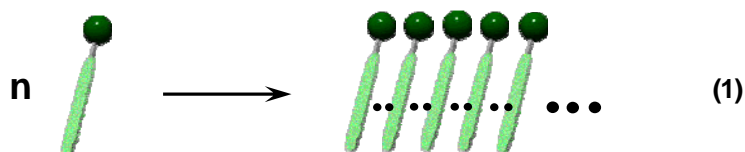


ディビジョン番号	5
ディビジョン名	錯体化学・有機金属化学

大項目	2. 有機金属化学
中項目	2-3. 有機遷移金属化合物
小項目	2-3-8. 有機金属錯体の分子集合とその機能

概要（200字以内）

金属集積制御は電子移動、エネルギー移動を伴う多様な物性制御の要として、多様な視点から研究が行われている。有機金属化学の分野においては、従来の収束型柔軟多座配位子の発想を転換し、開放系剛直構造を有する配位子によって誘起される自己組織化による多様な金属集積型錯体の合成と機能創出研究が主として行われてきたが、最近もうひとつの潮流として、水素結合や π スタッキング等の有機分子種の有する多様な非共有結合性相互作用を駆動力とした小分子の分子集合を基盤に金属配列制御と機能化を指向する研究が始まっている（式1）。この分野は、まさしく黎明期であり、現時点では有機金属分子の集合様式と金属集積制御の関連を模索する段階であるが、すでに発色制御を中心にした機能化も進められつつあり、新たな機能発現の重要プラットフォームとして期待されている。



現状と最前線

低分子量の有機化合物は、その分子デザインにより、水素結合や、補助要因として長いアルキル鎖やステロイド平面による van der Waals 力、ヘテロ環、芳香環等の π スタッキングなどにより分子間の連続的会合を起こすことで集合を誘起し、ゲルやミセル等を生成することが古くから知られているが、この延長線上で脂肪酸、ポルフィリン等の金属塩が分子集合を起こしてゲル化を形成することが示されて以来、有機金属分子の分子集合に関する基礎研究が活性化しており、最近有機金属分子の集合に固有の機能が示されつつある。¹⁾

金属により誘起される分子集合の自在制御法

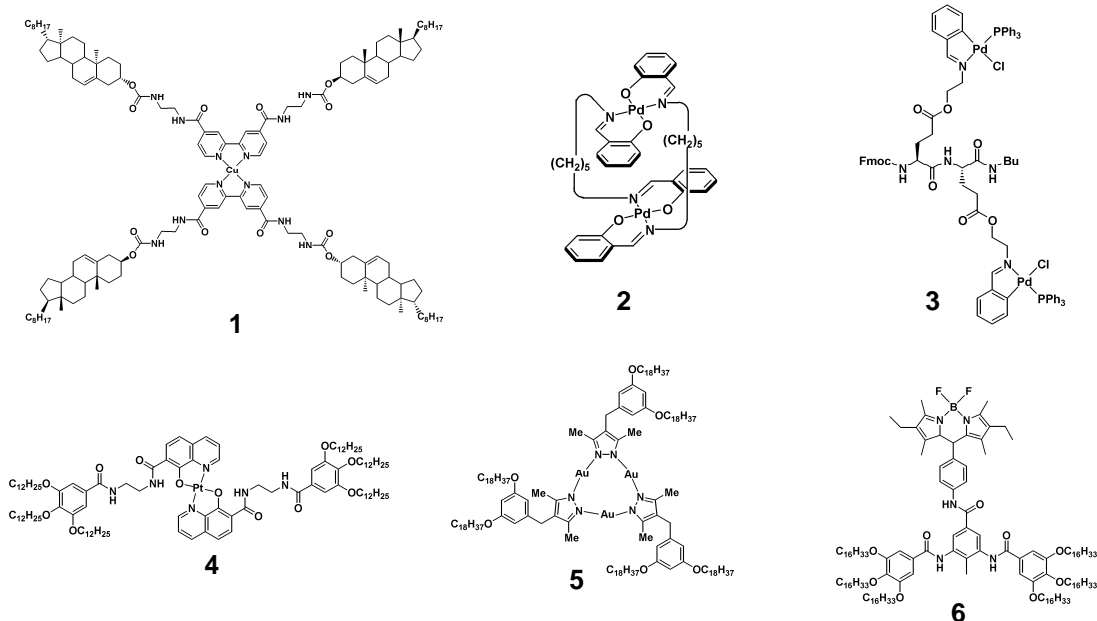
有機金属分子の分子集合では、金属原子の持つ多様性の故に有機分子では不可能なさまざまな分子集合における制御が潜在的に可能である。新海らは、ステロイド部位を有するビピリジル銅 (I) **1** が、有機溶媒の溶液中で自発的分子集合を起こしてゲル化するが、酸化剤 NOBF_4 を添加して中心金属を銅(II)に変換することで、自発集合を解除し溶液に戻る新形式の化学刺激応答性ゾルゲル転移現象を見出している。これは酸化還元能を有する中心金属の集積化とその解除制御の成功例として注目に値する。

洗濯ばさみ形状を有する環状2核パラジウム錯体 **2** やパラジウム含有ジペプチド **3** の有機溶媒の安定溶液は、低強度の超音波を3秒から1分以内照射することでその直後に完全にゲル化する。この新現象は、前者がPdとイミノフェノキシ配位子の柔軟性に起因する分子内-

分子間 π スタッキングのスイッチング、後者がPd-Cl とペプチド骨格の特定窒素原子上の水素原子の解離と会合ドメイン生成を、それぞれ超音波照射による短時間局所的エネルギー注入で行うものでありその作用機構は異なるが、いずれも金属の特性を活かした金属集積の瞬時生成法として今後の発展が待たれる。

集合に基づく機能化研究

有機金属分子の集合による機能発現を目指す研究は、揺籃期と位置づけられる状態であるが、すでいくつかの注目すべき成果が生まれつつある。8-キノリノラト白金錯体 **4**、ピラゾラト金錯体 **5**、およびジピロールホウ素錯体 **6** において分子集合の生起と開裂による色調変化を伴う発光特性の変化が報告されている。また、長鎖アルキル基を有する金属錯体による液晶研究、さまざまな金属錯体を HOPG や Au(111) などの結晶性表面へ規則的配列させる試み等も活性化しており、今後の進展により光学特性、導電性、磁性などさまざまな分野での特異的現象の発見に期待が持たれている。



参考文献：(1) F. Fages, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1680.

将来予測と方向性

- ・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題

有機金属分子の構造と分子集合の様態および集合における応答性との相関が相当程度明らかにされ、細分化がなされるまでに理解が進む。また触媒能、電気伝導性、発光特性、磁性等の基本物性が提示される。

- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題

NMRによる一次会合情報、顕微鏡によるバルク表面情報間のギャップを埋める測定技術の開拓により分子集合においてさらに高次の分子積層情報が取得できる。これにより液相ベースでの小分子集合型金属集積法とそれに基づく機能発現研究が結晶精密制御に基づく研究と同一レベルで発展する。

キーワード

ゲル、導電性、磁性、光学特性、刺激応答性分子集合

(執筆者： 直田 健)