



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. 23 September, 2020

### Contents:

#### ・ 成果紹介

- A01 計画研究者 唯 美津木 (名古屋大学物質国際研究センター)  
A02 計画研究者 彌田 智一 (同志社大学ハリス理化学研究所)  
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領域)

#### ・ 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」  
(平成 28-令和 2 年度) 領域番号 2802



## ◆成果紹介

### 表面の異方性を活用した配位アシンメトリーの構築

唯 美津木

名古屋大学物質国際研究センター・教授

A01 計画研究者



本研究では、二次元界面である固体表面を、異方性を有する巨大配位子とみなし、固体表面・界面を利用した配位アシンメトリー構造の構築と機能化に取り組んでいる。これまでにシリカなどの固体表面において、ホモキラル固定化表面を調製し、金属錯体や金属クラスターを配位させることで、固体表面に特有の配位アシンメトリーを生み出すことに成功した。また、固体表面における配位アシンメトリーの構造解析に取り組み、溶液とは異なる配位構造を有した選択的触媒反応場を創出した。

#### 1. 表面からの多点配位が生み出す表面アシンメトリック配位構造の創出 (A01 秋根先生、江原先生との共同研究)

ヘリシティを有する Co<sub>3</sub> 核メタロホスト錯体をアキラルな配位子を用いてシリカ表面に固定化し、固定化 Co<sub>3</sub> 核錯体のキラリティを誘起するキラルアミン配位子を配位させることで、溶液中での Co<sub>3</sub> 核錯体とキラルアミンの配位では得られない表面特有の配位アシンメトリーを発現させることに成功した。拡散反射円二色性スペクトルと DFT 計算による検討から、シリカ表面の水酸基からのコバルトへの多点配位が表面で進行することで、シリカ表面において溶液とは異なるヘリシティ構造が発現することが示唆された。

#### 2. 固定化ホモキラル配位子を利用した固体表面上での配位アシンメトリー誘起

シリカ表面上に *R/S* どちらかの立体配座のみをもつホモキラル固定化表面を調製し、表面の不斉点への金属錯体の固定化配位により、アキラルな錯体から表面で配位アシンメトリーを誘起させることに成功した。シリカ表面上に、*R/S* それぞれのキラルアミドを有する固定化ホモキラル配位子を調製、固定化し、これにアミノトリフェニレート配位子を有するアキラルな V 錯体を配位させることで、シリカ表面上における V 錯体のキラルアミド配位子への配位とそれに誘起される表面での円二色性の発現を明らかにした (図 1)。

