



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. 10 April, 2018

Contents:

・ 研究紹介

- A01 公募研究者 井本 裕頭 (京都工芸繊維大学分子化学系)
大坪 主弥 (京都大学大学院理学研究科)
- A02 公募研究者 酒井 隼人 (慶應義塾大学理工学部化学科)
七分 勇勝 (北海道大学地球環境科学研究院)
- A03 公募研究者 上野 隆史 (東京工業大学生命理工学院)
内田 さやか (東京大学大学院総合文化研究科)
- A04 公募研究者 佐藤 弘志 (東京大学大学院工学系研究科)

・ 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：「配位アシンメトリー」
(平成 28-32 年度) 領域番号 2802



◆ 研究紹介

非対称配位空間の構築を目指したヒ素配位子の実践的合成法開拓

井本裕顕

京都工芸繊維大学分子化学系・助教

A01 公募研究者

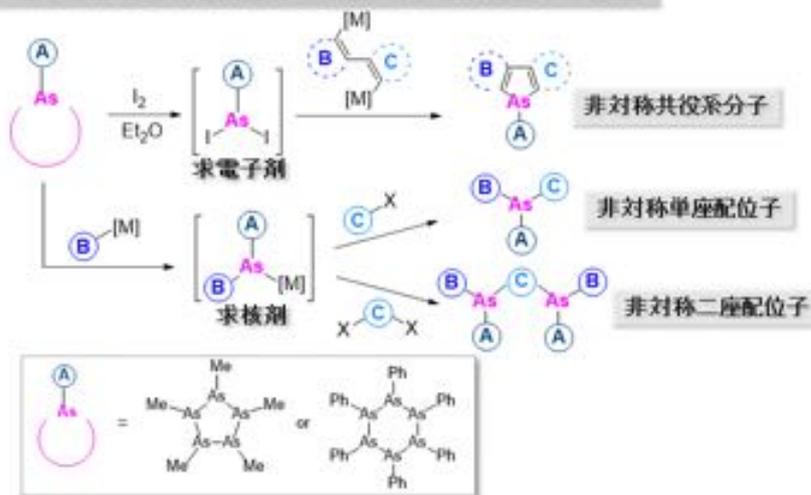


非対称配位空間の構築の一つの方法として、非対称配位子を使うという手法が挙げられる。この手法の中で最も単純なものは、配位点自体が不斉中心となっている場合である。その代表例として、リン原子が不斉中心となった不斉配位子”DIPAMP”などがある。これは、リン原子の孤立電子対の反転障壁が高いことを利用しており、通常の有機反応の環境下ではラセミ化を起こしにくい。周期表で一つ下に位置するヒ素についても同様のことが言える。三価のヒ素原子は、リンよりも酸化耐性に優れていることから、より実用性の高い非対称配位子への展開が期待できる。しかしながら、つかの報告の中で、ヒ素配位子の優位性が示されているにも関わらず、有機ヒ素配位子の研究はほとんど行われていない。この最たる理由として、従来のヒ素配位子の合成では揮発性・毒性を持った前駆体が使用されてきたことが考えられる。

我々は、不揮発性前駆体を利用して、系中で活性種（ラジカル・求電子剤・求核剤）を発生させる手法に基づいて多彩なヒ素化合物の合成を可能にしてきた。例えば、環状オリゴアルシンにヨウ素を加えることで定量的にジヨードフェニルアルシンが生成し、これを用いてアルソール誘導体が合成できる¹⁾。加える求核剤の構造を非対称にしておけば、ヒ素を不斉中心とした非対称共役系分子へと誘導できる。また、環状オリゴアルシンに対して有機リチウム試薬やグリニャール試薬を加えることで求核ヒ素試薬が調製でき、適切な求電子剤を選ぶことによって単座および二座の不斉配位子が合成できる²⁾。最近では、亜ヒ酸から直接トリブロモアルシンを発生させる手法を確立し、更なる構造の拡充を実現した。

現在、これらの合成手法を組み合わせることで非対称構造を含む様々な有機ヒ素配位子群が構築されつつある。これらを用いた錯体で、従来の配位子系を凌駕する機能を追究している。

環状ヒ素化合物を前駆体とした非対称ヒ素配位子の合成



- 1) (a) *Org. Lett.* **2015**, *17*, 4854;
 (b) *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 8717;
 (c) *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 11338;
 (d) *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 15040;
 (e) *J. Mater. Chem. C* **2017**, *5*, 6697.
- 2) *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 7937.



