



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. 18 December, 2019

Contents:

・ 研究紹介

- A01 公募研究者 藤井 浩 (奈良女子大学大学院自然科学系)
堀内 新之介 (長崎大学大学院工学研究科)
- A02 公募研究者 Daniel PACKWOOD (京都大学物質-細胞統合システム拠点)
- A03 公募研究者 越山 友美 (立命館大学生命科学部)

・ トピックス

- 1) 融合基礎・実習コース「配位アシンメトリーにおける放射光先端計測の利活用 2020」開催案内
- 2) QSCC2019 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-令和 2 年度) 領域番号 2802



◆ 研究紹介

マンガン 4 価サレン錯体の配位子場による不斉構造の制御とその分子機構の解明

藤井 浩

奈良女子大学 研究院自然科学系・教授

A01 公募研究者



最も優れた不斉触媒の一つである Jacobsen 触媒は、2, 4 位に *t*-ブチル基をもつサリチルアルデヒドとシクロヘキシルジアミンから合成されたシッフ塩基錯体であり、金属イオンに配位するエチレンジアミン部位に不斉炭素を有している。中心金属がマンガンイオンの場合、次亜塩素酸を酸化剤として用いてオレフィンの不斉エポキシ化反応を高立体選択的に行うことができる。さらに中心金属がコバルトイオンの場合には、エポキシ化合物の一方の異性体のみを不斉 1, 2-ジオール化合物へと変換でき、さらにその結果、未反応のエポキシ化合物が高い光学選択性で光学分割できる。Jacobsen 触媒は非常に高い不斉収率を与えるため、不斉選択性の分子機構が古くより注目されて研究が行われている。Jacobsen 触媒においても、これまでの多くの不斉触媒と同様にエチレンジアミン部位の不斉により金属イオン周りの配位環境が不斉な構造になっていると考えられていた。しかし、マンガン 3 価イオンやコバルト 2 価イオンをもつ Jacobsen 触媒の構造解析が行われた結果、サレン配位子はほとんど平面的な構造をしていることが明らかとなった。この結果は、Jacobsen 触媒がどのようにして高い不斉選択性を獲得しているのかという問題を提起した。この問題を解明するため、Jacobsen 触媒の不斉選択性の研究が実験、理論の両面から行われたが、未解明のままである。我々は、この問題を解明するための鍵は反応中間体となる高原子価状態の Jacobsen 触媒にあると考え、マンガン 3 価 Jacobsen 触媒やコバルト 2 価 Jacobsen 触媒から高原子価状態の錯体の合成を試みた。その結果、いくつかのマンガン 4 価錯体やコバルト 3 価錯体の構造解析に成功した。これらの研究成果から、マンガン 4 価 Jacobsen 触媒は、塩素イオンのような配位力の弱い配位子では平面構造をとるが、アジドイオンやアルコキシドのような配位力の強い配位子が軸位に配位するとサレン配位子が不斉な階段状の構造に大きく変化することを見いだした。さらにマンガン 4 価 Jacobsen 触媒に酸化剤であるヨードソメシチレンが付加した錯体の合成と構造解析に初めて成功した(研究遂行能力欄²⁾)。構造解析の結果は、ヨードソメシチレンの付加によりサレン骨格が大きく階段状に不斉構造変化していること、これにより酸素原子がアシンメトリーな環境となっていることを示した(図 1)。さらに、この錯体がオレフィンと反応すると高い不斉収率でエポキシ化合物が生成することを示した。以上の結果は、この不斉構造変化の機構の解明が不斉選択性の機構の解明につながることを示している。本研究では、軸配位子の配位力はマンガン錯体のどのような因子に影響を与えて構造変化を誘導しているのかという問題の解明をめざす。

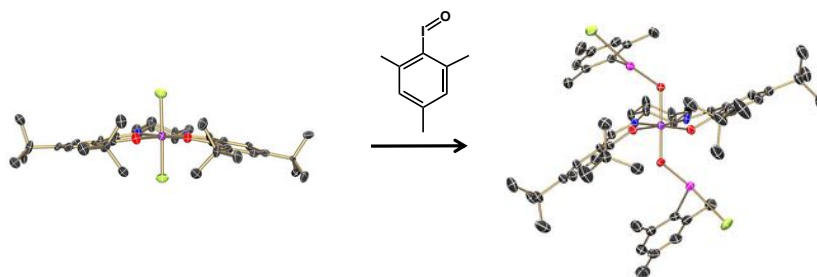


図 1. Jacobsen 触媒の軸配位子による構造変化

1) I. Araki, K. Fukui, H. Fujii, *Inorg. Chem.* **2018**, 57, 1685.

