



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. 6 August, 2017

Contents:

・ 研究紹介

- A01 計画研究者 江原正博 (自然科学研究機構 計算科学研究センター)
- A02 計画研究者 彌田智一 (同志社大学ハリス理化学研究所)
- A03 計画研究者 有賀克彦 (物質・材料研究機構 WPI-MANA & 東大新領域)
- A04 計画研究者 所 裕子 (筑波大学数理物質系)

・ トピックス

- 1) 日中合同若手学際シンポジウム 開催報告
- 2) 融合基礎・実習コース「理論・計算科学と錯体化学の接点」 開催案内
- 3) 分子システム科学センター(CMS)国際シンポジウム 開催案内
- 4) 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：「配位アシンメトリー」
(平成 28-32 年度) 領域番号 2802



◆ 研究紹介

非対称金属配位場を有する超分子系の構造・物性・反応に関する理論研究

江原 正博

自然科学研究機構 計算科学研究センター・教授

A01 計画研究者



分子系の「配位アシンメトリー」で中心的な研究対象となる金属錯体や金属微粒子は、複雑な構造や電子状態を持つことから、理論・計算化学にとって挑戦的な研究課題である。筆者らは、これまでに大規模複雑系の電子相関を精密に記述する SAC-CI 理論を基盤として基礎理論の開発を行い、光機能分子、分子分光、光触媒などに関連した研究課題に取り組んできた。また、複雑・複合系である不均一系触媒の電子構造および触媒作用に関する研究を実施してきている。例えば、水の酸化反応が進行する Ru 錯体の研究では、pH に依存する吸収スペクトルや Ru=C 結合がプロトン付加によって誘起されるメカニズムなどを理論的に明らかにした(図1)。^{1,2} また、凝縮相金・パラジウム合金クラスター触媒³⁻⁵ が穏やかな条件で C-Cl 結合を活性化するメカニズム⁴ や、保護マトリックスによる合金クラスターの安定化および界面ダイナミクス、⁶ アルミナ担持銀クラスター触媒の水素活性化のメカニズム⁷ について研究を行ってきた(図2)。これらの研究では、実験と理論の協働によって研究を深めることができたと考えており、本研究領域においても実験との協力研究を期待している。

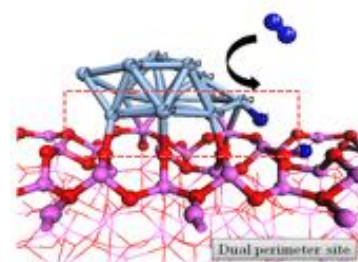
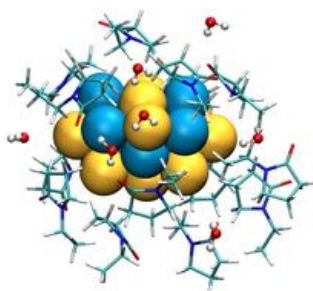
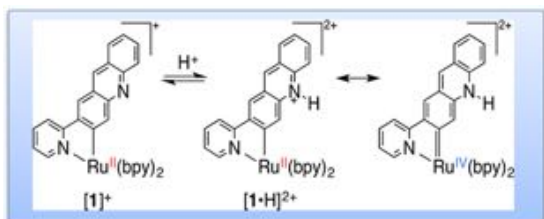


図 1. Ru 錯体の Ru=C 結合が誘起される機構 図 2. Au-Pd 合金クラスター触媒および Ag/Al₂O₃ 触媒

本研究課題では、複雑系の非対称性を記述するキラル基礎理論を開発し、理論・計算化学に基づいて「配位アシンメトリー化学」に関する基礎研究を実施する計画である。具体的には、実験と連携して、(1) 複雑系基礎理論に基づくキラリティ増幅機構や非対称因子の理論解析、(2) 金属反応中心をもつ構造体の触媒反応や超分子系の構造と光物性、(3) 自己組織化系の集積ダイナミクスとキラル光物性、(4) 金属ナノクラスターの構造と電子状態および触媒活性、(5) 有機金属構造体における非対称分子認識などに関して理論研究を推進したいと考えている。これらの基礎研究を通じて、複雑系の非対称性に関する理論研究の基盤技術を確立し、配位アシンメトリー化学に関わる様々な化学事象の理論解析や分子設計を実施することを目的としている。

- 1) *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 8091. 2) *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 106. 3) *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 20250. 4) *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 22188. 5) *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 17454. 6) *Organometallics* **2016**, *35*, 1192. 7) *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 7796.



