SPACC
先端錯体工学研究会
The Society of Pure and Applied Coordination Chemistry

News Letter
(April, 2022)

SPACC ニュースレター
(2022 年 4 月号)

目次

1. 研究紹介
「フェノチアジンドナー部位をもつジシラン分子の発光挙動の解明」

東京大学 大学院理学系研究科化学専攻
東京都立大学 都市環境学部環境応用化学科
中江 豊崇

2. 2021 年度 先端錯体工学研究会学生研究奨励賞 受賞者 研究紹介
「A study on rapid detection of bacteria that produce extended-spectrum β-lactamase by matrix assisted laser desorption/ ionization time-of-flight mass spectrometry」

東京医療保健大学大学院 医療保健学研究科 感染制御学領域
加地 大樹

3. 2020 年度 先端錯体工学研究会学生研究奨励賞 授賞式

4. SPACC 一般会員および学生会員ご入会のお願い

5. 今後の行事予定および事務局からのお知らせ

★賛助会員からのお知らせ

1. 研究紹介

フェノチアジンドナー部位をもつジシラン分子の発光挙動の解明

東京大学大学院理学系研究科化学専攻
中江 豊崇
E-mail: nakae@chem.s.u-tokyo.ac.jp

すり潰しやずり、剪断などの機械的刺激により発光色が変化する現象をメカノクロミック発光(MCL)と呼ぶ。このような MCL を示す化合物は近年注目を浴びており、セキュリティインクなどへの応用が期待されている。

このような MCL を示しやすい部位として 10-アリールフェノチアジンが知られている。フェノチアジンは二つの配座異性体をとり（図 1)、機械的刺激により準安定な擬アキシャル型の構造から安定な擬エクアトリアル型に変化することで、HOMO-LUMO 間のエネルギー差が変化し、結果として発光色が変化する機構が知られている[1]。そのほかにも、電子アクセプター部位の会合状態の変化や[2]、蛍光-りん光の光物理過程の変化 [3] に基づくメカノクロミック発光がフェノチアジン部位を持つ系で報告されている。今回我々はジシラン分子にフェノチアジン部位を組み込むことで、既知の機構とは異なるメカノクロミック発光を見出したので紹介する[4]。

フェノチアジン部位を持つジシラン化合物 1（図 2）は、所属グループで開発されたパラジウム触媒によるヒドロジシランとヨウ化アリールとのカップリング反応[5]により合成された。この化合物のヘキサン溶液から得た固体は 365 nm の紫外光照射下で青緑色(λ_{max} = 476 nm)の発光を示す（図 2 左下)。この固体を乳鉢ですりつぶすと黄色（λ_{max} = 540 nm）の発光を示し（図 2 右下)、化合物 1 がメカノクロミック発光性分子であることが明らかとなった。このすりつぶした後の黄色発光性の固体をペンタンやヘキサンの蒸気下に置くと元の青緑色の発光色に戻る。すりつぶし試料、及びその後溶媒蒸気へ暴露した試料の粉末 X 線回折測定から、この発光色の変化は、アモルファス相と結晶相の間の変化に関係していることが明らかとなった。

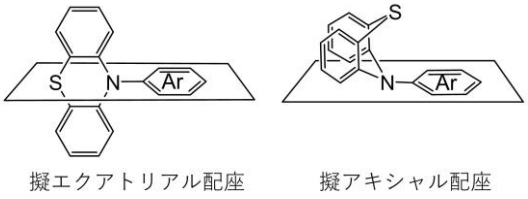


図 1. 10-アリールフェノチアジンの二つの配座異性体。

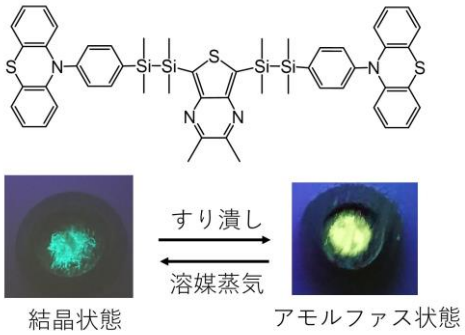


図 2. 上）化合物 1 の構造。下）化合物 1 が示すメカノクロミック発光（365 nm 光照射)。

単結晶 X 線構造解析の結果、この化合物の 2 つのフェノチアジン部位は結晶中で擬エクアトリアル型の構造を取ることが明らかになった。前述のように、一般的にフェノチアジンの安定な配座は擬エクアトリアル型である。したがって、よく知られている「準安定擬アキシャル型→安定擬エクアトリアル型」変化では説明できないメカノクロミック発光であることが明らかになった。また、立体障害からアクセプター同士のスタッキングは考えにくく、発光寿命測定から結晶相（τ, 0.95 ns）、アモルファス相（τ, 7.6 ns）ともに蛍光性と考えられることから、これまでに提案されている 3 つの機構とは異なるメカノクロミック発光であることが示唆された。