◆ 研究紹介

非対称要素の導入による次元クロスオーバー錯体の機能創出

大坪主弥

京都大学 大学院理学研究科・助教

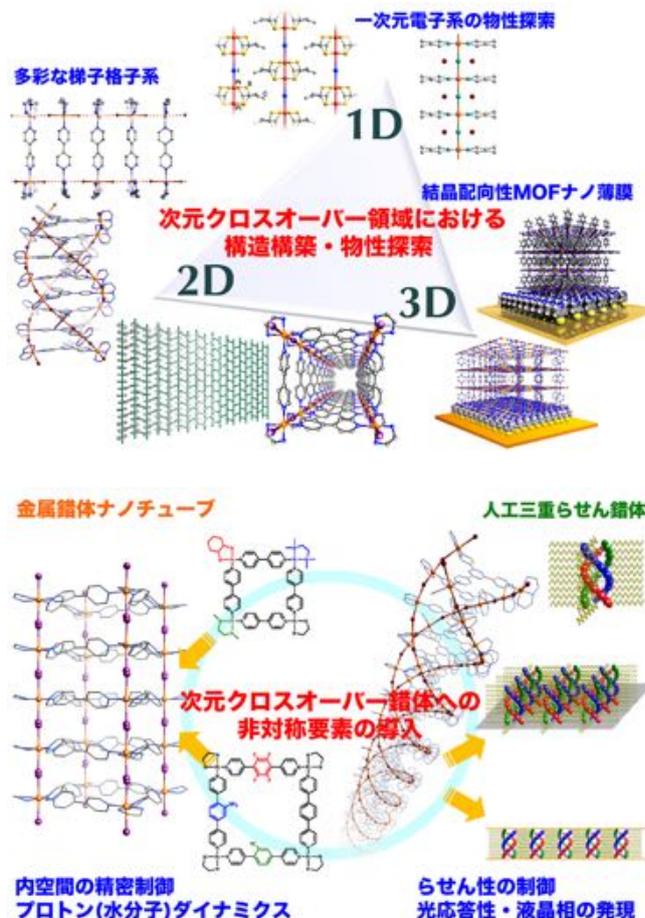
A01 公募研究者



近年我々は混合原子価一次元ハロゲン架橋金属錯体(MX-chain)を基盤として、複数の一次元鎖を有機分子で架橋した、種々の次元クロスオーバー錯体(2本鎖型 Ladder・3本鎖型 MX-triple-helix・4本鎖型 MX-tube)の系統的な合成に成功し、その特徴的な結晶構造と電子状態について明らかにしてきた。本研究課題では、これらの次元クロスオーバー錯体を基盤材料として選択し、非対称な内空間を有する金属錯体ナノチューブや、自然分晶する人工らせん錯体を用いた機能性材料の開発を行う。特に、(1)ボトムアップ合成に基づいた金属錯体ナノチューブ(MX-tube)への非対称内空間の導入と疎水性/親水性の精密制御、非対称内空間に基づいた新規のプロトン(水分子)ダイナミクス、クラスター形成の解明、(2)らせん性(ヘリシティ)を制御した人工3重らせん錯体(MX-triple-helix)の薄膜材料を使用した円偏光発光特性・電子物性を有するキラリ液晶相の構築を目指す。

