチルアルジミナト) パラジウム(II)による配位面を 2 本のペンタメチレン鎖でつないだ *anti*配座の 2 核錯体 **1** は、数秒程度の弱い超音波 (例えば、メガネ洗浄機 $0.45\text{W}/\text{cm}^2$, 40 kHz) の照射によって多くの溶媒の溶液を瞬間的にゲル化させる特異な分子集合能を有する。このゲルは長期に安定であるが、ゲル融解温度以上に加熱して冷却すると直ちに元の安定な溶液に戻る。このゾルゲル転移は何度でも繰り返すことができる。著者らのこの報告^{1a)}以来数多くの超音波誘起ゲル化が報告されてきているが、いずれもその誘起効果は、分単位、場合によっては 1 時間以上の長い超音波照射、完全ゲル化までの長い静置時間などが必要な微小なものであり、発見以来現時点まで、外部からの刺激に対してこれを超える瞬時応答性を発現したゲル化剤の例はいまだに報告されていない。



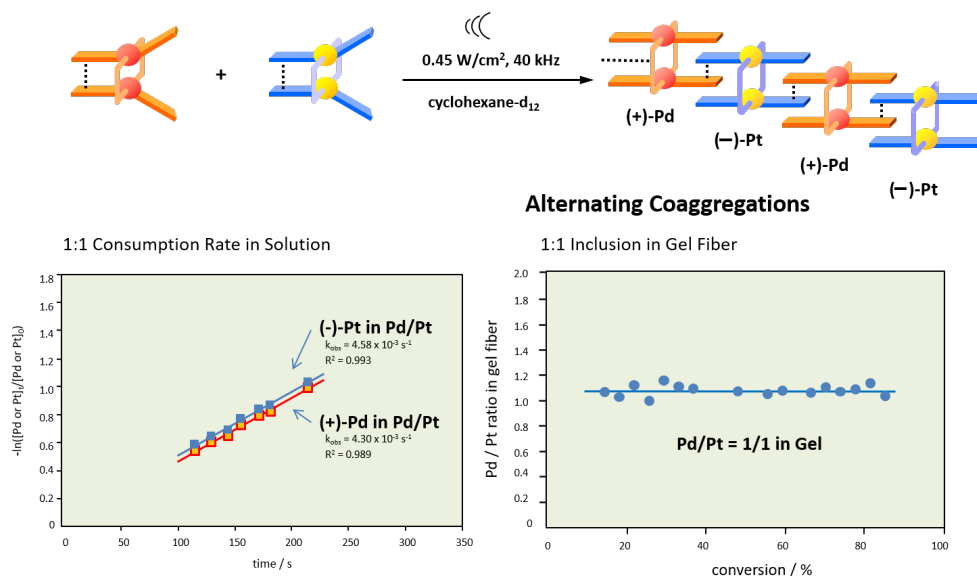
この超音波応答性分子集合の機構に関して解明研究が行われている²⁾。各種 NMR 分析からは、このゲル化における分子集合の成長過程が正確なヘテロキラル集合 (*RSRSRS...*) により進行し、速度論解析によってその集合は集合開始種の生成を核にして不可逆一次依存性を持って連続的自発集合することが判明した。FE-SEM 画

像からは、超音波照射前の溶液中でナノパーティクルが、初期状態ではナノクリスタルが、そしてゲル形成後には均一な繊維状構造体が観測され、この超音波応答性分子集合は、a) コロイド粒子の安定状態に b) 超音波を照射することによって成長核としてのソノクリスタルが生成した後、c) この特定結晶面へ非会合分子種が自発的に連続的ヘテロキラル会合することにより、d) 集合体が異方的に成長してゲル繊維が得られることによって生起することが明らかになった。

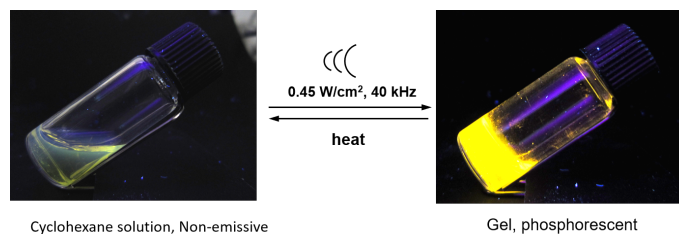


洗濯バサミ分子の有する特異的なヘテロキラル集合能を活用すれば、ゲル繊維中に異種金属を規則正しく配列することができる²⁾。光学的に純粋なパラジウム錯体 (+)-(*R*)-**1** (100% ee)と白金錯体 (-)-(*S*)-**2** (100% ee)の等量混合物のシクロヘキサン溶液のゲル形成過程を ¹H NMR で分析した結果、ゲル形成はヘテロメタリック集合 (PdPtPdPt..) によって進行し、得られたゲルの EPMA による定量分析から、ゲル繊維にはパラジウム原子と白金原子が均等分布していることが確認された。この集合は、ヘテロキラル会合によって支配されるため、例えば、(*R*)-**1**/*(S)*-**1**/*(R)*-**2**(1:1:1)あるいは(2:2:1)での混合溶液では、それぞれ4連子に1ユニット、6連子に1ユニットの割合で統計的に白金をパラジウムのゲル繊維中に分散させる高度な金属配列制

