



新しい学理「配位アシンメトリー」の創出

配位アシンメトリー 非対称配位圏設計と異方集積化が拓く 新物質科学

News Letter

Vol. 24 November, 2020

Contents:

・ 成果紹介

A02 計画研究者 直田 健 (大阪大学大学院基礎工学研究科)

A04 計画研究者 二瓶 雅之 (筑波大学数理物質化学系)

・ トピックス

1) 研究業績

文部科学省科学研究費助成事業「新学術領域研究」
領域略称：「配位アシンメトリ」
(平成 28-令和 2 年度) 領域番号 2802



◆成果紹介

機能性発光材料構築を指向した柔軟性遷移金属錯体の3次元集積制御

直田 健

大阪大学大学院基礎工学研究科・教授

A02 計画研究者



円偏光発光 (CPL) は3次元ディスプレイ、セキュリティーペイント、光通信など幅広い分野への応用が期待される現象である。現在、円偏光フィルタを使用することなく直接的にCPLを発現する光学活性な発光材料の開発が注目されてきており、CPL発光を発現する発光性化合物の探索が当面の当該分野における主たる研究課題であるが、その微細制御はさらにその先の課題である。

我々は、すでに本領域研究において長鎖アルキル基を有する *trans*-ビス (サリチルアルジミナト) ニッケル (II) 錯体 が、キラルドーパントを用いたキラルネマチック液晶中で超分子キラリティによる強い CD 活性を発現すること¹⁾、また、気水界面において *trans*-ビス (イミノメチルピラゾール) 白金錯体が2次元的会合を起こして特異な集合誘起発光強化現象を起こすことを明らかにしてきた²⁾。この背景の中、我々は、有賀克彦教授の研究グループと連携し、*trans*-ビス (サリチルアルジミナト) 白金 (II) 錯体 **1** が、水と *o*-ジクロロベンゼンにおける渦流を発生させた2層系における気水界面において、得られた集合体の超分子キラリティとそれに基づく CD 活性が自在に制御できることを明らかにし、次いで、米国サンノゼ州立大 Muller 教授との共同研究でこの際発生する CPL の左右偏光性と強度が、渦流の向きと強度で自在制御できることを見出した。

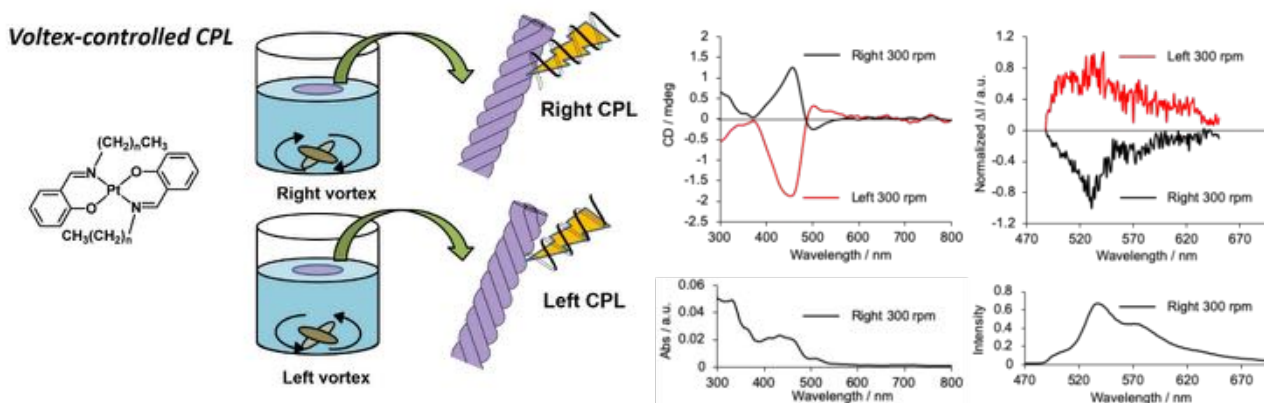


図 錯体 **1** 集合体の気水界面上でのキロプティカル特性の渦流制御

【引用文献】

- 1) Helicity Control of Supramolecular Gel Fibers Consisting of an Achiral Ni^{II} Complex in a Chiral Nematic Solvent, T. Maeda, Y. Kuwajima, T. Akita, Y. Iwai, N. Komiya, Y. Uchida, T. Naota, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 12546 (Cover picture).
- 2) Emission Control by Molecular Manipulation of Double-Paddled Binuclear Pt^{II} Complexes at the Air-Water Interface, J. Adachi, T. Mori, R. Inoue, M. Naito, N. H.-T. Le, S. Kawamorita, J. P. Hill, T. Naota, K. Ariga, *Asian. J. Chem.* **2020**, *15*, 406. (班間共同研究)



❖ 成果紹介

非対称電子・プロトン移動の制御と異方性集積機能

二瓶 雅之

筑波大学数理物質系・教授

A04 計画研究者



等価なレドックスサイト間の電子移動と異なり、ヘテロな環境をもつレドックスサイト間の電子移動は比較的大きなエントロピー変化を示すとともに、レドックスサイトの特徴を反映した物性変化を伴う。本研究では、ヘテロメタル金属イオンをシアン化物イオンで非対称架橋したユニットに着目し、ユニット内の指向性電子移動の精密制御、およびそれらの異方性集積化の確立、さらにはその集積系における新たな機能の探索を行った。