具体的には、金属錯体ナノチューブの構成要素となる白金四角形錯体に対し、配位子部分の固溶化による非対称要素の導入を行うことで、非対称内空間を持つ配位子固溶型金属錯体ナノチューブを合成し、非対称内空間で形成され得る特異な水分子クラスターと水素結合ネットワークに基づく水分子のダイナミクス、プロトン輸送現象、誘電特性の探索を行うことで、空間の対称性の変化をもたらす内空間での特異な水分子クラスターの構造とプロトン(水分子)輸送現象の変化を系統的に明らかにする。また、脂質アニオンに対するキラリティーの導入や金属基板上への集積化、またはスピコートやホットプレス等の薄膜化の手法を生かすことにより、らせん性(ヘリシティ)が一方向に制御された人工3重らせん錯体を基盤とする機能性薄膜材料を開発し、円偏光発光特性・電子物性を有するキラリ液晶相の発現を目指す。

References: *Nature Materials* **10**, 291 (2011); *Inorg. Chem.* **53**, 1229 (2014); *Angew. Chem. Int. Ed.* **55**, 6448 (2016); *Angew. Chem. Int. Ed.* **56**, 3838 (2017).





◆研究紹介

一重項分裂を示すキラル配位高分子錯体の創出と 高輝度円偏光発光材料への展開

酒井隼人

慶應義塾大学工学部化学科・専任講師

A02 公募研究者



金属有機構造体 (MOF) は、精密にサイズ制御された細孔空間を有する高次に組織化された分子集積体である。MOFの細孔空間にはゲスト分子の導入、貯蔵さらには分離が可能である。近年では不斉化合物を利用し、キラルな細孔空間を有するMOF (cMOF) の構築まで展開されている。一方、一つ的光子から二つの三重項励起子が生成できる一重項分裂 (SF) は、量子収率が最大200%まで達する特異な光物理現象である。筆者はMOFとSF、この二点の新たな機能展開に焦点をおき、研究を進めてきた。まずMOFの細孔空間を光反応場、配位子を光反応点と捉え検討してきた。亜鉛ポルフィリンと1,4-diaza[2.2.2]bicyclooctaneから新規光応答性MOFを合成し、細孔内部を反応場とすることで電子アクセプター性分子ベンゾキノン (BQ) との効率的な光誘起電子移動反応を進行させることに成功した (Fig. 1)¹。一方、SFに関しては、二つの三重項励起子の定量的生成かつ効率利用が可能な分子について検討した。一般に、SF発現には強い色素間相互作用が重要とされているが、あえて色素間相互作用をある程度弱くすることで励起子同士の再結合による失活が抑制できると考えた。

そこで、歪んだ構造のペンタセン二量体を合成しSFを評価した。量子収率176%の高収率でSFが進行し、1.0 μ sにまで至る励起子の長寿命化に成功した (Fig. 2)²。筆者は以上の研究を進めていく過程でMOFとSF、これら二つの融合は従来にはない新たな反応空間の創生や新奇機能発現できると考え、現在それに関する研究を進めている。本領域研究では、不斉物質特有の光物性である円偏光発光に注目し、MOF、SFと不斉の協調による高輝度円偏光物質の開発を目指す。さらにゲスト分子内包による新規機能発現物質の構築の検討を行っていく (Fig. 3)。