2) C. Wang, T. Kurahashi, H. Fujii, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 7809.



◆ 研究紹介

可逆な結合形成と分子間相互作用の協奏作用に基づく 非対称性超分子集合体の創成

堀内 新之介

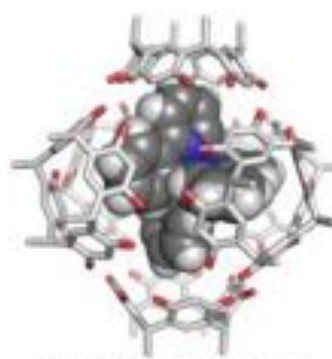
長崎大学 大学院工学研究科・助教

A01 公募研究者

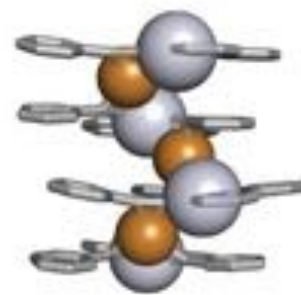


自然界では DNA やたんぱく質をはじめとする不斉小分子の高次集合体が、様々な可逆な結合・相互作用を介して生体活動を担っている。天然の複雑な仕組みを人工系にも取り入れるため、自己集合・自己組織化を駆動力として様々な高次構造体が合成されてきた。一方これまで我々は、複数の相互作用および可逆な結合を用いた発光性超分子の合成とその発光特性の解明を行ってきた。この手法の最大の特徴は、超分子形成過程で強弱様々な相互作用や結合生成が互いに影響しあうため、コンポーネントの初期構造をわずかに変えるだけで最終生成物の構造・対称性・物性をコントロールできる点にある。本研究では、我々のグループで見出した分子集合体の合成ストラテジーを活用し、非対称構造を有する新規発光性超分子集合体の創出と非対称構造に由来する新奇光機能開拓を目指す。実際には、以下に示す2種類の超分子集合体を利用する。

最近我々は、レゾルシン[4]アレーンとカチオン性金属錯体を超分子化することで、錯体内包型の発光性超分子を合成できることを報告している(図1左)^{1,2)}。この超分子形成には、カプセル形成にレゾルシン[4]アレーンの水素結合と錯体包接にカチオン- π 相互作用という、役割の異なる複数の相互作用が用いられており、コンポーネントを混ぜるだけの1ステップで超分子構造が組み上がる。この超分子化に伴い、内包された錯体の発光特性が向上(高エネルギー化, 高効率化, 長寿命化)することも明らかにしている。本研究ではこの成果をもとにして、Induced-fit型で非対称な錯体内包型超分子が形成可能であることを実証する。この錯体内包型超分子に関する研究と並行し、白金錯体を支持配位子として用いた発光性サンドイッチ錯体の創成を行う。これまでに貨幣金属と支持配位子間の可逆な結合形成を利用することで、金属イオンの可逆な包接挙動や異性化挙動を示すサンドイッチ錯体が得られることを見出している^{3,4)}。そして最近、支持配位子を変えることで配位子間相互作用を誘起し、サンドイッチ構造が多層構造へと拡張されたマルチデッカー型の超分子集合体が得られることも明らかにした(図1右)。本研究ではこれらの超分子集合体を利用し、非対称構造に由来した特異な物性発現を目指す。



錯体内包型発光性超分子



マルチデッカー型発光性超分子

図1. 本研究で用いる発光性超分子集合体

- 1) S. Horiuchi, H. Tanaka, E. Sakuda, Y. Arikawa, K. Umakoshi, *Chem. Eur. J.* **2016**, 22, 17533.
- 2) S. Horiuchi, H. Tanaka, E. Sakuda, Y. Arikawa, K. Umakoshi, *Dalton Trans.* **2019**, 48, 5156.
- 3) M. Ueda, S. Horiuchi, E. Sakuda, Y. Nakao, Y. Arikawa, K. Umakoshi, *Chem. Commun.* **2017**, 53, 6405.
- 4) H. Shinnosuke, M. Sangjoon, S. Eri, I. Akitaka, A. Yasuhiro, U. Keisuke, *Dalton Trans.* **2018**, 47, 7113.



