



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. 7 October, 2017

### Contents:

#### ・研究紹介

- A01 計画研究者 唯 美津木 (名古屋大学物質科学国際研究センター)
- A02 計画研究者 直田 健 (大阪大学大学院基礎工学研究科)
- A03 計画研究者 大場 正昭 (九州大学大学院理学研究院)
- A04 計画研究者 中嶋 琢也 (奈良先端科学技術大学院大学物質創成科学研究科)

#### ・トピックス

- 1) 錯体化学会第 67 回討論会 S2 シンポジウム 開催報告
- 2) 第 2 回日米錯体化学シンポジウム 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

### ステロイド類の選択酸化を指向した表面モレキュラーインプリンティング Ru Porphyrin 触媒の調製と選択酸化触媒反応

唯 美津木

名古屋大学物質科学国際研究センター, 大学院理学研究科物質理学専攻・教授  
A01 計画研究者



金属錯体の表面固定化は、固体表面上に配位構造の規定された金属種を導入できる手法の一つであり、表面上で規定された配位構造を基にした触媒活性や選択性の創出が期待できる。我々は、固定化金属錯体の配位子を鋳型分子とした表面モレキュラーインプリンティング触媒の調製を行っており、鋳型分子の形状に応じた選択的な触媒反応場を固体表面上に構築することに取り組んでいる。固定化金属錯体の表面を無機・有機マトリックスで取り囲み、最後に鋳型分子を脱離させると、触媒活性点となる金属中心のごく近傍に鋳型分子形状の反応空間を作成することができる。鋳型配位子を脱離させた後の金属中心は、配位不飽和になることから、触媒活性と鋳型分子の形状由来の形状選択性の発現が期待できる。本研究では、Ru-porphyrin 錯体を固定化金属種として用い、ステロイド類のβ-エポキシド体に類似した構造を有する鋳型配位子を用いて表面モレキュラーインプリンティング触媒の調製 (Figure 1) を行い、ステロイド類の選択的エポキシ化反応を検討した。インプリントを行っていない固定化 Ru-porphyrin 錯体ではコレステロールの酸化は進むが、5,6位のエポキシ化選択性は23%と低かったが、インプリント触媒では99%の選択性で5,6位のエポキシ化が進行した。また、鋳型と絶対配置が類似したβ-エポキシド体の選択性も26%から50%に向上し、表面モレキュラーインプリンティングによる選択性の増加効果が見出された。