御が行える。

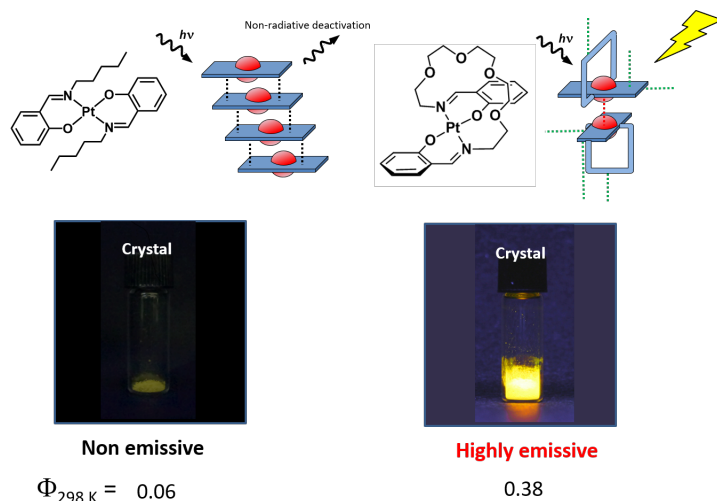


この白金錯体 **2** はパラジウム類縁体 **1** 同様に超音波照射によって溶液を瞬間的にゲル化させる高い応答性を示すが、この際に紫外光でほとんど発光しない溶液が、超音波照射によってゲル化させることで同様条件下でりん光発光が観測される³⁾。これは超音波によって発光機能を外部制御した珍しい例である。ゲルの発光強度を超音波照射時間で微細制御できることも極めて重要な点である。

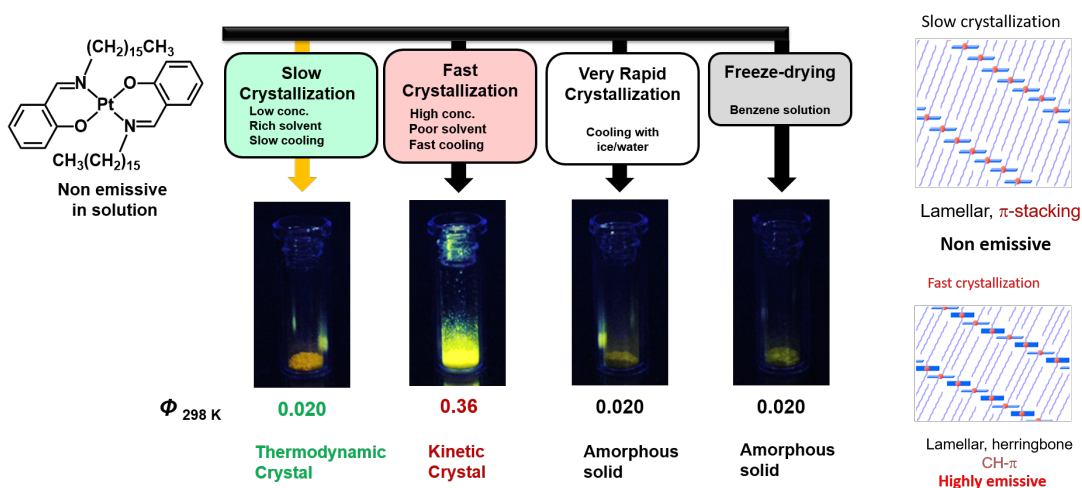


2) 渡環型⁴⁾、十字型⁵⁾白金錯体の結晶中での高輝度りん光発光制御

りん光性金属錯体は、一般的に高濃度溶液や結晶等の凝集状態において 3 重項消滅等の分子間相互作用により失活することが知られている。高輝度発光体の開拓のために、発光する結晶の開拓とその作用の解明が望まれてきた。我々は、白金の配位面上空すれすれのところを長鎖アルキル基で覆う渡環型白金錯体 **3** を新規に合成し、これがその独自の分子バリア機能によって、希薄溶液よりむしろ結晶で強くりん光発光することを明らかにした⁴⁾。この結晶発光で最も重要な点は、非渡環錯体結晶で高温で起こる発光の失活が起こりにくい、いわゆる発光失活に対する高い熱耐性を有することである。単分子⁶⁾及び多分子系理論計算の結果、結晶中での錯体 **3** の対面型配列に伴う特異的分子間相互作用がこの熱耐性の源泉であることを明らかにした。