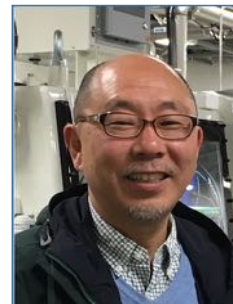
◆ 研究紹介

金属 μ Coil の 3次元配列と電磁波応答

彌田 智一

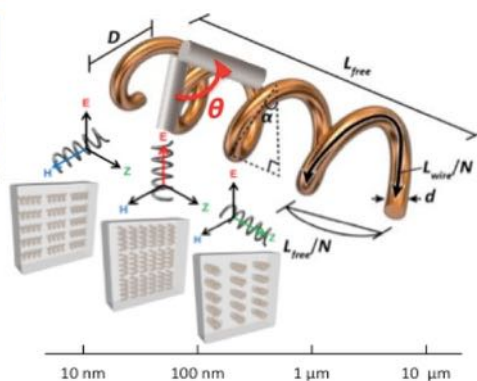
同志社大学ハリス理化学研究所

A02 計画研究者



異色のテーマと思う。どう逆立ちしても“分子”、“化学”からほど遠い「金属 μ Coil の量産プロセスと THz 帯電磁応答」を背景に、本研究領域へのアプローチである。分子スケールの何万倍も大きい金属コイルの形状が対象であるが、分子内の電子も携帯電話や IC カードのアンテナも Maxwell 方程式にしたがって電磁応答する。THz 領域の分子分光学は発展途上ながら、分子集団の低波数振動モードが現れ、表面局在プラズモンを介すれば、分子科学とほどよく近い。

光や電波と金属の相性は良い。金属光沢を説明するプラズマ振動や金属ナノ構造の表面局在プラズモンなどナノ・マイクロスケールの光学物性が古くから知られ、最近では、金属ナノホールの異常透過、磁場応答帯域の透磁率制御、金属微小構造の分散体の有効媒質など「メタマテリアル」、「プラズモニクス」、「金属ナノフォトニクス」の分野が驚異的に進展している。また、古くから無線通信の要は、アルミや銅などで作製されるアンテナであ



る。高周波化に向かうワイヤレス技術は、小型アンテナの形状と実装の設計、さらに指向制御できるフェーズドアレイアンテナや数 km に及ぶ有効口径のアロマ天文台のように、相互干渉をアクティブ制御させた送受信の高度化が行われている。

らせん藻類由来の一方巻き金属 μ Coil は、バイオテンプレート技術のデモ以上に興味深い現象を示す。 μ Coil 一本を“一分子”と見なした THz 領域のモル吸光係数 ϵ は $10^{12} \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 、等方分散系の円二色性 g 値 ($= \Delta \epsilon / \epsilon$) は 10^{-1} に達する。分子に比べて、それぞれ 7 桁以上、2 桁以上大きい。分子旋光性が一電子近似の遷移双極子モーメント間の相互作用に基づくのに対して、金属 μ Coil の“光学活性”は夥しい数の自由電子の分極が主役である。放送衛星からは日本向けに右円偏波、韓国向けに左円偏波である。極微の差分を議論する分子旋光性に対して、アンテナ工学の偏波利得比は十分に大きい。

金属 μ Coil 分散シートの高効率電磁波吸収は、Rayleigh 散乱のように、同じ周波数の THz 波を再放射する“散乱”が繰り返され、 μ coil 間の相対配置や放射モードの分配など複雑な素過程を含む。現在、 μ Coil の配向と配置の制御に取り組んでいる。分子の何万倍も大きい金属 μ Coil をアシンメトリー要素として、少し分子科学の外野から眺めるとキラル機能が見えてくる気がする。

1) *Adv. Mater.*, **23**, 5509–5513 (2011). 2) *Sci. Rep.*, **4**, 4919 (2014). 3) *Electrochemistry*, **41**(9), 715–720 (2016). 4) *化学工学*, **80**(5), 278–281 (2016).