このメカノクロミック発光の機構に関する知見を得るために、まず、極性の異なる溶液中での発光測定を行った。その結果、化合物 1 は溶液中において溶媒の極性への依存性が小さい短波長（470–490 nm）・短寿命（サブナノ秒）成分と、溶媒の極性に大きく依存する長波長（520–620 nm）・長寿命（数ナノ秒）成分の二重蛍光性を示すことが明らかとなった。これらの発光はその溶媒への依存性と発光寿命からそれぞれ、局所励起（LE）遷移状態および電荷移動（CT）遷移状態からの発光に帰属された。これらの溶液中の発光について、短波長・短寿命成分は固体中の結晶相の発光に、長波長・長寿命成分は固体中アモルファス相の発光と関連していると予想された。

最後に、想定されるいくつかの配座異性体について密度汎関数理論（DFT）に基づく量子化学計算を行った。構造最適化を行うと、フェノチアジン部位に関して初期構造に応じて擬エクアトリアル型（<eq>とする）、擬アキシャル型（<ax>とする）の最適化構造が局所的に安定な構造として得られた。それらの構造間のギブズエネルギー差は最大でも 3 kcal mol^{-1} 以下と小さく、また活性化エネルギーについても 4 kcal mol^{-1} 程度と小さかった。ここから、機械的刺激により生成するアモルファス相において、<eq>が支配的にはなるものの、<ax>も数%程度は存在しうることが示唆された。軌道に注目すると（図 3）、配座異性体である<ax>と<eq>の最低非占軌道（LUMO）はともに電子アクセプター部位に局在していた。一方で、最高被占軌道（HOMO）について、<eq>ではフェノチアジン部位に局在していたが、<ax>では分子全体に広がっていた。

これらの異性体について時間依存 DFT 計算を行うと、最低エネルギー遷移はともに CT 性の HOMO-LUMO 遷移であると計算された。しかし、<eq>では遷移に関与する軌道間に空間的な重なりが存在しな

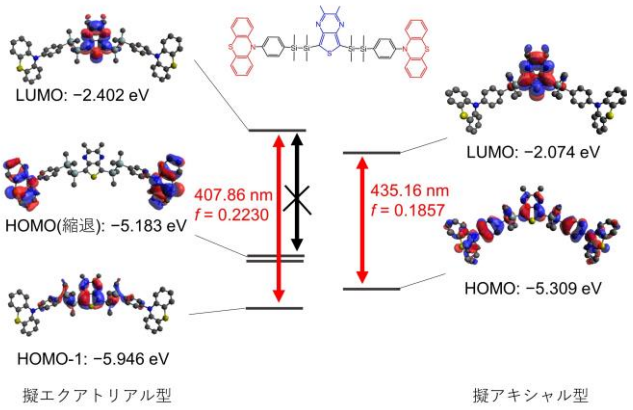


図 3. 擬エクアトリアル型および擬アキシャル型配座異性体の低エネルギー電子遷移に関与する軌道。

いためにその振動子強度はほぼ 0 の禁制遷移であり、次の励起状態である LE 性の遷移が許容であった。一方、<ax>では最低エネルギー遷移は許容であった。

以上の結果から、化合物 1 におけるメカノクロミック発光機構は図 4 のように予想された。結晶中では、<eq>配座の分子のみ存在することから、CT 型の発光は禁制となり、その結果 480 nm 付近の LE 型の発光しか見られない。一方アモルファス状態では、より長波長側に存在する CT 型発光を示す<ax>配座の分子が存在する。固体状態は凝集状態であり、分子間の距離は十分に近いことから励起エネルギー移動は十分に効率よく起こると期待される。したがって、光励起は主に支配的に（恐らく 90%以上）存在する<eq>分子の励起状態から、より低エネルギーの<ax>へとエネルギー移動が起こり、その結果<eq>からの発光がみられず、<ax>からの黄色発光が排他的に観測されたと考えられる。

今回、我々はジシランで架橋されたフェノチアジンとチエノピラジンを有する D-A-D 型分子を合成し、そのメカノクロミック発光機構に関して調査した。その結果、これまでにフェノチアジン類縁体で提案されていた機構とは異なる新規メカノクロミック発光機構を提案した。本研究で提案した機構は新たな刺激応答性発光分子の設計指針になると期待される。

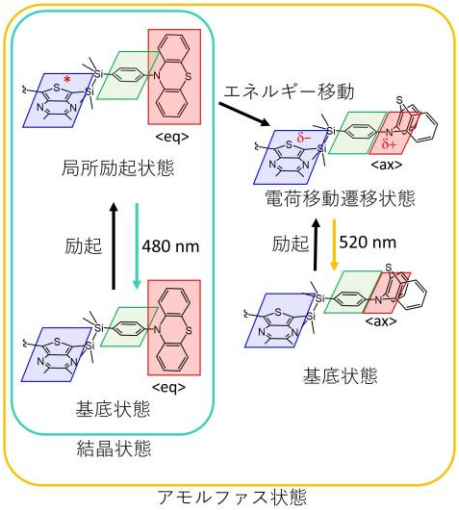


図 4. 化合物 1 で予想されるメカノクロミック発光機構。

【謝辞】本研究は東京大学大学院理学系研究科で実施されました。本研究遂行にあたりご指導いただきました西原 寛 教授（東京大学名誉教授、現・東京理科大学）、山田鉄兵 教授（東京大学）、山野井 慶徳 准教授（東京大学）に厚く御礼申し上げます。また、測定でお世話になりました共同研究者の皆様に深く感謝いたします。本研究は主に新学術研究領域「ソフトクリスタル」の支援を受けて行われました。

【参考文献】

[1] M. Okazaki, Y. Takeda, P. Data, P. Pander, H. Higginbotham, A. P. Monkmanb, S. Minakata, *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 2677.