❖ 研究紹介

金属錯体の非対称性に基づく二次元磁性 第一原理構造予測で材料探索

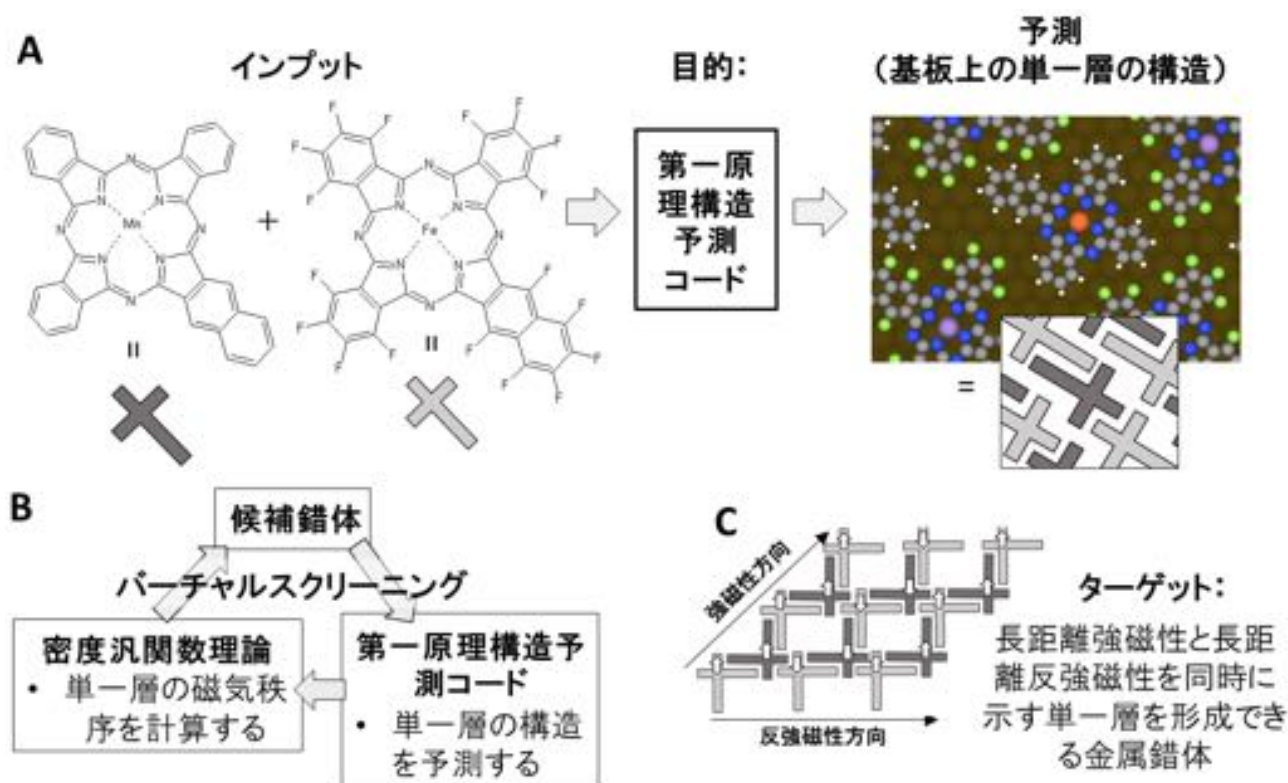


Daniel PACKWOOD

京都大学物質-細胞統合システム拠点・講師

A02 公募研究者

長距離磁気秩序を示す二次元材料はスピントロニクスのために非常に期待されている。本研究では、非対称金属錯体の自己組織化で形成した単一層を対象とし、第一原理から単一層の構造を予測できる理論手法の開発を目指す (図 A)。また、この理論手法によるバーチャルスクリーニングを行い、長距離磁気秩序を示す単一層を形成できる金属錯体を探索する (図 B)。この探索を行うために、不對電子間の相互作用 (強磁性相互作用、反強磁性相互作用) が電子間距離に依存することを活かす。具体的に、金属錯体の非対称性による単一層中の不對電子間距離に変異を導入し、新たなスピン配置を引き起こす (図 C)。そして、非対称性を維持しながら金属錯体間相互作用を最適化して、長距離の強磁性・反強磁性を同時に示す単一層を形成できる金属錯体を絞り込む。