◆ 研究紹介

アシンメトリー場である界面で考え直す超分子化学・配位化学

有賀克彦

物質・材料研究機構 WPI-MANA & 東大新領域

A03 計画研究者



界面は、アシンメトリー場である。(i) 界面を挟んで誘電率が大きく非対称になっている、(ii) 広がり方向はマクロスコピックな大きさであるが厚さ方向なナノレベルである。

機能性有機分子研究においては、有機分子の構造を設計・合成し、その機能を様々なスペクトルや結晶構造解析などによって検討する。基本的に、この分子はこういう構造だからこの機能というように分子主体の考え方である。実は、まわりの媒体の影響の方が分子構造そのものよりも大きい。例えば、グアニジニウムとリン酸の間の結合定数は、バルク水中の値に比べて、ミセル表面などのメソスコピック界面で百倍から一万倍、気-水界面などのマクロ界面では百万倍から一千万倍にもなる。分子構造をいじってせいぜい数十倍の結合定数を稼ぐのが馬鹿らしくなる。超分子化学は周囲の環境も含めて意味のある学問である。分子構造だけで考えているのは誤りである。界面のアシンメトリー場で考えなさなければならない。

ホスト-ゲスト複合体をどうやって検討するか？結晶の最安定構造を調べる、あるいは溶液中の平均化された像を見るのが普通である。アシンメトリーな場である界面では、マクロスコピックな非常に弱い力を横方から加えつつ、その中にある分子のコンフォメーションを操作できる。界面科学的な手法で分子のコンフォメーションを徐々に変えてやると、不斉認識において D/L 選択性がある力学的条件で反転したり、通常は困難なチミンとウラシル識別が70倍もの結合定数の差でなされるような最適条件が見つけれられる。有機分子の中間的安定状態な構造の中に宝の山が隠されている。さらにこの方法では、分子マシンを手の動きのようなマクロな力で操ることもできる。分子のコンフォメーションを柔らかく変えるのにそう大きな力は要らない。界面に分子を並べてその膜を力学的に押すくらいのものでよいと、計算上証明された。例えば、図のような分子ペンチを駆動するのに必要な力やエネルギーは極めて小さい。その微細コントロールが界面では可能になる。

超分子相互作用に場の効果を考える、有機分子の構造を繊細にコントロールする、このようなことを考慮しないと、電子状態が鋭敏に変化し柔らかく動きうる有機分子の真の特性を引き出すことはできない。おそらく、最も有用な展開が得られるのは、分子やイオンの相互作用方向が厳密に規定される配位化学である。配位化学に、界面のアシンメトリー要素を加味したら、全く新しい科学が展開できるに違いない。超分子化学・配位化学と界面科学の融合は、柔らかい有機分子に眠る機能を引き出すことになる。