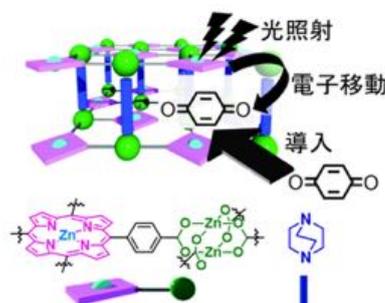


Fig. 1 細孔内電子移動特性を有する MOF

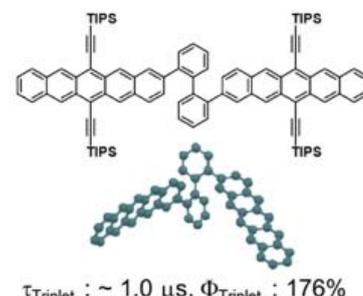


Fig. 2 高収率 SF により長寿命励起子を生成するペンタセン二量体

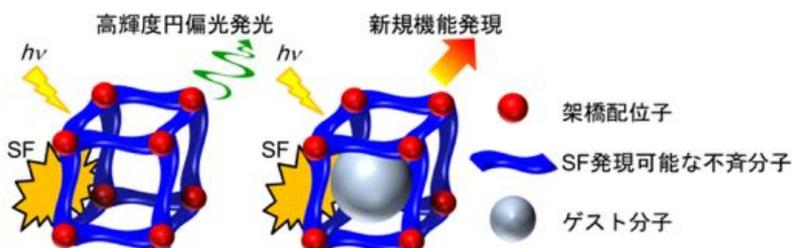


Fig. 3 本研究の目的である SF 発現可能な光機能性 cMOF

1. Sakuma, T.; Sakai, H.; Araki, Y.; Wada, T.; Hasobe, T. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2016**, *18*, 5453–5463.
2. Sakuma, T.; Sakai, H.; Araki, Y.; Mori, T.; Tkachenko, N. V.; Hasobe, T. *J. Phys. Chem. A* **2016**, *120*, 1867–1875.



◆研究紹介

単位・集積設計を基盤とする金サブナノクラスターのキラル化学

七分 勇勝

北海道大学地球環境科学研究所・准教授

A02 公募研究者



構成核数 10 個前後の金属コアを持つ有機配位金属サブナノクラスターは、金属コアの核数・形状などの僅かな違いが物性に大きな影響を及ぼす可能性が指摘されており、機能性ナノ材料の素材として近年高い関心が集まっている。これまでに筆者らは、金コアに対してキレート配位が可能な二座ホスフィンに着目し、配位子の幾何的制約を活かして金コアの核数・形状制御が行えないか検討を行ってきた。その結果、二座ホスフィンによって二十面体構造を持つ Au_{13} コアを高安定化できること、クラスターの対称軸上にあるハロゲンサイトを種々の末端アルキンで誘導化できることを見出した^{1),2)}。さらに、様々な鮮色を呈する二座ホスフィン配位の“非球状”な金サブナノクラスター群の合成に成功し、これが従来の“球状”金クラスターにない特異な可視吸収帯を示すことを見出した(図1)³⁾。理論計算から、これらの吸収帯は金コア内部での HOMO-LUMO 遷移に帰属され、金コアの幾何対称性の破れ(球→長球)が孤立吸収帯を生じさせる、という金コア形状に起因するユニークな光吸収特性を明らかにした。また、量子サイズ効果からの予想とは逆順の系統性(核数増大に伴い吸収帯がブルーシフト)を見出し、電子構造から解釈を加えた。これらの結果は、金サブナノクラスターの光機能材料としてのポテンシャルを示すものである。

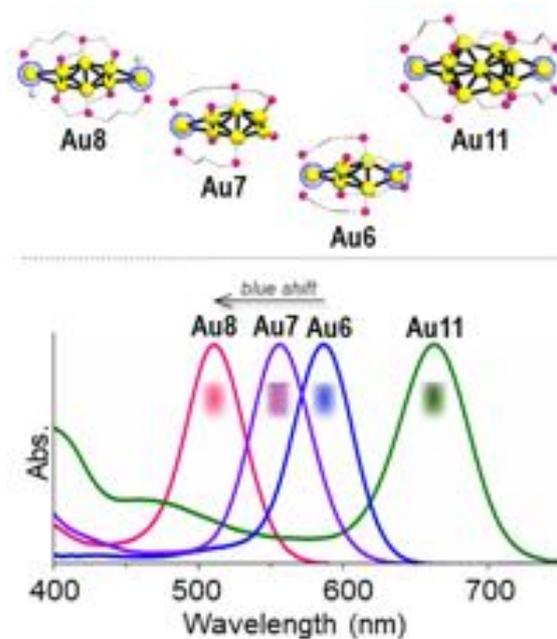


図1. “非球状”な金サブナノクラスター群の幾何構造(上段)と吸収スペクトル(下段)

本研究では、高い堅牢性と対称性を併せ持つ多座ホスフィン配位金サブナノクラスターの幾何的・電子的な特性を活かし、単位・集積構造のテーラーメイド設計から金サブナノクラスターのキラル化学への展開を目指している。現在、金サブナノクラスター前駆体の光学活性の評価を行い、幾何構造と光学特性の相関を実験・理論による解析から探っている。今後、前駆体クラスターに対して位置選択的な配位子修飾を施し(単位設計)、それらを構成単位とする次元性集積体への転化を行う(集積設計)。そして、金サブナノクラスター集積体のキラリティー制御法の開拓を目指す。

1) *Small* **2010**, *6*, 1216. 2) *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 13519. 3) *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 12892; 他.



