



張 浩徹

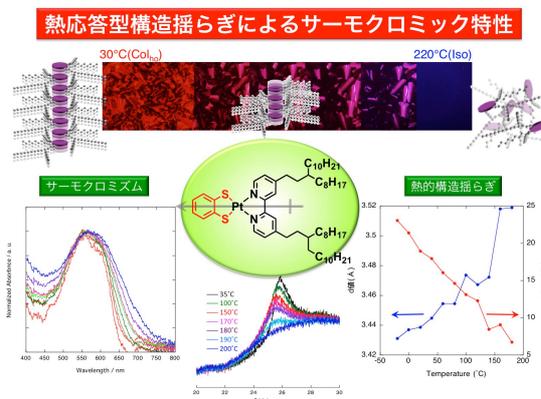
(北海道大学大学院理学研究院化学部門)

「ノンイノセント型分子の外場応答性に基づく化学機能の創出」

カテコラートやフェニレンジアミン錯体等の「ノンイノセント型分子」は、金属の d 軌道及び配位子の π 軌道準位が拮抗する結果、金属及び配位上での電子/プロトン移動を示すと共に、分子内の電荷分布を一義的に決定できないノンイノセント性を発現する。本研究では北海道支部に所属した 2008 年から特に「ノンイノセント分子の外場応答性」を軸とした新規化学機能の創出を展開してきた。

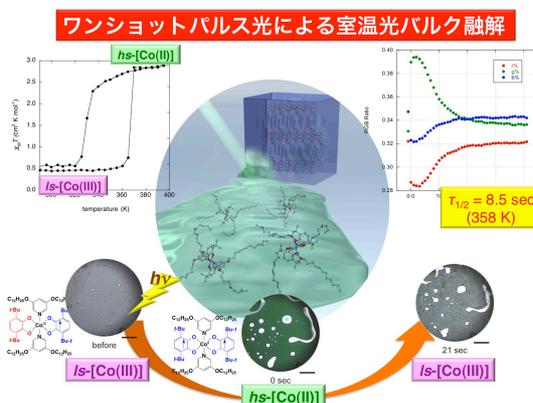
1. 熱応答型構造揺らぎに基づいたサーモクロミック特性¹

本研究では、右図に示す Pt とノンイノセント配位子を含む分子において、発色サイトである中心のメソゲン部位が双極子間相互作用により集積化したカラムナール液晶を得た。興味深いことに、これらの液晶は加熱により発色団の積層構造に熱的構造揺らぎが生じ、それと同期して可視光域の HOMO-LUMO 間遷移がレッドシフトするサーモクロミズムが発現することを見出した。この液晶群は電気化学的なレドックス応答をも示すこれまでにない「多重外場応答型液晶」である。