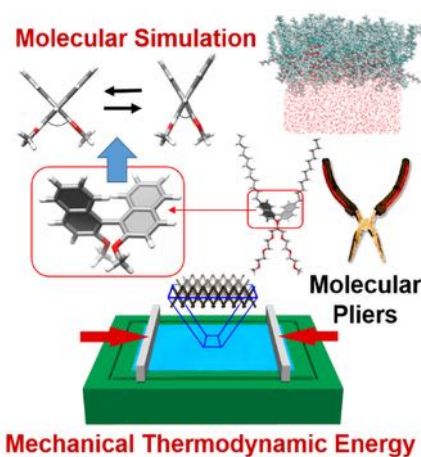


図 界面における分子ペンチ駆動



◆ 研究紹介

アシンメトリック配位磁性化合物の創出

所 裕子

筑波大学数理物質系・准教授

A04 計画研究者

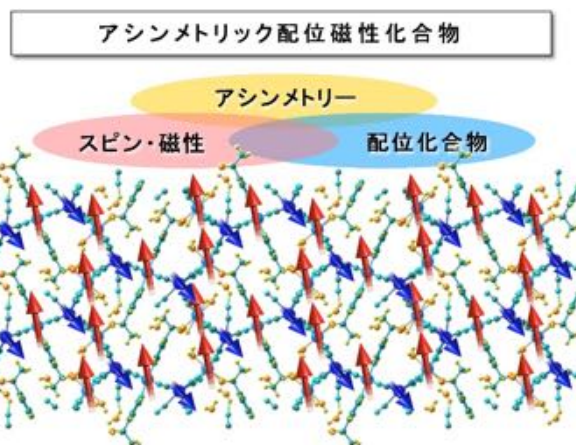


分子磁性材料である集積型磁性金属錯体は、磁性金属イオンや有機配位子を適切に選択することにより目的に沿った物質設計が可能という特徴をもち、種々の先端的機能性をデモンストレーションすることができる有力な物質群として注目されている。このような観点から、例えば、零次元や一次元などの低次元磁性錯体は理論物理とのコラボレーションを通じて固体磁性学に多大な貢献をしてきた。また、光や圧力、電場などの外部刺激でスイッチング特性を示す刺激

応答型磁性金属錯体は、世の中への新規磁気物性の提供という観点から、固体物性や物理化学などの基礎学術分野に限らず、応用分野にも大きなインパクトを与えてきた。集積型シアノ金属錯体系はその中でも中心的な役割を果たしており、これまでに、磁性と双安定性の相関効果に着目し、種々の新規磁気物性現象を見出してきた¹⁻⁵⁾。本研究では、集積型金属錯体系に非対称性を取り込み磁性との相関に着目することにより、アシンメトリック配位磁性化合物の開発を行うことを目的としている。

温度や光などの外部刺激を与えることによりスピン転移を示す鉄ニオブシアノ配位型フレームワーク錯体は、骨格にキラリティを有するスピנקロスオーバー錯体である。この鉄ニオブシアノ配位型フレームワーク錯体は、室温ではFe(II)(ハイスピン)の状態であるが、温度を下げるとスピנקロスオーバー転移を示し、低温ではFe(II)(ロースピン)の状態となる⁵⁾。前者の状態をハイスピン相、後者の状態をロースピン相と呼ぶ。これまでに、鉄ニオブシアノ配位型フレームワーク錯体の単結晶およびマイクロサイズの微結晶において、室温から冷却すると112 Kでハイスピン相からロースピン相への急激な転移が、昇温すると124 Kでロースピン相からハイスピン相への急激な転移が報告されている⁵⁾。今回、種々の合成条件を検討し、粒子サイズが十ナノメートル程度からなる鉄ニオブシアノ配位型フレームワーク錯体を新しく合成し、スピン転移挙動を調べたところ、室温でハイスピン相を示していたが、温度を下げると180 Kから80 Kという広い温度領域にかけて徐々にハイスピン相からロースピン相へ変化するという、単結晶やマイクロサイズの微結晶とは異なる振る舞いが観測された。現在、この現象はスピン転移現象において作用する熱力学的パラメーターが、ナノ微粒子化により変化したためと推察している。今後は詳細な解析を行い、粒子サイズがどのような熱力学的パラメーターに影響を及ぼしたのか調べ、知見を得ていく予定である。

1) *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 1749. 2) *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2015**, *88*, 227. 3) *Nature Chemistry* **2011**, *3*, 564. 4) *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 1324. 5) *Nature Photonics* **2014**, *8*, 65.



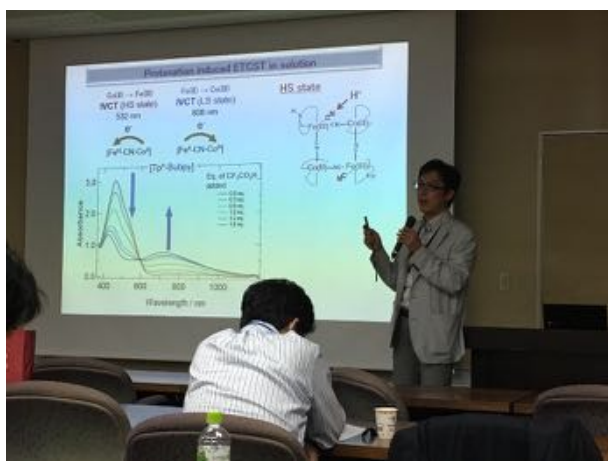


◆トピックス

・アジア連携分子研研究会「日中合同若手学際シンポジウム ～配位化学を基盤とした次世代複合材料」(Japan-China Joint Interdisciplinary Symposium on Coordination-based Hybrid Materials) 開催報告