◆ 研究紹介

多孔性蛋白質結晶内の異方的な金属配位設計と機能化

上野隆史

東京工業大学 生命理工学院・教授

A03 公募研究者



近年、人工金属酵素の構築やメタルドラッグとタンパク質の相互作用の検討が可能のため、様々なタンパク質と金属錯体の複合体が合成されている。中でもこれらの複合体の結晶構造を明らかにすることは、人工金属酵素の反応機構や金属の配位構造の設計に必要な不可欠な情報となる。

一方、タンパク質単量体が規則正しく集積したタンパク質結晶は、内部に機能性分子が固定可能な細孔空間を有しており、近年固体材料として注目を集めている。例えば、触媒能を有する有機金属錯体をリゾチーム結晶内に固定化することにより不斉固体触媒の構築が可能になる。そこで、我々は、金属錯体・タンパク質結晶の複合体合成に細胞内で自発的に結晶化する多角体タンパク質に着目した。

多角体結晶は、ウイルスに感染した昆虫細胞内で合成されるタンパク質の結晶であり結晶化の際にウイルスを内包する。乾燥、有機溶媒に高い耐性と極めて高い安定性を示し、これまでに結晶内に酵素を内包した酵素の安定保存や細胞内での分子吸着を可能にする結晶内細孔構築などを実現してきた。本研究では、多角体内部に金属錯体を固定化しその構造を明らかにするとともに、金属錯体の集積化制御を達成した。

具体的には多角体タンパク質の分子界面に位置するL4ループを形成するアミノ酸残基のうち三つのアミノ酸残基(192-194番目のアミノ酸)を欠損した変異体結晶(Δ L4PhC)を設計、合成した。この結晶は、野生型結晶(WTPhC)のパッキングを維持したまま、結晶化する。

WTPhC、 Δ L4PhCと $[Pd(allyl)Cl]_2$ 錯体(50 mM)をアセトニトリル溶液で24時間37℃で混合したのち、PBSで洗浄することにより、Pd(allyl)錯体を固定化した多角体結晶を作成した(図1)。微結晶測定用のSPring-8 BL32XUによるPd(allyl)・WTPhC、Pd(allyl)・ Δ L4PhCの構造解析からは、Pd錯体の固定化が観察され、Pd(allyl)・ Δ L4PhCではPd(allyl)・WTPhCではみられない結合サイトが存在した(図2、3)。また、Pd(allyl)・ Δ L4PhCは、電子密度がディスオーダーしており、Pd錯体の固定化によりタンパク質領域が大きく揺らぐことが示された。今後、これらの複合体を利用した結晶内触媒反応の設計をすすめていく。

参考文献 [1] S. Abe *et al.*, *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 7951-7956. [2] S. Abe *et al.*, *ACS Nano* **2017**, *11*, 2410-2419. [3] S. Abe *et al.*, *PCCP* **2018**, *20*, 2986-2989.