◆ 研究紹介

非対称な細胞膜への金属錯体の化学修飾と反応制御

越山 友美

立命館大学 生命科学部・准教授

A03 公募研究者



球状人工膜であるリポソームは、細胞膜モデルとして発見当初から様々な合成分子の導入が試みられ、古くは金属錯体とリポソームの融合による酸化反応や電子移動反応などの酵素模倣反応が報告されている。近年、比較的取り扱いが容易であり、加えて人工膜の解析手法の進歩により、リポソーム膜への金属錯体導入と反応制御に関する研究は増加傾向にある。我々はこれまでに、親脂質性金属錯体を設計することでリポソーム膜に金属錯体を固定化し、水からの酸素発生反応¹⁾、光誘起一酸化窒素放出²⁾、光誘起エネルギー反応³⁾などを報告し、表面電荷などの脂質膜環境による金属錯体の反応制御を示してきた(図1)。しかしながら、リン脂質の自己集積により複数の金属錯体を同時に膜へ集積化できる利点がある一方で、リポソームは「対称膜」であるため、外表面と内表面の両方に金属錯体が配向し、また、流動性を有するため異種金属錯体間の相対配置が

定まらず、その結果、金属錯体の反応効率の低下を引き起こすなど、解決すべき問題点がある。

そこで本新学術領域研究では、「非対称膜」である細胞膜に着目し、細胞膜を金属錯体の新たな反応場として利用するための方法論の確立に取り組む。細胞膜の内部表面には細胞骨格が存在し、膜の内外で異なる構造を有する。つまり、非対称である細胞膜を足場として金属錯体を異方向的に固定化できれば、膜上での金属錯体の配向、および相対配置の制御による精密な錯体の反応制御が可能になると考えられる。まずは、蛍光による解析が可能な発光性金属錯体を用いた光誘起エネルギー移動反応、および光触媒反応を検討し、非対称な細胞膜を金属錯体が関与する化学反応の制御場として利用するための基盤技術を確立する。

1) T. Koshiyama, N. Kanda, K. Iwata, M. Honjo, S. Asada, T. Hatae, Y. Tsuji, M. Yoshida, M. Okamura, R. Kuga, S. Masaoka, M. Ohba, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 15126.

2) K. Nakanishi, T. Koshiyama, S. Iba, M. Ohba, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 14200.

3) T. Hatae, T. Koshiyama, M. Ohba, *Chem. Lett.* **2017**, *46*, 756.