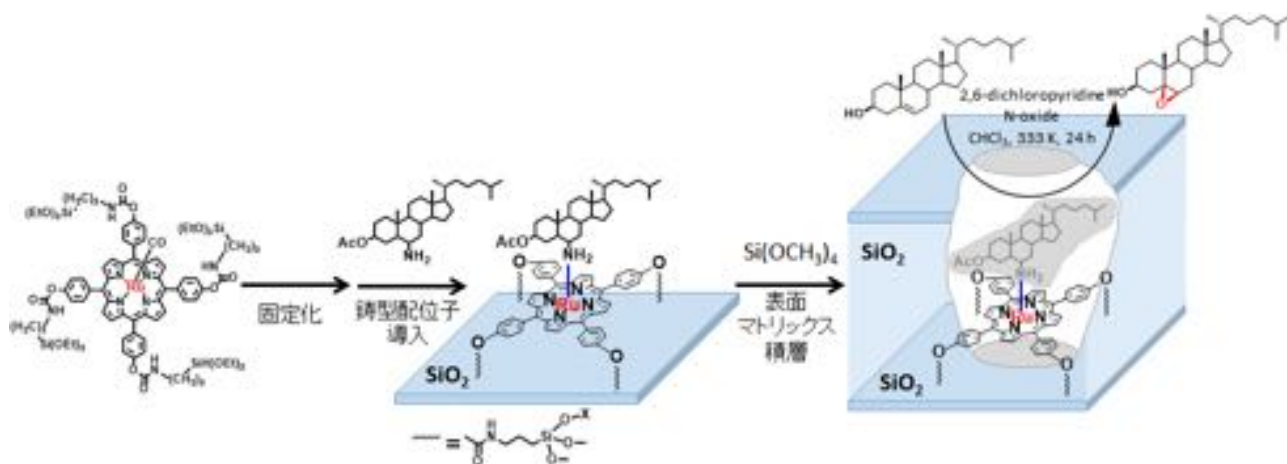


Figure 1 SiO<sub>2</sub>表面に固定化した Ru-porphyrin 錯体のアミン配位子をテンプレートとした表面モレキュラーインプリンティング触媒の調製とステロイド類の選択酸化。Ru-porphyrin 錯体の末端を SiO<sub>2</sub>表面の水酸基と反応させ固定化後、鋳型としたコレステロール類似アミン配位子を配位させる。その固定化表面に、Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>の加水分解によって SiO<sub>2</sub>マトリックスの積層させ、最後に鋳型配位子を脱離させることで鋳型形状の反応空間を有したモレキュラーインプリンティング触媒を調製した。



## ◆ 研究紹介

### 機能性発光材料構築を指向した柔軟性キラル遷移金属錯体の3次元集積制御

直田 健

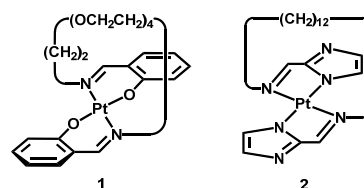
大阪大学大学院基礎工学研究科・教授

A02 計画研究者

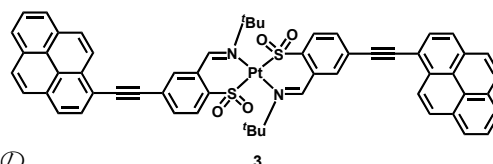


我々は、合成有機化学を基盤に、特異な3次元構造と分子運動性を有する金属錯体を合成することで、高度な機能創出を目指した基礎研究を行っている。基本スタンスとして、普遍的に使用されてきた汎用遷移金属配位プラットフォームをモチーフに、その合成的な3次元改変がもたらす運動性と会合、集合特性の変化および空間制御に着目することで、これら分子種の機能化に鋭意取り組んでいる。これまでに、平面性配位部位2枚をリンカーで連結することで構成される洗濯バサミ形状を有する遷移金属2核錯体の溶液への超音波の短時間照射による瞬間的ゲル化の発見<sup>1)</sup>を契機に、特異構造を有する金属錯体の会合集合キラリティー制御<sup>2)</sup>、異方的分子運動性<sup>3)</sup>発光制御<sup>4)</sup>等に関して分子集合機能と集合様式および物性制御に関する研究を多面的に展開している。

本研究では、多様な面性キラリティーを有する金属3次元構造体を構築し、これらの有する固有の分子運動性および会合・集合能力と発光特性の関連性を精査する基礎研究を行うことによって、高機能性発光材料を指向した研究に取り組む。ここでは現在鋭意検討中の発光の濃度依存性に関する特異現象を紹介したい。アキラルな平面4配位白金錯体に金属上空をアルキル基で渡環する構造を付与すると、積層要因が排除されて発光に有利な対面型の

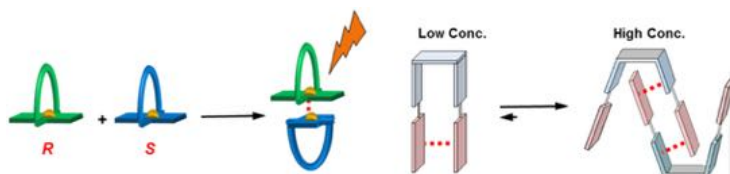


分子集合を誘起することで、溶液中で非発光性の分子 **1** においては、結晶中で強発光性が獲得できる。溶液中で微発光性な系 **2** では、下図に示す対面会合によって溶液が高濃度ほどりん