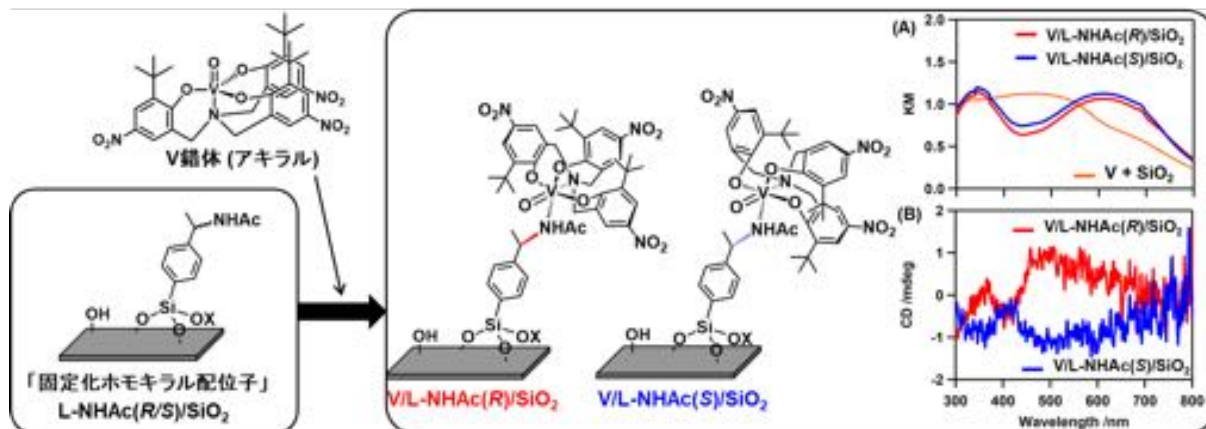


図 1. 固定化ホモキラル配位子による固体表面上での配位アシンメトリー構築。



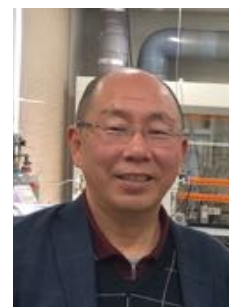
## ❖成果紹介

### バイオテンプレート量産プロセスによる金属マイクロコイルの作製と電磁波応答キラル機能探索

彌田 智一

同志社大学ハリス理化学研究所・教授

A02 計画研究者



本研究では、マイクロメートルスケールのらせん形状をもつ藻類スピルリナを鋳型に、無電解めっきによって、精密加工では作製困難な微小サイズの金属マイクロコイルの量産プロセスを開発し、そのアシメトリー・キラル機能の解明と創成を目的とした。第一に、6 G 電波吸収材料をめざし、種々の高分子材料から低密度、軽量、電波透過性、加工性に優れた発泡ウレタンおよび発泡スチロールを媒体とするニッケルマイクロコイル分散シートを作製し、わずか2 wt%コイル含有率、シート厚5 mmで、200 GHz から>1.5 THzの超広帯域で、透過率 <0.1%、反射率 <1%を実現した(図1)。銅マイクロコイル分散パラフィンシートと同様、>800GHzの超広帯域で、巨大な円二色性を示す<sup>1,2</sup>。個々のマイクロコイルコイルを「キラル分子」と見なすと、みかけの吸光係数 $\epsilon \sim 10^{12} \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ に達し、非線形的かつコイル集団に特異な電波吸収メカニズムが予想される。この分子の光吸収と異なる決定的な実験事実として、THz光パルスで励振されたニッケルマイクロコイル1本からの再放射パターンを実時間・実空間で可視化に成功した。これは、ヘリカルアンテナの dipole mode、axial mode の電場分布を、位相情報も含めて、世界最小の時空間分解能で観測したものである。金属 $\mu$ コイル分散シートの高効率電波吸収は、この異方的な再放射と励振の繰り返しによるものと結論した(図1)。

マイクロコイルの運動キラル機能として、スピルリナ(誘電体マイクロコイル)および金属マイクロコイルが微小電極間の直流電圧印加により、1本がトラップされ、コイル軸周りの回転運動を見出した。巻方向および誘電体か伝導体かによって、回転方向が異なるキラル運動を明らかにした<sup>3</sup>。これは、微小モーターの動作原理と運動キラリティを提案するものである。

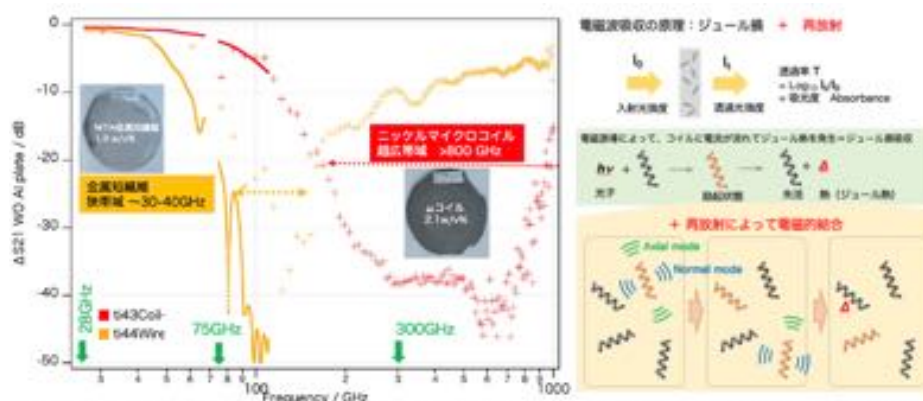


図1 ニッケルマイクロコイル分散発泡ウレタンシートのミリ波・テラヘルツ帯電波吸収特性(透過ロスS21)は、>800GHzに及ぶ超広帯域である。一方、線径10 $\mu$ m、線長1mmの金属短繊維分散は、100GHz共振吸収帯は、30-40 GHzの狭帯域。高効率な電波吸収は、ジュール損に加えて、再放射による連鎖的プロセスが重要。

1. K. Kamata, T. Iyoda et al., *Sci. Rep.* **2014**, 4, 4919.
2. T. Notake, K. Kamata, T. Iyoda, C. Ohtani, H. Minamide, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2019**, 58, 032007.
3. D. Yamamoto, T. Iyoda, K. Yoshikawa et al., *J. Chem. Phys.* **2019**, 150, 014901.