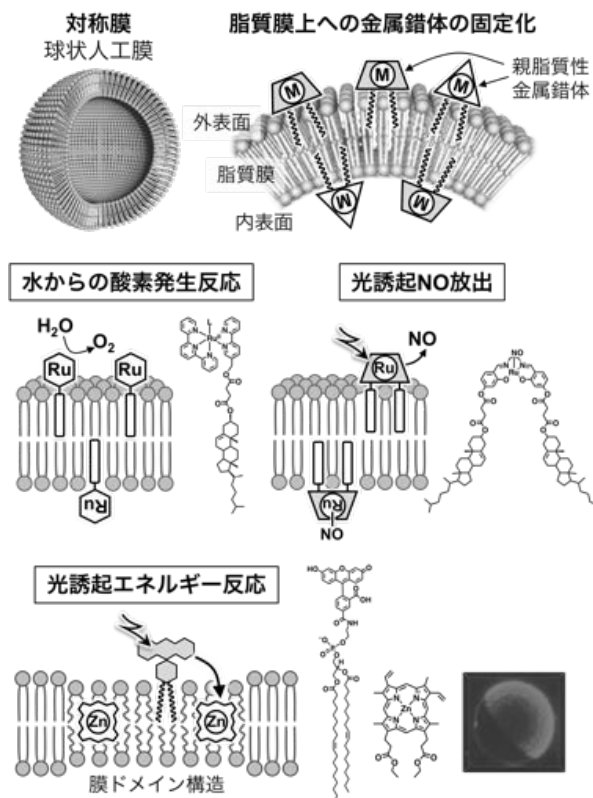


図1 リポソーム膜上での金属錯体の反応制御



◆トピックス

・融合基礎・実習コース「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 2020」開催のお知らせ

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 2020」を開催します。本コースは、配位アシンメトリーにおける放射光 X 線の利活用を一層促進することを目的に、2017 年の第一弾に引き続き開催されますが、今回は最近リリースされたリガク社の「SmartLab Studio II」によるリートベルト解析粉末回折ソフトウェアを用いた粉末構造解析の講義・実習を中心とし、粉末構造解析の測定とリートベルト解析など、粉末構造解析の基礎から実際までをていねいに解説します。当日は、SPring-8 のビームラインを使った実習に加え、成果事例の講演ならびに SPring-8/SACLA の見学会が含まれます。ぜひ奮ってご参加ください。

【日時】

2020 年 1 月 20 日(月) 13:00 ～ 1 月 21 日(火) 15:45

【場所】

SPring-8 上坪記念講堂（講義、解析実習）、BL02B2（実習）

【対象者】

錯体化学分野の若手研究者を中心に 20 名程度を募集

*実習に参加するためには、放射線従事者登録（RIX コース受講者）が必要です。RIX コース未受講者の方には、実習を見学ということで参加していただくことは可能です。

【申込方法】

次の URL へアクセスし、参加登録のページへ進み、必要事項を記入の上お申込みください。

<http://www.spring8.or.jp/ja/science/meetings/2020/200120/>

【申込締切】

2019 年 12 月 25 日(水) 10:00（予定）

*参加希望者多数の場合は、締切日以前に募集を終了することがあります。

【プログラム】

1 月 20 日(月)【ビームライン講義・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 研究成果紹介：久木一朗（北海道大）

13:55 粉末ビームライン基礎講習：河口彰吾（JASRI）

14:25 コーヒーブレイク

14:40 粉末構造解析実習「ピークサーチ」：佐々木明登、姫田章宏（リガク）

15:40 粉末構造解析実習「指数付け」：佐々木明登、姫田章宏（リガク）

17:40 粉末構造解析実習「位相決定」：佐々木明登、姫田章宏（リガク）

18:40 1 日目終了、宿舎チェックイン

19:00 夕食



1月21日(火)【ビームライン実習、SPring-8/SACLA 見学】

9:20 集合

9:30 粉末構造解析実習「リートベルト解析」：佐々木明登、姫田章宏（リガク）

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

【留意事項】

- 使用言語は日本語です。
 - 本研修会の参加には SPring-8 ユーザ登録、放射線従事者登録などの諸手続きが完了されていることが必要です。
 - 持ち込み希望サンプルについては、安全管理室審査の手続きが必要となります。手続きに関する案内は参加受付後ご連絡させていただきます。
 - 参加者への連絡などはすべて e-mail で行います。参加の手続きにはオンライン登録や書類のダウンロードが必要です。インターネットに接続できる環境をご用意ください。
 - 研修会への参加は無料です。
 - 研修会参加者への旅費支給等はありません。
 - 申込者多数の場合の調整は、事務局・世話人に一任願います。
 - 参加者は、単結晶あるいは粉末の結晶構造解析の経験を有することが望ましいです。
 - 研修会当日に宿泊が必要な方は、SPring-8 交流施設を参加申し込み時に予約いただけます（シングル 2000 円/泊、ツイン 3000 円/泊）。
- ただし、交流施設の予約状況によっては、ご利用いただけない場合もありますので、ご了承下さい。

【問い合わせ先】

実習コースの内容等について：

（公財）高輝度光科学研究センター利用研究促進部門 杉本邦久 e-mail：ksugimoto@spring8.or.jp

参加登録等について：（公財）高輝度光科学研究センター利用推進部 普及情報課

担当：辻本 Tel：0791-58-2785 Fax：0791-58-2786 e-mail：jasri-event@spring8.or.jp

【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）

【世話人】

兵庫県立大学大学院物質理学研究科 阿部正明

高輝度光科学研究センター利用研究促進部門 杉本邦久



・ QSCC2019 開催報告

開催日 : 2019年9月19日～9月22日

開催場所 : 名古屋大学 東山キャンパス

参加人数 : 約100名 (うち学生 約30名)