光性が向上するという、高濃度ほど自己会合で失活する従来のほとんどすべてのりん光発光溶液系での濃度依存性とは異なる現象が起こる。その際、ヘテロキラル会合がホモキラル会合よりりん光強化に寄与するはじめての発光キラリティー制御が観測される。蛍光性ピレン部位を有するスルフィナト錯体 **3** は、低濃度でエキシマー発光、高濃度でモノマ

ー発光を与える、通常のピレン誘導體と逆の濃度依存性を示す。これらの異常現象は、3次元分子改変によって錯体に付与された特異な会合性と動的な分子運動性が鍵となって発現する。



1) *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 9324 (2005). 2) *Chem. Eur. J.* **20**, 6991 (2014); *Chem. Eur. J.* **21**, 12927 (2015), *Org. Chem. Front.*, **3**, 1286 (2016). 3) *Chem. Eur. J.*, **22**, 5712 (2016). 4) *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 6493, 16054 (2011); *Chem. Eur. J.*, **19**, 4798, 9497 (2013).



## ◆ 研究紹介

### 分子集積によるアシンメトリック機能空間の構築

大場 正昭

九州大学大学院理学研究院・教授

A03 計画研究者



個々の分子の空間配列を制御して高次組織化し、それらを動的かつ協同的に機能させることは、分子科学における1つの目標である。著者らは、これまでに多孔性配位高分子およびリポソームを機能性分子集積のプラットフォームに用いて、分子の配列ならびに相の変化や物質・エネルギーの異方的移動を利用した特異な機能・物性の発現や高機能化を目指した研究を展開してきた。

多孔性配位高分子の系では、主に磁気双安定を導入した多孔性配位高分子を用いて、ゲスト分子吸脱着に連動したスピン状態および磁気秩序相の変換を検討してきた。その中で、ゲスト分子の細孔内の挙動と配列変化と磁気特性の相関を見出し、ゲスト分子がホスト骨格の情報変換に関する物理的変数となりうることを示した<sup>1)</sup>。また、細孔内に生じる電場勾配による水素分子の核スピン異性体の高速変換にも成功した<sup>2)</sup> (図1)。これらの結果から、非対称な構築素子や Layer-by-Layers 法による異方的な細孔構造構築により、分子配列制御や異方的な電場形成による物性・機能が期待される。

リポソームの系では、脂質膜が形成するリポソームに金属錯体触媒などの機能性分子を部位特異的に集積させて、階層的なアシンメトリック機能空間の構築を進めている。この系では、外表面における配位高分子膜の形成<sup>3)</sup>、親脂質性 Ru(II) 錯体の固定化と水の酸化<sup>4)</sup>、チャネル分子を利用した内水相における Tb(III) 配位高分子の直接合成とイオンセンシング<sup>5)</sup>、脂質ドメインを利用した機能性分子の高密度集積化と蛍光共鳴エネルギー移動<sup>6)</sup> (FRET; 図2) を報告した。これらの系を基盤に、精密に制御されたアシンメトリック空間を合理的に構築し、構成成分の機能と物性が高度に連動する機能物質科学の展開を目指す。

1) *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*, 4840 他. 2) *R. Soc. Open Sci.* **2015**, *2*, 150006. 3) *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *53*, 1139. 4) *Dalton Trans.* **2015**, *46*, 15126. 5) *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 7144. 6) *Chem. Lett.* **2017**, *46*, 756.

