



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. 8 December, 2017

Contents:

・ 研究紹介

- A01 計画研究者 秋根 茂久 (金沢大学理工研究域物質化学系)
- A02 計画研究者 阿部 正明 (兵庫県立大学大学院物質理学研究科)
- A04 計画研究者 二瓶 雅之 (筑波大学数理物質系化学域)

・ トピックス

- 1) 第4回融合基礎・実習コースセミナー 開催案内
- 2) 第8回融合基礎・実習コースセミナー 開催報告
- 3) 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

開閉可能な「分子の容器」の開発とキラリティー制御への展開

秋根 茂久

金沢大学理工研究域物質化学系・教授

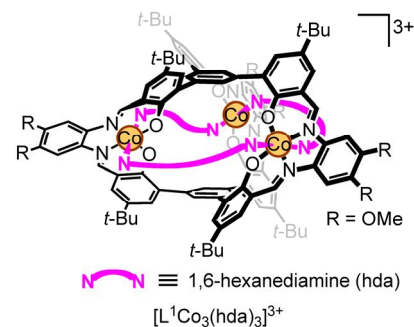
A01 計画研究者



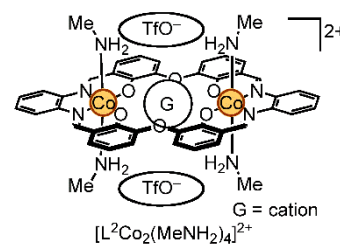
クラウンエーテル等の大環状分子は優れたホストであり、ゲストをその空孔内に速やかに取り込む。その一方で、三次元骨格をもつカゴ型ホスト分子の中には、取り込んだゲストの出入りができないものも知られている。この閉じ込め効果は、ホスト分子の開口部の大きさとゲストのサイズの相対的な関係によって決まっており、開口部より小さなゲストのみが空孔に自由に出入りできる。

この開口部にキャップに相当する機構を導入すれば、内容物を出し入れしたいときに出し入れでき、内部に保持したいときに保持できる、ナノサイズの世界の「キャップ付き分子の容器」となると考えられる。これを実現するために、開口部に架橋配位子を導入したカゴ型トリス saloph 錯体と開口部に対アニオンのキャップを導入した大環状ビス saloph 錯体を設計した。いずれも六配位のコバルト(III)イオンを saloph 四座キレート配位部位に有し、アキシャル位へのアミン類の配位を利用して空孔の開口部を閉じることができる。

カゴ型骨格の開口部に 1,6-ヘキサンジアミン(hda)を導入した三核錯体 $[L^1Co_3(hda)](OTf)_3$ は、 Cs^+ を選択的に捕捉した。その Cs^+ 取り込みは一般的なホスト・ゲスト錯体の生成と比べて極めて遅く、50時間以上を要した。この取り込みに要する時間は、対応する「開いた」カゴ型錯体 $[L^1Co_3(MeNH_2)_6](OTf)_3$ の少なくとも2000倍以上と見積もられ、架橋配位子 hda が効果的にカゴ型骨格へのゲストの出入りを抑制していることが示された¹⁾。



また、大環状錯体 $[L^2Co_2(MeNH_2)_4](OTf)_2$ は、その空孔内で各種カチオン(Na^+ , K^+ , Rb^+ , Ca^{2+} , La^{3+})を認識し、対アニオン(TfO^-)が空孔の上下でキャップした構造のホスト・ゲスト錯体を与えた。このキャップ効果によりゲストの取り込み・放出が抑制されていた。特に、 La^{3+} と K^+ を同時にゲストとして加えた場合には、会合が弱い K^+ が先に取り込まれて極めて長寿命の準安定状態 $[Host \cdot K^+] + La^{3+}$ となった。この状態から



より安定な $[Host \cdot La^{3+}] + K^+$ への変換は、2週間経過後もわずかしは見られなかった。興味深いことに、この変換は酢酸イオンにより著しく加速された。この変換は任意のタイミングで加速することができ、速度論的な制御を利用した初めてのオンデマンド型ゲスト交換を実現した²⁾。

現在、これらのオリゴ saloph 金属錯体骨格とキラルアミンを用いて、ゲスト駆動型の新規なキラリティー制御・変換システムの開発を進めている。

- 1) Akine, S.; Miyashita, M.; Nabeshima, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 4631.
- 2) Sakata, Y.; Murata, C.; Akine, S. *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 16005.