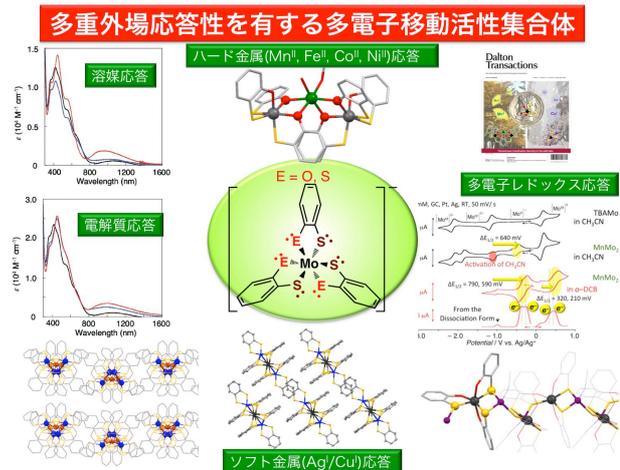
2. ワンショットパルスレーザー光による分子性結晶の光バルク融解²

右図に示すノンイノセント配位子と長鎖を含む Co 錯体は、熱的な分子内電子移動により原子価互変異性(VT)を示す。^{2a} 室温において紫色 *ls*-[Co(III)]⁺ 結晶に LMCT 吸収を励起する 532 nm レーザー光(パルス幅 6 ns, 531 mJ/cm²·pulse⁻¹)の one-shot 照射により、結晶が光により巨視的レベルで融解し、*hs*-[Co(II)]⁺液体を生成することを見いだした。^{2b} 本研究成果は、光による VT と、それに伴う結晶相の不安定化により引き起こされる「世界初の光による分子性結晶の融解現象」であり、今後、光メモリや光分子操作技術の可能性を拓くと期待される。



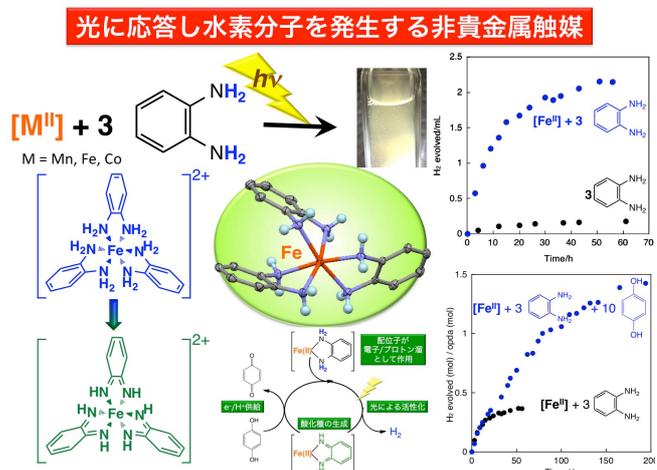
3. 多重外場応答機能を有する多電子移動活性錯体配位子集合体の構築³

右図に示すレドックス活性オクタヘドロンは錯体配位子働き、配位元素に依存した選択的異種金属補足を発現すると共に、^{3a} 集積化により単核錯体では発現しない多電子移動活性性能を発現することを見出した(Dalton Transactions 誌 Front Cover に採用)。^{3b} 興味深いことに、この集合体の多電子移動特性は、溶媒の極性及び共存電解質に応じ多様に変調しうる、「多重外場応答性の多電子移動活性集合体」であることを明らかにした。



4. 光に応答し水素を発生する新規非貴金属錯体触媒の創製⁴

本研究では、右図に示す *o*-phenylene diamine (opda) を含む錯体群が紫外光照射により水素を触媒的に発生することを見いだした。この錯体においては opda にプロトン及び電子がプールされ、光をトリガーとして水素が発生することを確認した。また二電子二プロトン供与試薬であるハイドロキノン存在下では触媒反応が進行することも見出し、「**3d** 金属により活性化された有機部位でプロトン/電子をプールし、光で水素を発生する新しいタイプの非貴金属触媒」と考えられる。



本研究は、加藤昌子教授(北大院理)と共に、加藤研所属の学生及び研究員の努力により得られた成果です。また研究の一部は、北川進教授(京大院工)及び桐谷乃輔博士(現 UC Barclay)を初めとする北川研所属の学生及び大越慎一教授(東大院理)及び所裕子博士のご協力の下行われた研究です。共同研究者の皆様方に深く感謝申し上げます。今後は本奨励賞を励みに、より一層努力し良い研究成果を挙げられるよう邁進していく所存です。

1. a) *Inorg. Chem.*, **2011**, 50, 4279. b) *Inorg. Chem.*, **2012**, in revision.
2. a) *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2013**, in press (Invited Microreview). b) **2012**, to be submitted. c) *Chem. Commun.*, **2010**, 46, 3729. d) *Chem. Commun.*, **2009**, 4085. e) *Chem. Mat.*, **2009**, 21, 1980. f) *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 5515.
3. a) *Inorg. Chem.*, **2011**, 50, 2859. b) *Dalton. Trans.*, **2012**, 41, 8303 (Front Cover).
4. **2012**, to be submitted.