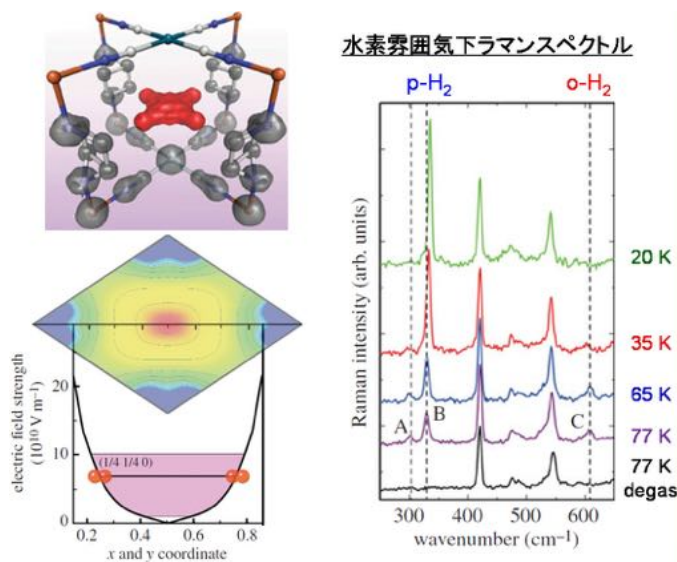


図1 細孔内の電子密度分布と電場 (左) とラマンスペクトルの温度変化 (右)

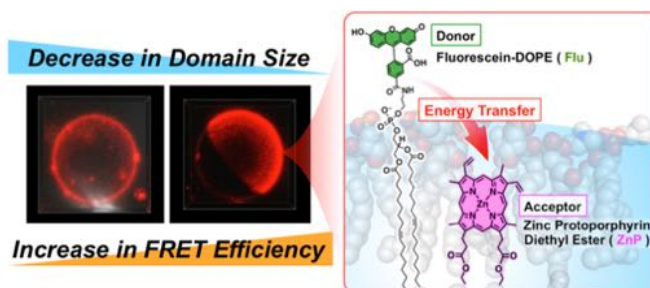


図2 ドメイン構造を利用した FRET の効率化



## ◆ 研究紹介

### 表面配位子を通じたナノ粒子のアシンメトリー設計

中嶋琢也

奈良先端科学技術大学院大学・物質創成科学研究科・准教授

A04 計画研究者



無機結晶は高い構造対称性を有する。結晶中の原子配列の歪みや振れは、高エネルギーの欠陥となる。無機結晶を数個～数千原子からなるクラスター、ナノ粒子までサイズダウンすれば、境界（界面）の影響により非対称化され、そのような欠陥も粒子一つ一つの個性となる。また、本来非対称（キラル）な原子配列を持った無機物質もある。ナノ粒子は高エネルギーな無機表面を安定化するため、その表面は有機配位子で保護される。この際、キラル配位子を用いれば、一方のキラリティを有する欠陥や結晶構造が優先的に安定化され、ナノ粒子の光学活性が発現する。また、吸収波長は違えども、キラル配位子と無機コアの電子状態の混成も光学活性発現の起源とされる。

筆者の取り掛かりは半導体ナノ粒子への光学活性誘起の起源解明にあった。同一のキラル配位子（システイン誘導体）を用いて、吸収波長の異なる半導体（CdS, CdSe, CdTe）を作製、CD スペクトルを比較した。吸収スペクトルの違いにも関わらず、この三種のナノ粒子は同じ CD スペクトルを与えた。つまり、光学活性の起源は共通した構造、つまり Cd ベースの表面構造にある事が示唆された。さらに、この表面キラリティはアキラル配位子に置換後も保持され、無機表面のキラルメモリー効果として報告している（図 1）。<sup>1)</sup> その後、細々と断続的に研究していたが、<sup>2)</sup> 最近、興味深いキラル特性が報告された事から、HgS ナノ粒子の研究に取り組んでいる。HgS はキラル三方晶（cinnabar）を最安定相に有する古くから知られた半導体鉱物である。現在、キラル晶形成におけるキラル配位子の役割を評価しており、明白なキラルメモリー、同一の立体化学を有する配位子を用いた CD の逆転（図 2）、<sup>3)</sup> 同一ナノ粒子における CD 反転現象、配位子のキラル選別などナノ粒子特有の興味深い現象を見出しつつある。