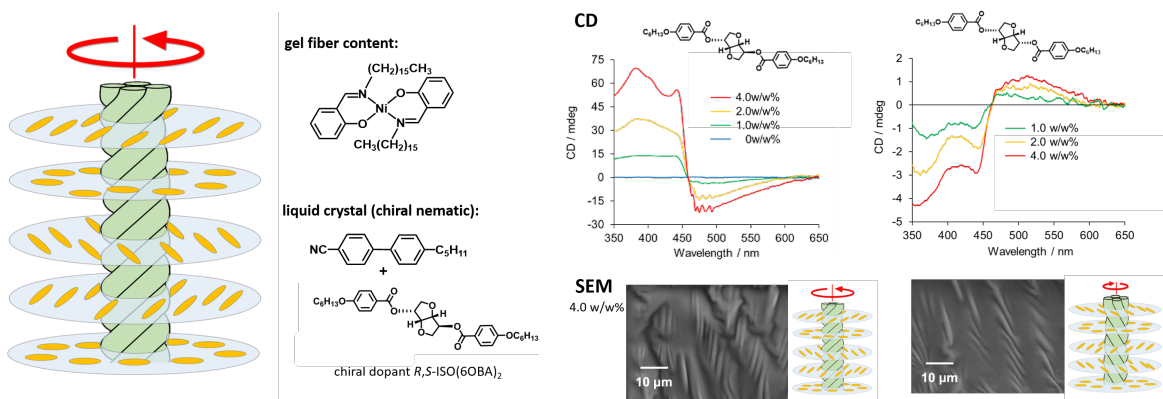
長いアルキル基を2本有する白金錯体 **4** は、結晶状態で層状に配列する。この際に、結晶化の諸条件を制御して、ゆっくりと析出させた熱力学的に安定な結晶は非発光であるが、速く析出させた速度論結晶は高発光となる結晶多形現象を示す⁵⁾。XRD 分析から非発光の熱力学的結晶は、配位平面の連続 π スタッキングを有している一方で、高発光性の速度論的結晶は、配位面がCH- π 相互作用によって垂直に交互積層する異なる分子配列を有することがわかった。この熱力学的結晶は、失活における高い熱耐性を示すが、速度論的結晶は、77K の低温においても発光性が低い。これらの事実により、CH- π 相互作用が室温の発光において高い寄与を示すと同時に、連続 π スタッキング相互作用が失活の大きな要因となることが示された。



3) 十字型ニッケル錯体の液晶溶媒による超分子キラリティー制御⁷⁾

ニッケル類縁体 **5** は、有機溶媒中の集合では **4** と同様の結晶を生成するが、液晶溶媒においてのみ特異的に異方的な分子集合を起こしゲル化する。この際キララなドーパントの添加によってねじれを誘起されたキラルネマチック液晶中では、ゲル繊維がらせん状にねじれる超分子キラリティーが発現する。重要なことは、このねじれの右巻き左巻きとらせんピッチが、キラルドーパントの種類と添加量で自在に

制御できることである。これは溶媒で超分子キラリティーを外部制御した初めての例である。



その他に、上述同様のポリメチレン渡環構造を *trans*-ビス (イミノイミダゾラト) 白金プラットフォームに導入することで、濃度を上げていく際必ず起こる濃度消光を起こさずに燐光発光が強化される初めての現象⁸⁾ や気水界面上で「ハンドパワー」で制御できる発光制御⁹⁾ 等についても進行状況に応じて紹介したいと思うが、特に本講演では若い参加者に向けて、有機合成化学を志したこの私が、一体どういう経緯で遷移金属錯体による機能物質化学へ方向転換したのか、それってそんなカンタンなことだったの? についても語ってみたい。

参考文献

1. Naota, T.; Koori, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9324.
2. (a) Naito, M.; Inoue, R.; Iida, M.; Kuwajima, Y.; Kawamorita, S.; Komiya, N.; Naota, T. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 12927. (b) Naito, M.; Komiya, N.; Naota, T. *Org. Chem. Front.* **2016**, *3*, 1286. (c) Inoue, R.; Kawamorita, S.; Naota, T. *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 5712.
3. Komiya, N.; Muraoka, T.; Iida, M.; Miyanaga, M.; Takahashi, K.; Naota, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 16054.
4. (a) Komiya, N.; Okada, M.; Fukumoto, K.; Jomori, D.; Naota, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 6493. (b) Komiya, N.; Okada, M.; Fukumoto, K.; Kaneta, K.; Yoshida, A.; Naota, T. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 4798.
5. Komiya, N.; Itami, N.; Naota, T. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 9497.
6. Inoue, R.; Naito, M.; Ehara, M.; Naota, T. *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 3650.
7. Maeda, T.; Kuwajima, Y.; Akita, T.; Iwai, Y.; Komiya, N.; Uchida, Y.; Naota, T. *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 12546.
8. Le, N. H.-T.; Inoue, R.; Kawamorita, S.; Komiya, N.; Naota, T. *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 9076.
9. Adachi, J.; Mori, T.; Inoue, R.; Naito, M.; Le, N. H.-T.; Kawamorita, S.; Hill, J. P.; Naota, T.; Ariga, K. *Chem. Asian. J.* **2020**, *15*, 406.