❖ 研究紹介

アシンメトリック相における極限分子構造・極限分子機能

阿部 正明

兵庫県立大学大学院物質理学研究科・教授

A02 計画研究者



本研究では極限環境下での配位化学を追求する。極限環境を作り出すトリガーは「圧力」であり、その舞台として「異相界面」および「結晶相」に着目する。界面はそれ自身がアシンメトリーな環境を提供し、そこへ配置・集合化した分子に異方的な外部刺激を与えることができる。結晶については、ダイヤモンドアンビルセルを用いることにより結晶内に超高压空間（10 ギガパスカル程度まで）を創り出し、結晶分子に異常なコンフォメーション歪みや分子間相互作用に対する偏重をもたらす。我々は最近、A03 計画班・有賀先生らの研究グループと共同し、「気水界面」における多核金属錯体の集合挙動と横方向からの圧力印加に伴うモルフォロジー変化・分子コンフォメーション操作について研究を進めている。「超高压結晶」については、種々の多核錯体を対象として、約 10GPa まで準静水圧を印加し、その構造歪みと発光エネルギー操作に関する配位化学を展開している（図 1）。低压下（約 2GPa）において、印加圧力は主に結晶内の分子間空隙を埋めることに消費されるが、より高压下では分子どうしの接触点を基点とする分子間「押し競饅頭」が起これ、異方的な分子歪みと発光エネルギー変調が誘起される。本年度はドナー・アクセプター型発光性有機結晶や燐光性多核錯体結晶の発光強度・エネルギーチューニング、さらに発光ヒステリシス挙動を見出した。本プロジェクトではさらに、研究協力者・杉本邦久博士（JASRI）が中心となり、粉末 X 線回折による動的構造計測システムなど、本学術領域の研究に対して汎用性の高い装置開発も進めている。