台湾 8名 : Shie-Ming Peng, Yi-Chou Tsai, Kuang-Lieh Lu, Chen-Hsiung Hung, Ching-Wen Chiu, Hsueh-Ju Liu, Mu-Chieh Chan, Ming-Li Tsai

シンガポール 6名 : John Yip, Weng Kee Leong, Wee Han Ang, Dan Zhao, Han Sen Soo, Rowan D. Young

香港 6名 : Vivian Wing-Wah Yam, Zhengtao Xu, Fuk Yee Kwong, Ken C. F. Leung, Ho Yu Au-Yeung, Man-Kin Wong

日本 15名 : Yoshihito Watanabe, Mitsuhiko Shionoya, Kazuyuki Ishii, Kohtaro Osakada, Shigeyuki Masaoka, Mizuki Tada, Masaaki Ohba, Sayaka Uchida, Nobuto Yoshinari, Atsushi Kobayashi, Masayuki Nihei, Hiroaki Iguchi, Zhongyue Zhang, Kiyonori Takahashi, Takashi Takeda

日本-台湾-シンガポール-香港合同錯体化学会議 (QSCC2019) (主催: 錯体化学会、共催: 分子科学会、名古屋大学、新学術領域研究「配位アシンメトリー」、新学術領域研究「ソフトクリスタル」) を令和元年9月19日から22日まで名古屋大学において開催した。今年の錯体化学会討論会は分子科学会と連続の日程で同じ名古屋大学にて行われ、この絶好の機会に QSCC2019 は両学会とのジョイント国際シンポジウムとして開催することができた。9月19日にウェルカムパーティーでスタートし、錯体化学会討論会前日および分子科学会討論会最終日に当たる9月20日に1件の基調講演 (Prof. Shie-Ming Peng) を含めた20件の招待講演を野依学術交流会館において行った。分子科学会からの招待講演者4名を含めた多くの発表において、多数の当日参加者が来場し、白熱した議論が交わされた。両学会のジョイントが、発表者のみならず参加者にも刺激的で有益であったと思われる。翌日は錯体化学会討論会内の各セッションに分かれて15件の招待講演を行い、錯体化学会討論会参加者も交えたディープな議論が展開された。また海外招待講演者には錯体化学会討論会初日のポスター会場も見学してもらい、興味あるポスターには積極的に議論に加わっていただいた。英語の発表に不慣れな学生には少し負担だったかもしれないが、今後の国際化を考えれば有益な経験になったのではないと思われる。22日には錯体化学討論会の懇親会にも参加してもらい、同じ時間を密に共有することで研究交流のみならず、研究者間の信頼醸成にも役立てられたものと確信している。

本会議に参加したほぼ全ての研究者は、配位結合に基づく多様な集積体を自在に操ることで様々な物性を発現させる合成化学的アプローチを展開しており、本領域の根幹である配位化学や空間アシンメトリーに深く関係していた。本会議において展開されたディスカッションや研究者間の交流は、今後の研究を担う若手研究者や大学院学生に対して非常に刺激のかつエンカレッジするものであり、本領域のさらなる発展に大きく貢献するものであった。また、関連する新学術領域研究 (「ソフトクリスタル」) とのジョイントシンポジウムとしてそれぞれの観点から意見交換が行われたことは有意義であった。



QSCC2019 集合写真

小林厚志・加藤昌子（北海道大学大学院理学研究院）

・研究業績

新聞掲載等

1) 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)らの研究「マイクロサイズのシート構造とナノサイズのかご構造の自己集合過程 : どの段階で運命づけられるのか?」(*Commun. Chem.* **2019**, *2*, 128)が、東京大学からプレスリリースされました(2019年11月15日)。

受賞等

1) 芳賀 正明 氏 (中央大学理工学部・教授、A02 公募研究者)が、以下の賞を受賞しました。

・令和元年度 錯体化学会賞 (錯体化学会第69回討論会、2019年9月22日)

2) 秋根 茂久 氏 (金沢大学ナノ生命科学研究所・教授、A01 計画研究者)が、以下の賞を受賞しました。

・令和元年度 錯体化学「学術賞」 (錯体化学会第69回討論会、2019年9月22日)