## ◆成果紹介

### 構造不斉を有するナノ粒子のキラリティ制御

中嶋 琢也

奈良先端科学技術大学院大学物質創成科学領域・准教授

A04 計画研究者



金属・半導体を構成要素とするナノ粒子は、光・電子・磁気物性において優れた一次物性を示す。さらに、その構造や電子状態の非対称化により、光学活性やスピン偏極をはじめとした高度な物性の創発が期待される。一方、無機物質の特徴は無機結晶ならではの構造堅牢性にある。すなわち、応答性や柔軟性などの特徴は有機物の高次構造や金属錯体の配位構造特有のものであり、無機結晶とは縁遠い性質であるというのが共通認識とされてきた。本課題では、無機結晶の構造制御剤としてキラル有機配位子を用い、ナノ粒子の構造非対称化に取り組み、ナノ粒子特有の高度な構造制御性を見出した。

【半導体ナノ結晶におけるキラル反転・キラル増幅】キラルな原子配列を最安定相として有するシナバー(硫化水銀)ナノ粒子において、有機配位子のキラル配位構造変化に依存した、キラリティ反転を見出した(*Angew. Chem. Int. Ed.* 2018)。システイン誘導体の複数のキラル二座配位構造とその動力学・熱力学的相対安定性のインタープレイにより、動力学的に安定なエナンチオマー結晶から、熱力学的に安定な鏡像体結晶への変換が光学活性の反転を導くことを考察した。さらに、この機構は、鏡像体結晶を有するナノ粒子間での Ostwald もしくは Viedma ripening としてシナバーナノ粒子における粒子成長とシンクロしたエナンチオ純度向上機構として実証した(*Chem. Mater.* 2020)。

【銀ナノクラスターにおけるキラリティ制御】 $\text{Ag}_{29}(\text{dithiolate})_{12}$ の一般組成式を有する銀クラスターが構造不斉を有することを見出し、キラル HPLC によるエナンチオマー分離に成功した(*Chem. Sci.* 2020, 図1)。このクラスターは正二十面体から僅かに歪んだ  $\text{Ag}_{13}$  コアとそれを取り囲む  $\text{Ag}_{16}$  原子、dithiolate 配位子 12 分子からなる外殻により形成され、外殻には 4 つの等価な  $\text{Ag}(\text{dithiolate})_3$  ユニットが存在する(図1)。この  $\text{Ag}(\text{dithiolate})_3$  ユニットにおいて、二座配位子は  $C_3$  対称に配向し、明確な構造キラリティを有する。キラルな dithiolate であるジヒドロリポ酸を用いることで、いずれか一方の配位子配向が安定化されるが、そのエネルギー差は僅かであり、 $\text{Ag}(\text{dithiolate})_3$  ユニット(図1)における相対安定性に依存する。dithiolate 配位子の化学構造に加え、クラスター間相互作用、中心 Ag 原子へのゲスト結合などにより  $\text{Ag}(\text{dithiolate})_3$  ユニットにおける左右キラリティの相対安定性が容易に逆転し、クラスター全体における不斉構造反転を導くことを見出した(発表準備中)。