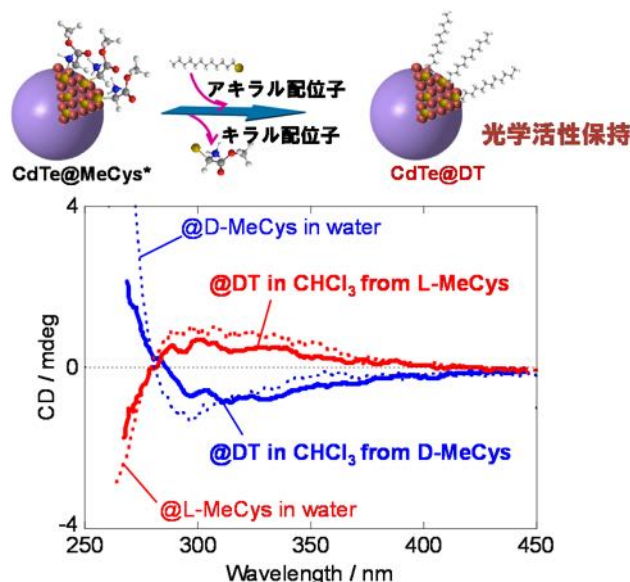


図 1 半導体ナノ粒子のキラルメモリー効果

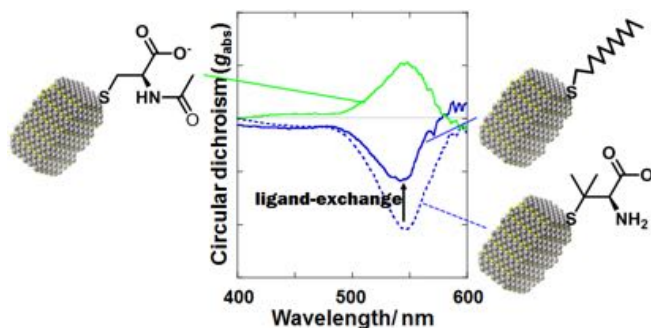


図 2 HgS ナノ粒子の光学活性における配位子依存性

1) *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10342. 2) *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 1269. 3) *Nanoscale*, **2017**, *9*, 11590.



## ◆トピックス

### ・ 錯体化学会第 67 回討論会 S2 シンポジウム“Coordination Asymmetry –Design of Asymmetric Coordination Sphere and Anisotropic Assembly for the Creation of Functional Materials-” 開催報告

本シンポジウムは、2017年9月16-18日に開催された錯体化学会第67回討論会の初日に開催され、本新学術領域に参画している5名の研究者にご講演を頂いた。

山田鉄平先生（九州大学）には、超分子化学を利用した新しい熱電変換システムの構築についてご講演頂いた。山田先生は、熱電変換系として湿式熱化学電池に着目し、ヨウ化物イオンの酸化還元系にシクロデキストリンによる包接挙動を組み合わせることで、飛躍的に熱電変換効率を向上できることを示された。猪熊泰英先生（北海道大学）には、低対称性や柔軟な骨格をもつ架橋配位子をもちいた多孔性配位高分子の開発と特異分子認識能についてご講演頂いた。特に、キラルな糖類や柔軟な架橋配位子からなる多孔性配位高分子の開発と、それらの複雑かつ柔軟な細孔構造に起因する特徴的な分子認識能についてご紹介頂いた。小野田晃先生（大阪大学）には、人為的に化学修飾したたんぱく質キャビティを反応場とした特異な化学反応の開発についてご講演頂いた。具体的には、たんぱく質空間に Ru 錯体触媒を導入することによる高選択的触媒反応や、有機置換基でたんぱく質空間を修飾することによる反応生成物の幾何選択性制御などについてご紹介頂いた。近藤美欧先生（分子科学研究所）には、金属多核クラスター錯体の構造・電子状態を精密に制御することによる水の酸化触媒活性の発現についてご講演頂き、鉄五核クラスター錯体が水の酸化反応に対して天然を凌駕する触媒活性を示すことなどをご紹介頂いた。寺西利治先生（京都大学）には、多様な構造と組成をもつ非対称ナノ粒子の構築とキャリアダイナミクス制御についてご講演頂いた。寺西先生は、従来極めて困難とされてきたイオン性ナノ結晶のアニオンを自在に交換する手法を開発され、得られた非対称ナノ結晶の光励起状態におけるキャリアダイナミクスの自在に制御などについてご講演頂いた。