6月23～25日に「Japan-China Interdisciplinary Symposium on Coordination-based Hybrid Materials」と題したシンポジウムが分子研、東工大科学技術創成研究院、配位アシンメトリーの共催により岡崎カンファレンスセンターにて開催された。本シンポジウムは日中の錯体化学をベースとした若手研究者の交流の場として、第1回を南京(2011)、第2回は岡崎(2013)、第3回は北京(2015)で行われ、今回は第4回目のシンポジウムの開催となる。今回のシンポジウムでは、本新学術領域に所属する9名もの若手研究者も出席をしており、配位化合物を基盤とした新しいナノ材料構築を目指した非常にレベルの高い研究成果が発表されていた。初日から中国サイドと共同研究や国際ネットワークの構築を念頭に置いた活発な議論が交わされ、休憩時間においても話し合いが続いている姿も数多く見受けられた。本シンポではオブザーバーとして領域代表の塩谷先生も出席をされており、日中の若手研究者の交流を促す場の設定や、研究促進に関する有益なコメントを残され、新学術領域「配位アシンメトリー」の国際的な認知度の向上に努められた。参加者による情報交換とネットワーキングは最終日まで活発に続けられ、今後の日中若手研究者の益々の発展を予期させるものであった。次回の本シンポジウムは福州で2019年に開催されることも決定し、盛会のうちに閉会された。

日本人参加者の半数以上が本領域に関わる研究者であり、中国若手研究者との共同研究に向けた情報交換やネットワークづくりが効果的に行われていた。



(左：シンポジウム中の発表、右：出席者の集合写真)

文責 植村卓史 (A03 代表)



・新学術領域研究「配位アシンメトリー」融合基礎・実習コース「理論・計算化学と錯体化学の接点」 開催案内

新学術領域研究「配位アシンメトリー」では、融合基礎・実習コースの一つとして「理論・計算化学と錯体化学の接点」を下記の要領で開催します。本領域では、金属錯体や集積型錯体、配位空間などの構造や電子状態の非対称性に関する研究が進められますが、理論・計算化学はその解析や設計に有用と考えられます。そこで本融合基礎・実習コースでは、本領域研究の研究課題に関連した内容について、主に電子状態理論の基礎から応用まで分かりやすく解説して頂きます。

理論・計算化学を研究に活用したい学部学生や大学院学生、若手研究者の方々などのご参加をお待ちしております。

【会期】2017年10月27日（金）13:30-17:40

【会場】岡崎コンファレンスセンター2階小会議室

(<http://www.orion.ac.jp/occ>)

【主催】分子科学研究所、新学術領域研究「配位アシンメトリー」

【参加費】無料

【プログラム】

13:30 はじめに

13:40 - 14:50 今村 穰 先生（首都大学東京）

「密度汎関数理論の基礎概念と使い方」

14:50 - 16:00 福田良一 先生（京都大学）

「円二色性分光の理論とスペクトルの帰属、電子状態と分子構造の非対称性」

16:00 - 16:20 休憩

16:20 - 17:30 土方 優 先生（名古屋大学）

「理論・計算化学の機能性配位高分子への応用」

17:30 おわりに

参加をご希望の方は、下記のサイトから10月16日（月）までにお申し込みください。定員になり次第、締め切りとさせていただきます。

【参加申し込み URL】https://registration.ims.ac.jp/coordination_asymmetry/

【世話人】江原正博（分子科学研究所）

【問合せ先】自然科学研究機構 計算科学研究センター 川口 律子

TEL: 0564-55-7273

E-mail: kawaguti(at)ims.ac.jp



・分子システム科学センター(CMS)国際シンポジウム 開催案内

本領域が共催する分子システム科学センター(CMS)国際シンポジウムが以下の通り開催されます。皆様におかれましては、奮ってご参加下さいますようお願い申し上げます。

【会期】 2017年12月5日(火) - 6日(水)

【会場】 九州大学 西新プラザ

【主催】 九州大学分子システム科学センター(CMS)