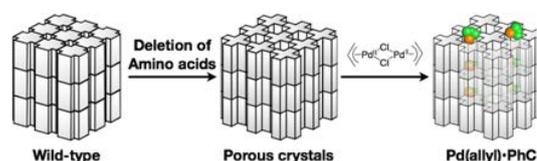


図1. 多角体結晶へのPd(allyl)錯体の固定化

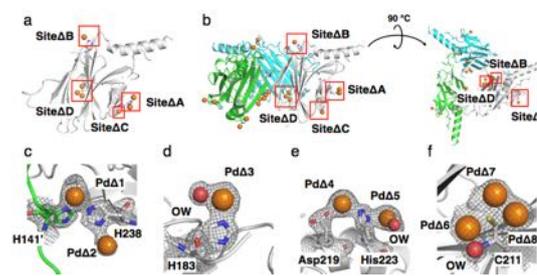


図2. Pd(allyl)・ Δ L4PhCの結晶構造、(a)単量体構造、(b)三量体構造、(c-g)Pd結合サイト



◆ 研究紹介

Preyssler 型ポリオキソメタレートとポリマーからなる結晶性複合体の合成とプロトン伝導機能

内田 さやか

東京大学大学院総合文化研究科広域科学専攻・准教授

A03 公募研究者



本研究は、無機金属酸化物クラスターであるポリオキソメタレートアニオン (POM) を構成ブロックとし、適切なカチオンやポリマーとの複合体において、電荷・サイズ・対称性・配位子・電子配置・分子量などをパラメーターとして、イオン

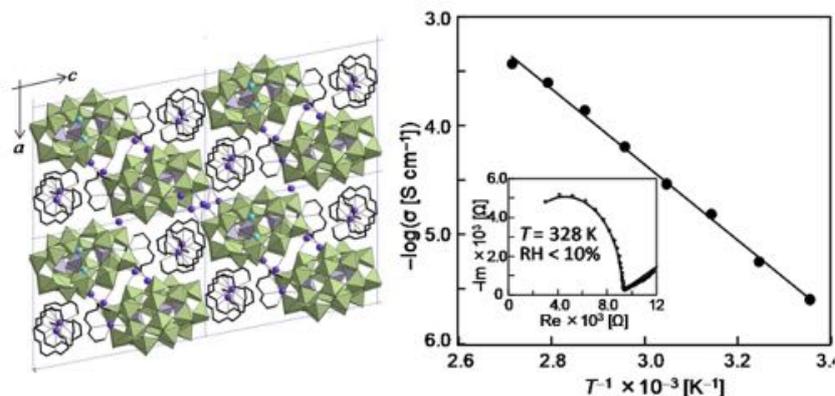


図1. 複合体の結晶構造とプロトン伝導度のアレニウスプロットの一例。

結晶である結晶性複合体の合成とその機能創製を目的としている。イオン結合は等方的かつ長距離まで働くため、イオン結晶は一般に対称性が高く等方的な構造に結晶化するが、上述のパラメーターの工夫により異方性のある構造や空間が構築される。

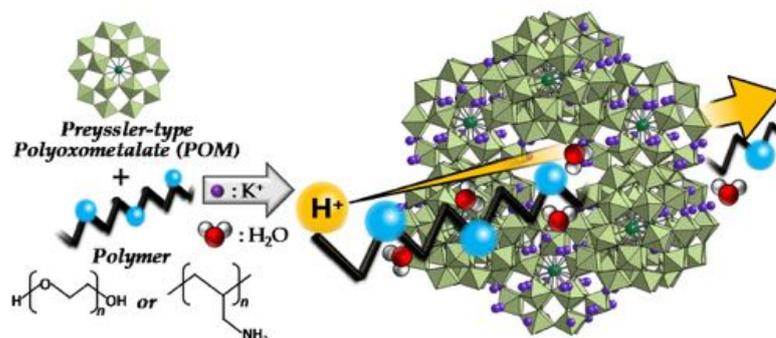


図2. 複合体の合成スキームとプロトン伝導モデル。

今回、研究例の多いKeggin型に代えてより酸性度が高いことで知ら

れるPreyssler型POM ($[X(H_2O)P_5W_{30}O_{110}]^{14-}$ のカリウム酸性塩)と、平均分子量の異なる二種類のポリエチレングリコール (PEG400と1000) との結晶性複合体を合成し、これらのプロトン伝導度を比較した。無加湿・368 Kにおいて、PEG400、1000との複合体はそれぞれ $2.5 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 、 $1.7 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ という比較的高いプロトン伝導度を示し、伝導性にはPEGの分子量の違いに基づくセグメント運動の大小が関わることを明らかにした。次に、ポリマーとPOMの結合強化による構造安定化やプロトンサイトの増加による伝導度向上を指向し、PEGに代えてカチオン性のポリマーであるポリアリルアミンを用いて複合体を合成した結果、プロトン伝導度が一桁向上した。さらに、ポリマーはPEGのままで、POMをNaからBi中心のものに置き換えて(アニオンの負電荷減少)複合体を合成したところ、PEGのセグメント運動がより活発になり、伝導性が一桁近く向上した。

【参考文献】

Inorg. Chem., **56**, 15187-15193 (2017). *J. Solid State Chem.*, **234**, 9-14 (2016).