以上の5名の研究者のご発表に対して、ほぼ満席の会場において活発な議論が行われた。上記の講演で紹介された物質は小分子、たんぱく質、ナノ結晶と多岐にわたり、それらが示す機能も極めて多彩なものであった。しかしながら、いずれの研究においても、その特徴を導き出す要素として「アシンメトリー」が主要な役割を担っており、本新学術領域研究が今後の物質化学の大きな潮流となることを予感させるシンポジウムとなった。

文責 二瓶雅之（筑波大学数理物質系・准教授）



（左：シンポジウム中の発表、右：出席者の集合写真）



## ・第2回日米錯体化学シンポジウム(2<sup>nd</sup> JPN-US Bilateral Meeting on Coordination Chemistry) 開催報告

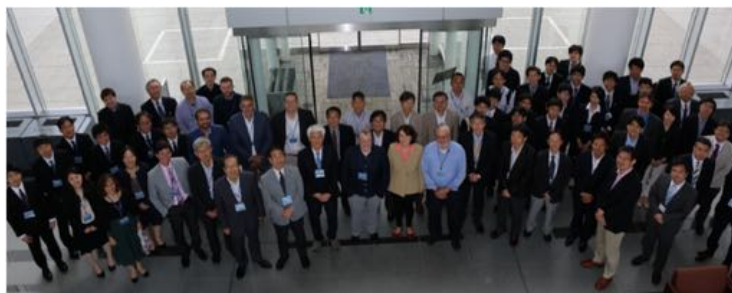
錯体化学会および新学術領域研究「配位アシメトリー」の主催により（日本側：大塩 寛紀・塩谷 光彦、米国側：Jeffery R. Long）、第2回日米錯体化学シンポジウム“2<sup>nd</sup> JPN-US Bilateral Meeting on Coordination Chemistry”が平成29年9月15日から16日まで北海道大学において開催された（以下、敬称略）。

本二国間会議は、特定領域研究「配位空間」（2004-2007、領域代表：北川 進）により錯体化学の国際化を目指し、2006年に第1回日英二国間会議が開催され、2009年新学術領域研究「配位プログラミング」（2009-2013、領域代表：西原 寛）、2016年新学術領域研究「配位アシメトリー」（2016-2020、領域代表：塩谷 光彦）に引き継がれ、2012年からは錯体化学会討論会主催（共催）となった。今回の米国との二国間会議は、前回の2007年から10年ぶりに開催され、米国側からは気鋭の研究者8名：Prof. Jeffery R. Long (UC Berkeley), James K. McCusker (Michigan State Univ.), Kenneth N. Raymond (UC Berkeley), Mircea Dincă (MIT), Paula L. Diaconescu (UCLA), Seth M. Cohen (UC San Diego), T. David Harris (Northwestern Univ.), Theodor Agapie (Caltech)、日本側からは北川 宏、酒井 健、藤田 誠、山下 正廣、塩谷 光彦、君塚 信夫、石谷 治、小江 誠司、大越 慎一、北川 進、寺西 利治、宮坂 等、田中 健太郎、唯 美津木、荘司 長三、内田 さやか、正岡 重行、野呂 真一郎、伊東 忍、速水 真也の20名の諸先生方が参加し、最新の研究成果について講演を行った。