【共催】 新学術領域研究「配位アシンメトリー」、日本学術振興会 学術システム研究センター

【懇親会】 12月5日(火) 開催予定

【URL】 <http://www.chem.kyushu-u.ac.jp/~cms/> ・ <http://www.chem.kyushu-u.ac.jp/~cms/?q=blog/1>

【参加登録費】 無料 (懇親会参加費は有料)

【招待講演者】

Prof. Kasper Moth-Poulsen (Chalmers University of Technology)

Prof. Jianzhang Zhao (Dalian University of Technology)

Prof. Ken Hanson (Florida State University)

Prof. Ming Lee Tang (University of California)

Prof. Stanislav Balouchev (Max-Planck-Institute for Polymer Research)

Prof. Angelo Monguzzi (Università degli Studi Milano-Bicocca)

Prof. David Díaz Díaz (Universität Regensburg)

Prof. Pengfei Duan (Chinese Academy of Sciences)

Prof. Mitsuhiko Shionoya (University of Tokyo)

Prof. Toshiharu Teranishi (Kyoto University)

【連絡・問合せ先】 九州大学大学院工学研究院・九州大学分子システム科学センター 君塚信夫

E-mail: n-kimi@mail.cstm.kyushu-u.ac.jp

※当学術領域からのご参加(発表)を歓迎致します。詳細については追ってアナウンス致します。



・研究業績

論文誌表紙掲載等

- 1) 植村 卓史 氏 (京都大学大学院工学研究科・准教授、A03 代表)らの論文(*Chem. Soc. Rev.* **2017**, 46, 3108)が、Front Cover picture に選ばれました。(図 1)
- 2) 有賀 克彦 氏 (物質・材料研究機構国際ナノアーキテクトニクス研究拠点・主任研究者、A03 計画研究者)らの論文(*Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2017**, 90, 627)が、中表紙に選ばれました。(図 2)
- 3) 有賀 克彦 氏 (物質・材料研究機構国際ナノアーキテクトニクス研究拠点・主任研究者、A03 計画研究者)らの論文(*Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2017**, 90, 678)が、Selected Paper に選ばれました。
- 4) 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.* **2017**, 46, 3125)が、中表紙に選ばれました。(図 3)
- 5) 滝澤 忍 氏 (大阪大学産業科学研究所・准教授、A03 公募研究者)らの論文(*Chem. Commun.* **2017**, 53, 7724)が、Cover Picture に選ばれました。(図 4)
- 6) 君塚 信夫 氏 (九州大学大学院工学府・教授、A02 代表)らの論文(*Langmuir* **2016**, 32, 12304)が、Invited Feature Article として掲載されました。
- 7) 大場 正昭 氏 (九州大学大学院理学研究院・教授、A03 計画研究者)らの論文(*Dalton Trans.* **2017**, 46, 7141)が、Backcover Picture に選ばれました。(図 5)
- 8) 大場 正昭 氏 (九州大学大学院理学研究院・教授、A03 計画研究者)らの論文(*J. Mater. Chem. C* **2017**, 5, 3706)が、Hot Paper に選ばれました。
- 9) 君塚 信夫 氏 (九州大学大学院工学府・教授、A02 代表)らの論文(*Chem. Commun.* **2017**, 53, 8261)が、Cover Picture に選ばれました。(図 6)