◆ 研究紹介

非対称な疎水性配位空間における水クラスター精密合成

佐藤 弘志

東京大学大学院工学系研究科・講師

A04 公募研究者



言うまでもなく、「水」は地球上のあらゆる物質の中でもっとも重要な物質の一つである。高い沸点・融点・比誘電率や酸・塩基いずれとしても働くなどバルクの水を特徴づけている水素結合ネットワークの理解は、基礎科学のみならず生命科学、材料科学などに本質的に重要な位置を占めている。一方、数個から数百個の水分子からなるクラスターを選択的かつ系統的に合成することは未だいかなる手法をもってしても到達できない未踏領域である。我々は、配位結合を基盤とした結晶性多孔体（PCPまたはMOF）に携わり、PCP/MOFが与える結晶性細孔中でのゲスト分子の特異な吸着挙動およびその特異構造の解明吸着を行ってきた経験を有する（*Nature Mat.* 2010; *Science* 2014; *Nature Commun.* 2017, *JACS* 2017 など）¹⁻⁴。中でもガス分子がクラスター構造を形成しながら細孔内部に取り込まれていく現象と、疎水性空間における水クラスターが形成される現象に相同性を感じ取っていた。そのような背景のもと、本研究ではPCP/MOFの構成要素として未利用の巨大 π 共役分子を用

いることで、水クラスター合成のための一義的な結晶性疎水空間を構築し、それら疎水性空間において、キラルな構造を有する水クラスターをはじめとした特異な水クラスター形成とクラスターが示す特別な現象を研究対象とする（図1）。水クラスターの精密合成を実現することで、新たな配位空間の機能を示すとともに、新学理の創出を実現する。

非対称な疎水性配位空間における水クラスター精密合成

～一義的構造を有する水クラスター合成への挑戦～

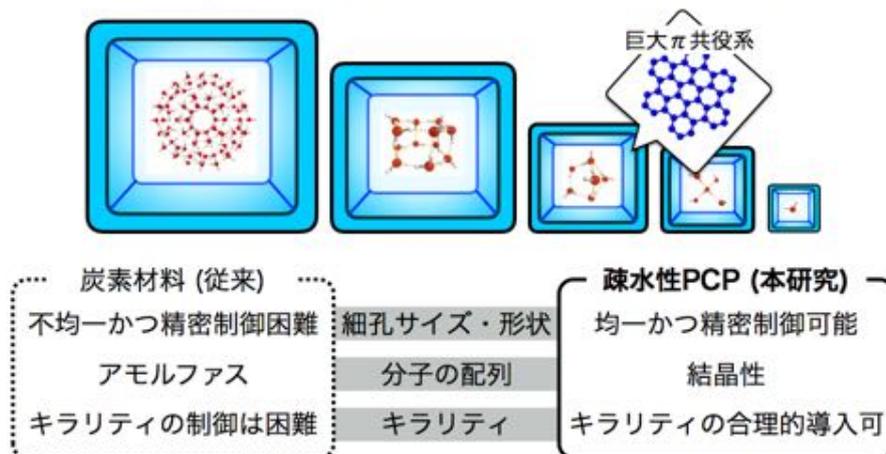


図1. 本研究コンセプト

- 1) H. Sato *et al.* *Nature Mater.* **2010**, 9, 661–666. 2) H. Sato *et al.* *Science*, **2014**, 343, 167–170.
3) Y. Zheng *et al.* *Nature Commun.* **2017**, 8, 100. 4) H. Huang *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 8784–8787.