例年と同様に、第67回錯体化学会討論会と連携し、9月14日のウェルカムパーティから始まって、討論会前日の9月15日には一会場で米国側8名、日本側11名が招待講演を行い、討論会初日の16日には米国8名と日本側9名が四つのセッションに分かれて招待講演を行った。例えば15日のシンポジウムでは、討論会前日にもかかわらず88名（一般59名・学生29名）もの参加者を得、会場がほぼ満席となり、多数のパイプ椅子が追加されるほどであった。また、両国で行われている様々な研究課題について分野を横断した講演が行われ、大学院生からシニア研究者まで多くの活発な議論が展開された。討論会中に大型台風18号が接近した中で開催であったため、帰路が危ぶまれるというハプニングもあったが、同じ時間を密に共有することで研究交流・友好がさらに深まったと確信している。

最後に、本二国間会議の企画・運営をサポートしていただいた錯体化学会国際交流委員会（委員長：藤田 誠）、同討論会運営委員会（委員長：酒井 健）、プログラム編成や会場設営・運営で多大なお世話をいただいた、北海道大学第67回錯体化学会討論会実行委員会（委員長：加藤 昌子、事務局：小林 厚志、野呂 真一郎）の諸氏に深く感謝申し上げたい。

文責 塩谷光彦（東京大学大学院理学系研究科・教授）





## ・研究業績

### 新聞掲載等

- 1) 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)らの研究に関する記事が、以下の新聞で報道されました。  
日経産業新聞 2017年9月28日「自ら整列する分子」
- 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)らの研究「開閉可能なポケットを持つナノカーボン製のマイクロキューブ」が、NIMS から2017年8月8日にプレスリリースされました。
- 3) 所 裕子 氏 (筑波大学大学院数理工学物質科学研究科・准教授、A04 計画研究者) らの研究「テラヘルツ光を用いた遠距離セシウム検出法の開発」が、筑波大学、東京大学から2017年8月24日にプレスリリースされました。

### 論文誌表紙掲載等

- 1) 棚瀬 知明 氏 (奈良女子大学理学部化学科・教授、A01 公募研究者)らの論文(*Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 9457)が、Inside Back Cover picture および Hot paper 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*, 967)が、中表紙に選ばれました。(図 2)
- 3) 廣戸 聡 氏 (名古屋大学大学院工学研究科・助教、A01 公募研究者)らの論文(*Chem. Asian. J.* **2017**, *12*, 2311)が、Front Cover picture に選ばれました。(図 3)
- 4) 寺西 利治 氏 (京都大学化学研究所・教授、A04 代表)らの論文(*ChemNanoMat.* **2017**, *3*, 764)が、Front Cover Picture に選ばれました。(図 4)
- 5) 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. Lett.* in press, DOI: 10.1246/cl.170741)が、Editors' Choice に選ばれました。



図 1

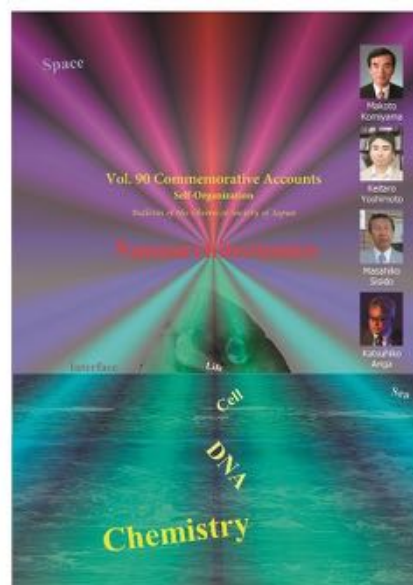


図 2





図 3



図 4

新学術領域「配位アシンメトリー」ニュースレター  
第7号 平成29年10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://asymmetallic.jp/>