図 1

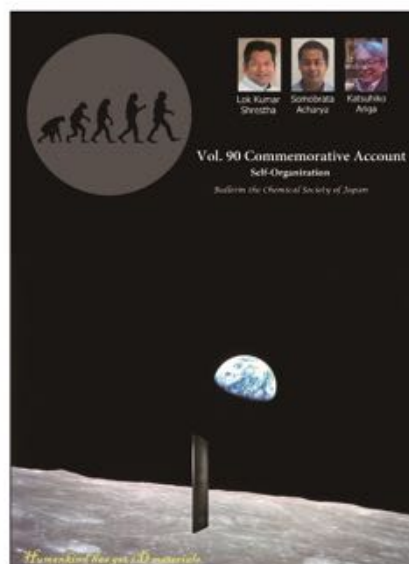


図 2



図 3



図 4

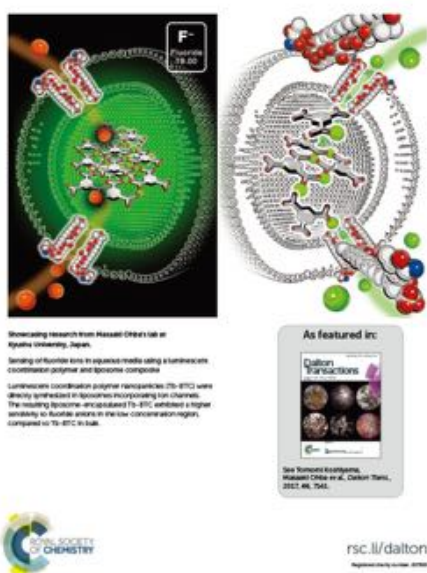


図 5

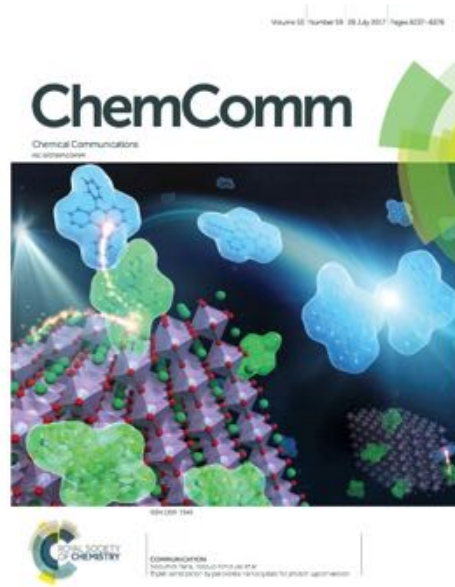


図 6

新聞掲載等

1) 根岸 雄一 氏 (東京理科大学理学部・教授、A01 公募研究者)らの研究に関する記事が、以下の新聞で報道されました。

日刊工業新聞 2017年4月3日朝刊 15面「CNTの光吸収帯利用-水分解反応で水素製造」

2) 小島 隆彦 氏 (筑波大学数理工学系・教授、A04 公募研究者)らの研究「微生物の酵素を模倣した新しい触媒系で人工光合成に成功」が、筑波大学から2017年5月19日にプレスリリースされました。



3) 植村 卓史 氏 (京都大学大学院工学研究科・准教授、A03 代表)らの研究に関する記事が、以下の新聞で報道されました。

電波新聞 2017年6月7日「グラフェンナノリボンの新規大量合成技術を提供」

4) 秋根 茂久 氏 (金沢大学物質化学系・教授、A01 計画研究者)らの研究に関する記事「」が、以下の新聞で報道されました。

・北國新聞 2017年7月13日朝刊36面「分子の「容器」開発 イオンの出入り自由に」

・北陸中日新聞 2017年7月14日朝刊15面「金属イオン出入りコントロール「ふた付き容器」開発」

5) 中村 貴志 氏 (筑波大学数理物質系・助教、A02 公募研究者)らの研究「多数の金属で分子を捕まえる大環状分子を開発」が、筑波大学から2017年7月25日にプレスリリースされました。

受賞

1) 宮島 大吾 氏 (理化学研究所・基礎科学特別研究員、A02 公募研究者)が、以下の賞を受賞しました。

・平成28年度高分子研究奨励賞(高分子学会)、2017年5月30日

2) 稲見 栄一 氏 (千葉大学大学院融合科学研究科・特任講師、A02 公募研究者)が、以下の賞を受賞しました。

・第36回表面科学学術講演会 講演奨励賞(若手研究者部門)(日本表面科学会)、2017年5月20日

3) 井本 裕顕 氏 (京都工芸繊維大学大学院工芸科学研究科・助教、A01 公募研究者)が、以下の賞を受賞しました。

・平成28年度高分子研究奨励賞(高分子学会)、2017年5月30日

4) 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)が、以下の賞を受賞しました。

・平成28年度花王科学賞(花王芸術・科学財団)、2017年6月16日

新学術領域「配位アシンメトリー」ニュースレター

第6号 平成29年8月7日発行

発行責任者：塩谷光彦 (東京大学大学院理学系研究科)

編集責任者：二瓶雅之 (筑波大学数理物質系)

<http://asymmetrical.jp/>