指向性電子移動の制御については、ユニットの酸化還元電位を考慮した非対称二極小ポテンシャルの設計指針を確立した。その結果、我々が合成した一連の錯体のみならず、様々な幾何構造と核数をもつシアン化物イオン架橋鉄-コバルト多核錯体に共通のプロットが見出され、論理的に指向性電子移動を制御可能なことを見出した (Nihei *et al.*, *Inorg. Chem.*, **2019**, *58*, 11912–11919 (Forum article, Supplementary Cover), *Chem. Lett.* **2020**, *49*, 1206–1215 (Highlight Review, Inside Cover))。また、鉄・コバルト環状四核錯体が示す分子内非対称電子移動に伴う末端シアノ基の pK_a 変化について検討した結果、分子内電子移動に伴い pK_a が約 1 変化することを見出した。すなわち、非対称電子移動ポテンシャルを動的に変化させることでプロトン移動のポテンシャルも協奏的に変化可能であることを明らかにした (Nihei *et al.*, *Chem. Eur. J.*, **2019**, *25*, 7449–7452 (Cover feature))。さらに、各種水素結合ドナーとの低次元水素結合集積体の構築を行った結果、屈曲型水素結合ドナーを用いることでらせん型水素結合集積体を結晶として得られることを見出すとともに、両親媒性アニオン共存下では、指向性電子移動をトリガーとした溶液中における可逆な集積挙動を示すことも見出した (投稿準備中)。一方、新たな異方性集積機能の開発についても研究を進め、球対称の金属酸化物粒子を異方性有機ナノケージ分子で包接した新たなナノビルディングユニットを得ることに成功した (Nihei *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, *140*, 17753–17755.)。

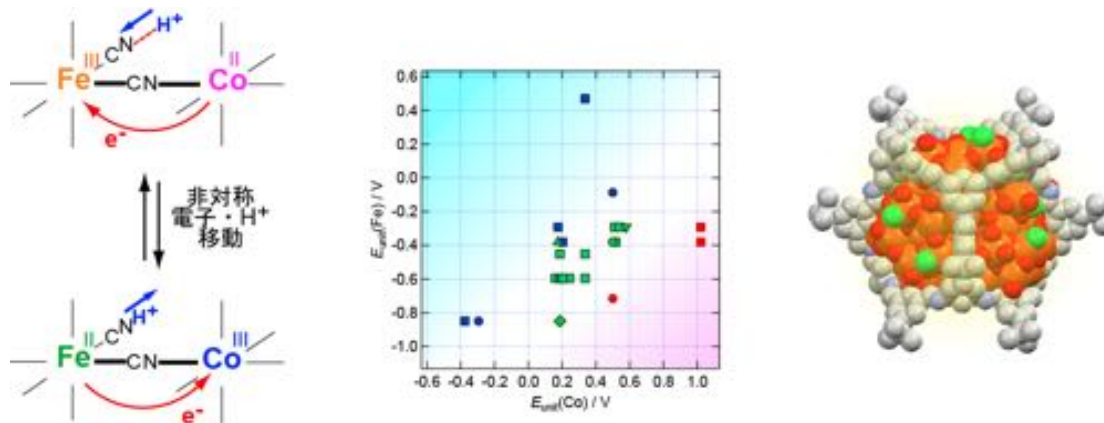


図 非対称電子・プロトン移動 (左)、分子内電子移動の相関プロット (中)、異方性ナノ粒子 (右)



◆トピックス

・研究業績

論文誌表紙掲載等

- 1) 唯 美津木 氏 (名古屋大学物質科学国際研究センター・教授、A01 計画研究者)らの論文 (*Dalton Trans.* **2019**, 48, 7130) が、Inside Front Cover に選ばれました。(図 1)
- 2) 根岸 雄一 氏 (東京理科大学理学部・教授、A01 公募研究者) らの論文 (*J. Phys. Chem. C* **2020**, 124, 22304) が、Cover Image に選ばれました。(図 2)
- 3) 有賀 克彦氏 (物質・材料研究機構・主任研究員、A03 計画研究者) らの論文 (*Adv. Mater.* **2020**, 32, 1905657) が、Inside Back Cover に選ばれました。(図 3)
- 4) 塩谷 光彦 氏 (東京大学大学院理学系研究科・教授、領域代表、A01 代表) らの論文 (*Dalton Trans.* **2020**, 49, 13948) が、Back Cover に選ばれました。(図 4)
- 5) 二瓶 雅之 氏 (筑波大学数理物質系・教授、A04 計画研究者) らの論文 (*Chem. Lett.* **2020**, 49, 1206) が、Inside Cover に選ばれました。(図 5)



図 1

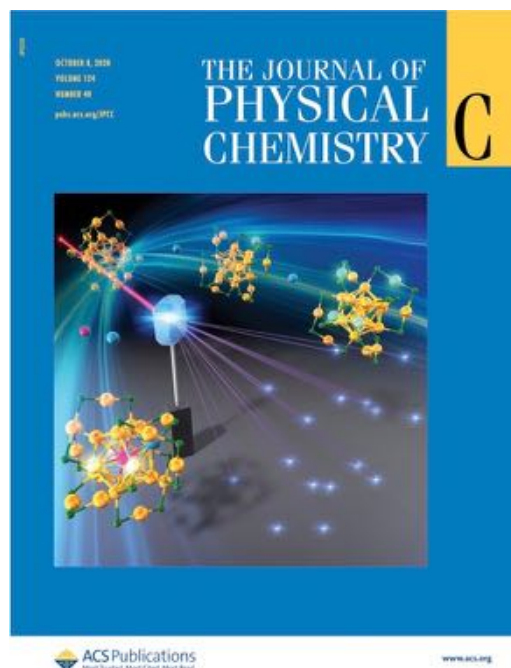


図 2