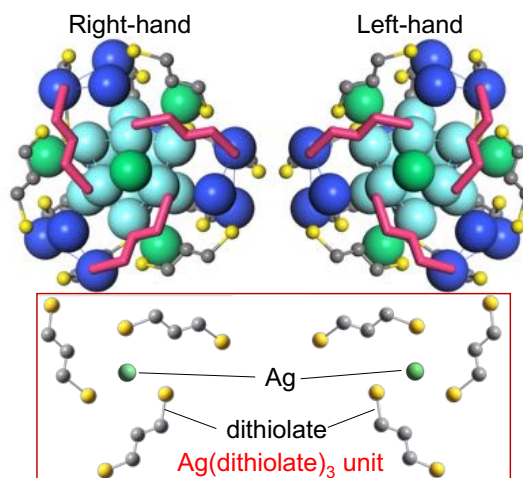


図1.  $\text{Ag}_{29}$  クラスターと  $\text{Ag}(\text{dithiolate})_3$  ユニットのモデル図



## ◆トピックス

### ・研究業績

#### 受賞等

- 1) 井本 裕頭 氏 (京都工芸繊維大学大学院工芸科学研究科・准教授、A01 公募研究者) が以下の賞を受賞しました。
  - ・第66回高分子研究発表会 (神戸) ヤングサイエンティスト講演賞 (高分子学会関西支部、2020年7月10日)
  - 受賞内容：実践的合成法開拓に基づく機能性有機ヒ素高分子・超分子の創出
- 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) が以下の賞を受賞しました。
  - ・2020年度 (第16回) 野副記念奨励賞 (基礎有機化学会、2020年8月17日)
  - 受賞内容：電子顕微鏡を用いた有機分子およびその集合体の動的過程の研究

#### 論文誌表紙掲載等

- 1) 堀内 新之介 氏 (長崎大学工学研究科・助教、A01 公募研究者)らの論文 (*Dalton Trans.* **2020**, *49*, 8472)が、Front Cover に選ばれました。(図1)
- 2) 井本 裕頭 氏 (京都工芸繊維大学大学院工芸繊維科学研究科・准教授、A01 公募研究者) らの論文 (*Eur. J. Org. Chem.* **2020**, *2020*, 3965) が、Front Cover に選ばれました。(図2)
- 3) 井本 裕頭 氏 (京都工芸繊維大学大学院工芸繊維科学研究科・准教授、A01 公募研究者) らの論文 (*Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 9587) が、Cover Picture に選ばれました。(図3)



図 1

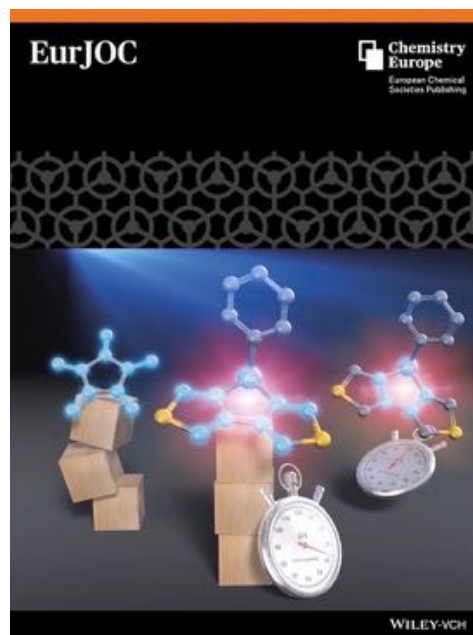


図 2

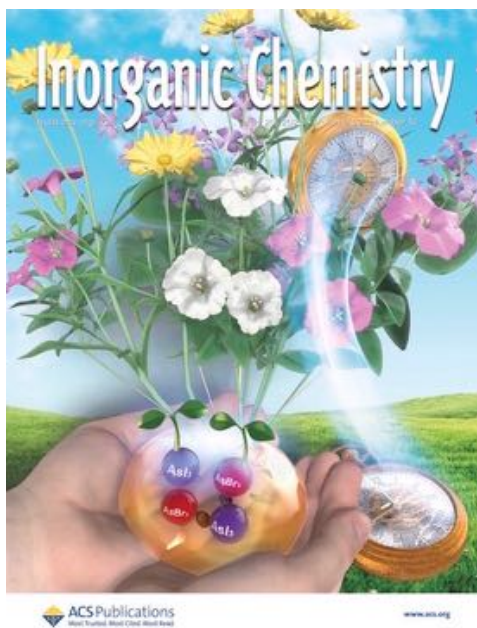


図 3

新学術領域「配位アシンメトリー」ニュースレター  
第 23 号 令和 2 年 9 月 16 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://asymmetallic.jp/>