◆トピックス

・研究業績

受賞

- 1) 塩谷 光彦 氏 (東京大学大学院理学系研究科・教授、領域代表)が、以下の賞を受賞しました。
 - ・平成30年度錯体化学会賞 (錯体化学会)、2018年7月29日(予定)
 - 受賞内容「超分子金属錯体の精密合成と機能化」
- 2) 坂本 良太 氏 (東京大学大学院理学系研究科・助教、A01 公募研究者)が、以下の賞を受賞しました。
 - ・平成30年度文部科学大臣表彰 若手科学者賞 (文部科学省)、2018年4月10日
 - 受賞内容「機能性分子低次元系のボトムアップ創成に関する研究」
- 3) 大塩 寛紀 氏 (筑波大学数理物質系・教授、A04 研究分担者)が、以下の賞を受賞しました。
 - ・平成30年度文部科学大臣表彰 科学技術賞(研究部門) (文部科学省)、2018年4月10日
 - 受賞内容「金属多核錯体の磁気的機能に関する研究」

論文誌表紙掲載等

- 1) 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. Eur. J.* **2018**, *24*, 1)が、Front Cover、Cover Profile に選ばれました。(図 1)
- 2) 原野 幸治 氏 (東京大学大学院理学系研究科・特任准教授、A02 公募研究者)らの論文(*Dalton Trans.* **2018**, *47*, 3258)が、Front Cover に選ばれました。(図 2)
- 3) 君塚 信夫 氏 (九州大学大学院工学系研究院・教授、A02 代表)らの論文(*Chem. Lett.* **2018**, *47*, 354)が、Front Cover、Editor's Choice に選ばれました。(図 3)
- 4) 阿部 正明 氏 (兵庫県立大学大学院物質理学研究科・教授、A02 計画研究者)らの論文(*Dalton Trans.* **2018**, *47*, 2487)が、Front Cover に選ばれました。(図 4)



図 1

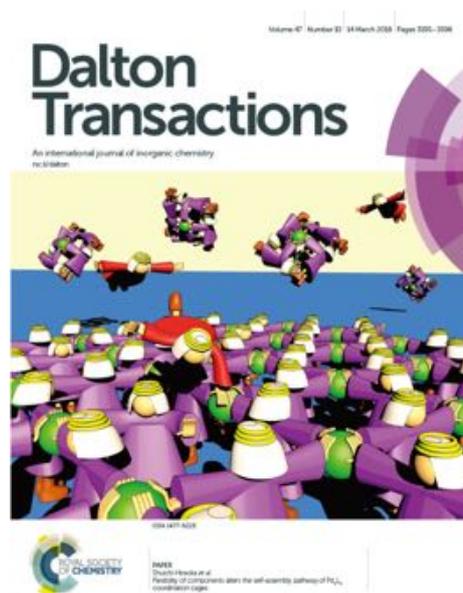


図 2

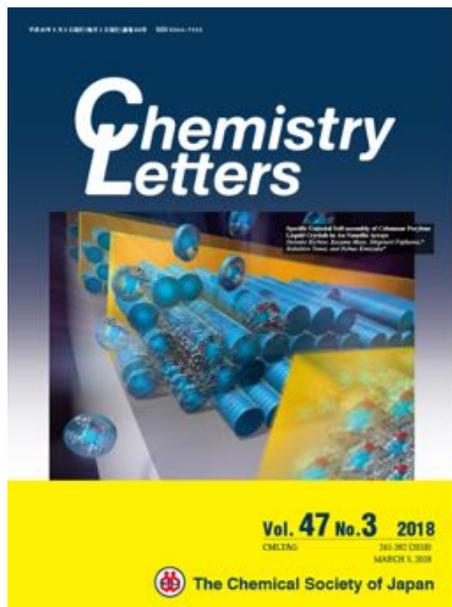


図 3



図 4

新聞掲載等

- 1) 植村 卓史 氏 (東京大学大学院物質創成科学研究科・教授、A03 代表)らの研究「連結分子の並びを巧みに制御できる高分子合成法を開発 -DNA のように分子情報を転写-」(*Nat. Commun.* **2018**, DOI: 10.1038/s41467-017-02736-1)が、京都大学(2018年1月24日)およびJST(2018年1月23日)からプレスリリースされました。

新学術領域「配位アシンメトリー」ニュースレター
第10号 平成30年4月24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/>