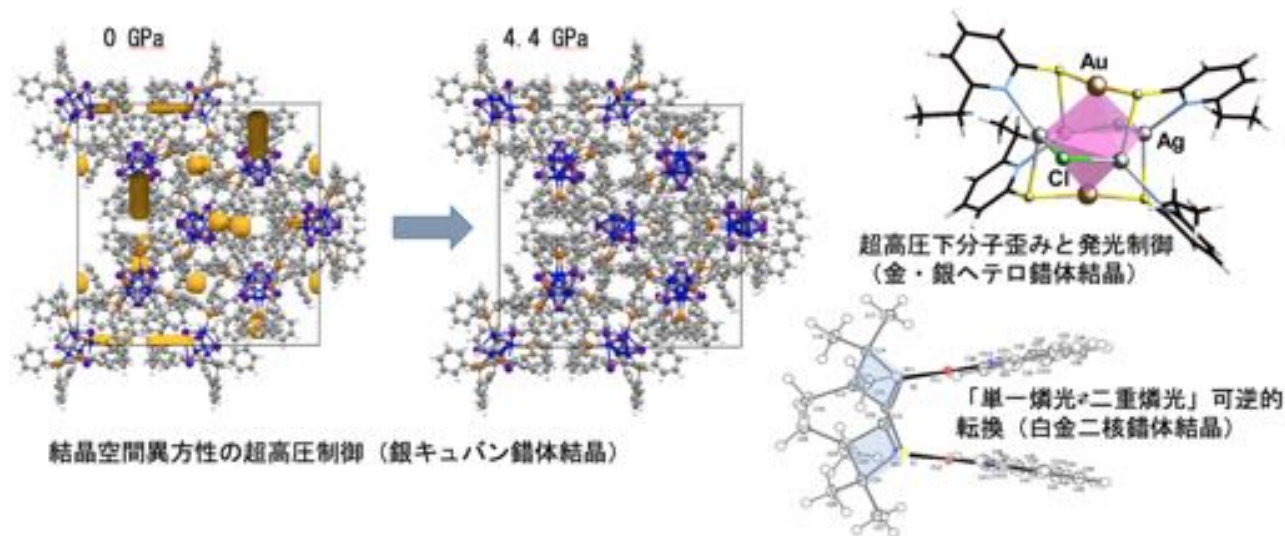


図 1. 超高压などの外部刺激による結晶構造歪み・発光制御



◆ 研究紹介

非対称電子移動ユニットの集積化と多重安定性の発現

二瓶 雅之

筑波大学数理物質系化学域・准教授

A04 計画研究者



バルク固体が協同効果やバンド構造に基づく様々な機能を示すのに対して、孤立分子は高い設計性と柔軟な構造・電子状態に基づく多様な外部刺激応答性を示す点に特徴をもつ。我々は、機能性バルク固体の機能ユニットを分子として切り出し、分子特有の高い設計性を活かした構造・電子状態制御に基づく機能発現について研究を行ってきた。バルクプルシアンブルー類縁体の機能性分子ユニットであるシアン化物イオン架橋鉄-コバルト混合原子価多核錯体においては、金属イオンの酸化還元電位を適切に設計することで外部刺激誘起電子移動共役スピントランジション (Electron Transfer Coupled Spin Transition = ETCST) が発現することを見出している (図 1)。その結果、光誘起 ETCST 挙動に基づく単分子磁石挙動のスイッチや、溶液中におけるプロトン共役 ETCST 挙動について報告してきた。^{1),2)} また、環状四核錯体 $[\text{Co}_2\text{Fe}_2]$ (図 2a) を水素結合アクセプター (HBA) として用い、様々な有機水素結合ドナー (HBD) との DA 集積系の構築を行った結果、結晶中におけるプロトン共役 ETCST 挙動に起因する対称性の破れを伴う多段階相転移挙動や、架橋性有機 HBD を用いた集積構造の制御などを見出した (図 2b, c)。^{3),4)} ETCST 挙動は非対称混合原子価状態における金属イオン間電子移動に基づくため、様々な外部刺激に応答して金属イオン間の電子移動方向を可逆に制御可能である。その結果、二核ユニットにおける磁性や電気双極子を自在にスイッチできる特徴を持つ。本領域研究では、この非対称電子移動ユニットを様々な相互作用で集積化することで、新たな異方性電子機能を探索する。

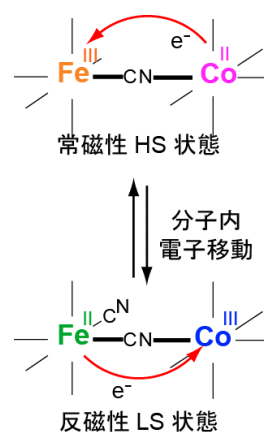


図 1 外部刺激誘起指向性電子移動

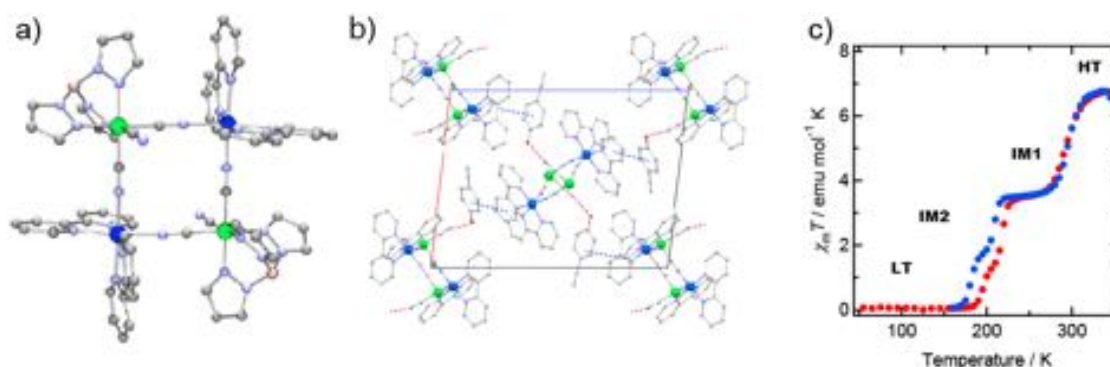


図 2 環状四核錯体 $[\text{Co}_2\text{Fe}_2]$ の a) 構造、b) DA 集積構造、c) 多段階相転移。

1) *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 3592-3600. 2) *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6361-6364. 3) *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 591-594. 4) *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 5193-5197.



◆トピックス

・第4回融合基礎・実習コースセミナー

「配位アシンメトリーにおける放射光先端計測の利活用法」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「配位アシンメトリーにおける放射光先端計測の利活用法」を開催します。

本新学術領域研究がナノ～マイクロレベルの集積化により創造する金属錯体のキャラクター化において、放射光 X 線は、大変有用な先端計測手法であり、これまでも金属錯体に関連した多くの活用事例が報告されています。

今回、本新学術領域研究ならびにその関連分野での放射光活用による研究推進を目的として、新学術領域研究「配位アシンメトリー」と SPring-8 の共催で SPring-8 における放射光先端計測の活用に向けた融合基礎・実習コースを企画しました。本コースでは、ビームライン担当者による基礎講習、本新学術領域研究メンバーの成果事例の講演およびビームラインでの実習を行います。さらに、汎用の粉末回折ソフトウェア「PDXL」による、粉末構造解析の実習も企画しました。本コースの実施により、今後、積極的な放射光先端計測の利活用が推進され、錯体化学分野ならびに新学術領域「配位アシンメトリー」分野の成果拡大につながることを期待されます。