3) 有賀 克彦 氏 (物質・材料研究機構・主任研究者、A03 計画研究者)が、以下に選出されました。

・Highly Cited Researchers 2019 (Web of Science Highly Cited Researchers、2019年11月20日)

論文誌表紙掲載等

1) 二瓶 雅之 氏 (筑波大学数理物質系・准教授、A04 計画研究者)らの論文(*Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 11912)が、Supplementary Cover Art に選ばれました。(図1)

2) 久木 一郎 氏 (北海道大学電子科学研究所・准教授、A03 計画研究者)らの論文(*J. Mater. Chem.* **2019**, *7*, 10818)が、Back Cover Picture に選ばれました。(図2)

3) 秋根 茂久 氏 (金沢大学ナノ生命科学研究所・教授、A01 研究計画者)らの論文(*J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 15597)が、Supplementary Cover に選ばれました。(図3)

4) 秋根 茂久 氏 (金沢大学ナノ生命科学研究所・教授、A01 研究計画者)らの論文(*Tetrahedron Lett.* **2019**, *60*, 2049)が、Cover Picture に選ばれました。(図4)



- 5) 劔 隼人 氏 (大阪大学大学院学院基礎工学研究科・准教授、A01 公募研究者)の論文(*Inorg. Chem.* **2019**, 58, 12565)が、Supplementary Cover に選ばれました。(図 5)
- 6) 芳賀 正明 氏 (中央大学理工学部・教授、A02 公募研究者)らの論文(*J. Mater. Chem. C* **2019**, 7, 12491)が、Front Cover に選ばれました。(図 6)

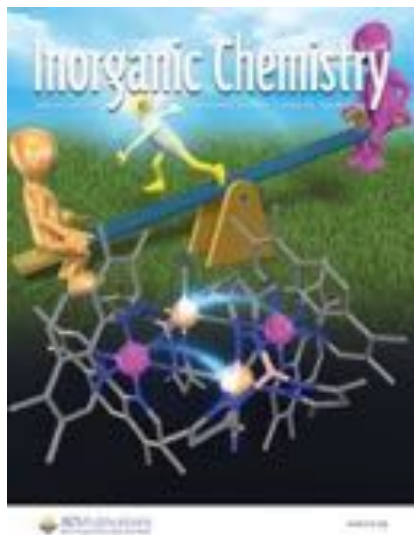


図 1

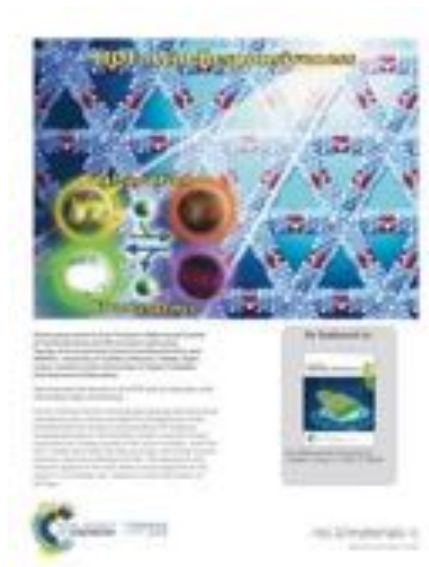


図 2



図 3



図 4

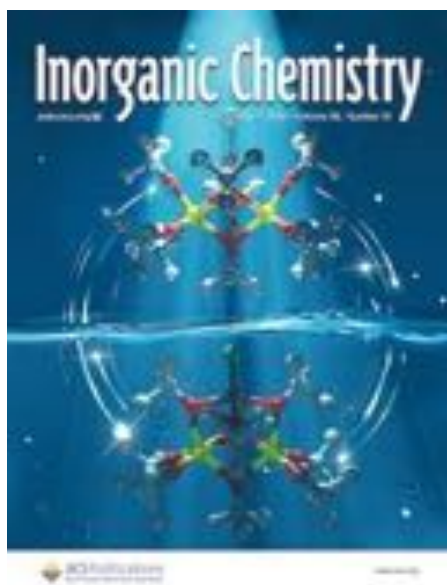


図 5



図 6

新学術領域「配位アシンメトリー」ニュースレター
第 18 号 令和元年 12 月 13 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：寺西利治（京都大学化学研究所）
<http://asymmetrical.jp/>