本コースでは、粉末構造解析の測定の基本講習、成果事例の講演、リートベルト解析の実習およびビームライン (BL02B2) での実習を行います。また、SPring-8/SACLA の見学も合わせて行います。実習と講義、見学は全て日本語で行われます。

必要に応じて、研究分担者、連携研究者の先生方にもご転送ください。なお、本コースでは、放射線管理区域内での実習を予定しておりますので、所属機関において放射線従事者登録者である必要があるなど事前の準備が必要です。下記の留意事項をお読みの上、お申込み下さい。ご不明の点は下記問い合わせ先までご連絡下さい。

【主催】 文部科学省科学研究費補助金事業 新学術領域研究「配位アシンメトリー」

(公財) 高輝度光科学研究センター (JASRI)

【日時】 2018年1月16日(月)、17日(火)

【場所】 SPring-8 上坪講堂 (講義、解析実習)、BL02B2 (実習)

<http://www.spring8.or.jp/ja/science/meetings/2018/180116/>

【プログラム】

1月16日：【粉末構造解析実習】

13:00 受付開始

13:20 開会の挨拶、趣旨説明

13:25 粉末構造解析実習「ピークサーチ」

(佐々木明登、小中 尚 (リガク))

14:25 粉末構造解析実習「指数付け」

(佐々木明登、小中 尚 (リガク))

15:25 コーヒーブレイク

15:40 粉末構造解析実習「位相決定」



(佐々木明登、小中 尚 (リガク))

16:40 粉末構造解析実習「リートベルト解析」

(佐々木明登、小中 尚 (リガク))

18:40 1日目終了、宿舎チェックイン

19:00 夕食

1月17日:【ビームライン講義・実習、SPring-8/SACLA 見学】

9:50 集合

10:00 粉末ビームライン基礎講習 (30分)

(河口彰吾 (JASRI))

10:30 研究成果紹介

(大坪主弥 (京都大)、久保田佳基 (大阪府大))

11:30 昼食

12:30 ビームライン実習、SPring-8/SACLA 見学

(河口彰吾、杉本邦久 (JASRI))

※ビームライン実習、SPring-8/SACLA 見学は、2班に分かれて実施

14:00 休憩

14:15 ビームライン実習、SPring-8/SACLA 見学

(河口彰吾、杉本邦久 (JASRI))

15:45 閉会の挨拶、解散

【申込方法】

下記のホームページより参加申込みをお願いいたします。

<http://www.spring8.or.jp/ja/science/meetings/2018/180116/>

対象者 錯体化学分野の若手研究者 (放射光の利活用に興味のある学生・研究員・教員)

申込締切 12月22日 (金) (領域内先行申し込み期間: 11月15日まで)

募集定員 20名

※定員になり次第、締め切らせていただきます。

【問い合わせ先】

兵庫県立大学大学院物質理学研究科 阿部 正明

E-mail: mabe@sci.u-hyogo.ac.jp

(公財)高輝度光科学研究センター 杉本 邦久

E-mail: ksugimoto@spring8.or.jp

・第8回融合基礎・実習コースセミナー

「単結晶X線回折測定: 実習と解析」開催報告

【開催日】2017年11月20日(月)

【開催場所】東京大学本郷キャンパス・理学部化学本館3階測定室および講義室

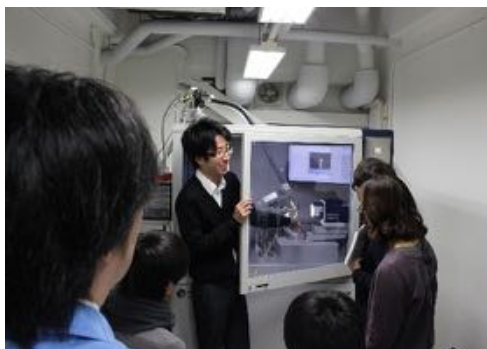
【参加人数】午前の部 (実習) 6名、午後の部 (講義) 約40名



【講師】佐藤 寛泰 博士、菊池 貴 博士（株式会社リガク 応用技術センター）

11月20日（月）に、株式会社リガク 応用技術センターの佐藤 寛泰博士、菊池 貴博士を講師としてお招きして、新学術領域研究「配位アシメトリー」領域内メンバーを対象とした融合基礎・実習コースセミナー「単結晶 X 線回折測定：実習と解析」を開催した。午前の部では、本領域共通設備であるリガク社製単結晶 X 線回折装置 XtaLAB を用いて、受講者 6 名に対して測定方法などの実際的な実習を行った。また午後の部では、約 40 名の参加者を対象として、単結晶 X 線構造解析セミナー ~構造解析における問題とその解決のために~ を開催した。「不規則構造の精密化」「絶対構造の決定と評価」「双晶の解析」について講義が行われ、構造解析の様々な場面で直面する種々の問題解決法とともに、解析ソフトウェア Olex2 を用いた解析実演が示され、各内容の最後に設けられた Q&A では活発な質疑応答が交わされた。例えば「不規則構造の精密化」では、Olex2 を用いた効率的な処理法が紹介され、聴講者に大きなインパクトを与えた。また「絶対構造の決定と評価」では、単結晶 X 線回折測定を用いた絶対構造の決定に関する様々な注意点が挙げられ、配位アシメトリーの研究を進める上でも大変有意義な情報が示された。セミナー後には、同講義室で講師を交えた懇談会が開かれ、参加者間で活発な情報交換が行われるとともに、講師は常に複数の質問者に囲まれ盛況な懇談会となった。

今回のセミナーには、東京大学や東京工業大学、東京理科大学などの近隣大学に加えて、京都大学や京都工芸繊維大学などの遠方からも多数ご参加いただいた。また若手研究者と共に多数の学生も実習・講義に参加したことから、本領域にとって有意義な融合基礎・実習コースとなった。



実習



講義



集合写真



・研究業績

新聞掲載等

- 1) 芳賀 正明 氏 (中央大学理工学部・教授、A02 公募研究者)らの研究「湿度で ON/OFF スイッチングできる分子ダイオードの作成に世界で初めて成功」(*Nat. Nanotech.* **2017**, doi:10.1038/s41565-017-0016-8)が、中央大学から 2017 年 12 月 11 日にプレスリリースされました。

論文誌表紙掲載等

- 1) 小野田 晃 氏 (大阪大学工学研究科・准教授、A01 公募研究者)らの論文(*Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 23, 13618)が、Cover Picture に選ばれました。(図 1)
- 2) 灰野 岳晴 氏 (広島大学大学院理学研究科・教授、A02 公募研究者)らの論文(*CrystEngComm.* **2017**, 19, 6744)が、Cover Picture に選ばれました。(図 2)
- 3) 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. Pharm. Bull.* **2017**, 65, 997)が、Cover Picture に選ばれました。(図 3)
- 4) 内田 さやか 氏 (東京大学大学院総合文化研究科・准教授、A03 公募研究者)らの論文(*Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, 19, 19077)が、Back Cover Picture に選ばれました。(図 4)
- 5) 金 仁華 氏 (神奈川大学工学部・教授、A02 研究分担者)らの論文(*Chem. Lett.* **2017**, 46, 1518)が、Editors' Choice に選ばれました。



図 1

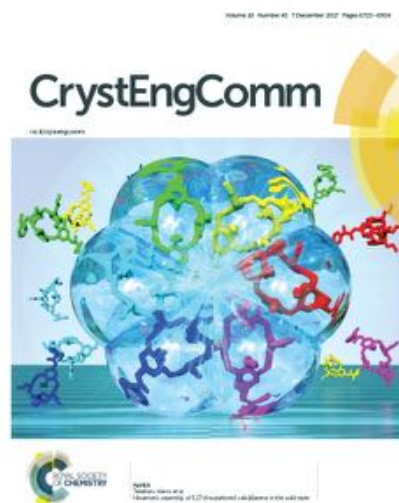
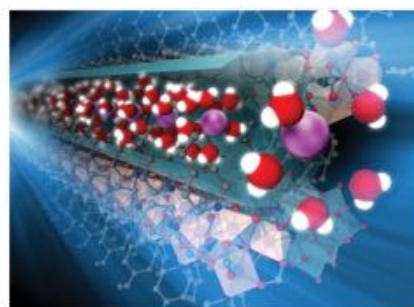


図 2



図 3



Showcasing research from the Group of Dr. Sayaka Uchida at the Department of Basic Science, The University of Tokyo, Japan.

Proton conduction in a dual metal ion-exchanged porous ionic crystal

This work reports that Li⁺ in an a dual metal ion-exchanged porous ionic crystal forms a dense and extended hydrogen-bonding network of water molecules with mobile protons leading to a high proton conductivity at 20 °C and 1% RH. The crystals do not contain environmentally incompatible elements or functional groups, and most importantly, this is the first comprehensive work discussing the effect of dual metal ions towards proton conduction in porous crystals.

As featured in:



See Sayaka Uchida et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2017, 19, 29077



rsc.li/pccp
Registered charity number: 208196

図 4

新学術領域「配位アシンメトリー」ニュースレター
 第 8 号 平成 29 年 12 月 20 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://asymmetricalic.jp/>