[2] T. Zhang, Y. Han, J. Hao, P. Xue, *CrystEngComm* **2020**, *22*, 5137.

[3] J. Yang, J. Qin, P. Geng, J. Wang, W. Fang, Z. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 14174.

[4] T. Nakae, M. Nishio, T. Usuki, M. Ikeya, C. Nishimoto, S. Ito, H. Nishihara, M. Hattori, S. Hayashi, T. Yamada, Y. Yamanoi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 22871

[5] T. Nakae, M. Nishio, Y. Yamanoi, *Bull. Jpn. Soc. Coord. Chem.* **2020**, *76*, 31.

2. 2021 年度 先端錯体工学研究会学生研究奨励賞　受賞者　研究紹介

学生研究奨励賞を受賞して

東京医療保健大学大学院　医療保健学研究科　感染制御学領域　博士課程 2 年
加地　大樹
e-mail: hd020001@thcu.ac.jp

この度は 2021 年度先端錯体工学研究会学生研究奨励賞を賜り、大変光栄に思います。指導教員である松村有里子先生をはじめ、多くの先生方のご指導ご協力によりこのような大変名誉のある賞をいただきましたこと、心より御礼申し上げます。以下に、私の研究について簡単に紹介させていただきます。

受賞研究タイトル

「A study on rapid detection of bacteria that produce extended-spectrum β-lactamase by matrix assisted laser desorption/ ionization time-of-flight mass spectrometry」

感染症の初期治療では、経験的治療として広域スペクトルを有する抗菌薬が投与される場合があります。しかし、Extended-Spectrum β-Lactamases（ESBLs）産生菌等の複数の抗菌薬が無効な多剤耐性菌の増加が世界的な問題となっており、それらの蔓延を防ぐために適切な狭域スペクトルの抗菌薬に変更する必要があります。診断支援として微生物検査室から原因微生物の同定結果や薬剤感受性試験結果等の報告を受けて臨床では抗菌薬の変更が検討されています。同定検査は、マトリックス支援レーザ脱離イオン化飛行時間型質量分析計（Matrix-Assisted Laser Desorption/ Ionization-Time-of-Flight Mass Spectrometry：MALDI-TOF MS）の導入によりに結果報告の迅速化が実現していますが、薬剤感受性試験の迅速判定法はありません。そこで本研究では、耐性菌が産生する加水分解酵素によるβラクタム系抗菌薬の構造変化を MALDI-TOF MS で捉えることで ESBLs 産生菌の判別ができるのか検討しました。*Escherichia coli*、*Klebsiella pneumoniae*、*Proteus mirabilis* に対して 3 種類のβラクタム系抗菌薬を作用させると、加水分解物の相対シグナル強度は、ESBLs 産生株の方が感性株より優位に高い値を示し、抗菌薬毎に観測された加水分解物由来シグナル強度を抗菌薬由来シグナル強度の総和で除した結果、感性株と ESBLs 産生株を明確に区別することができました。以上より、酵素による抗菌薬の構造変化を捉える本法は、ESBLs 産生菌検出の迅速化を可能とすることが示唆されました。

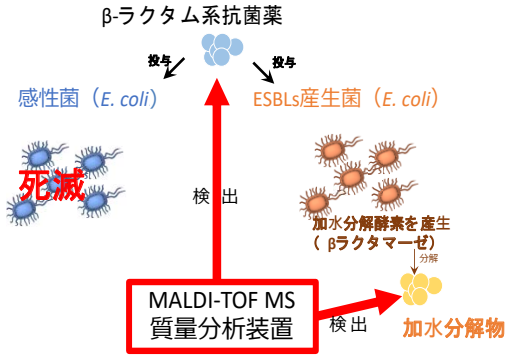
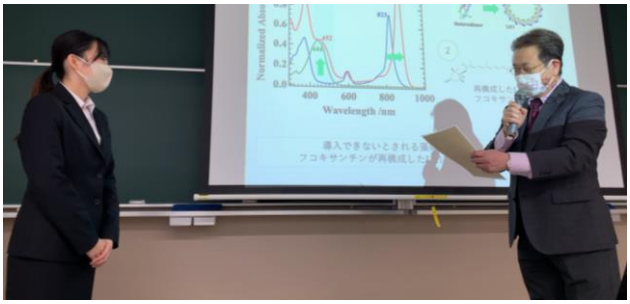


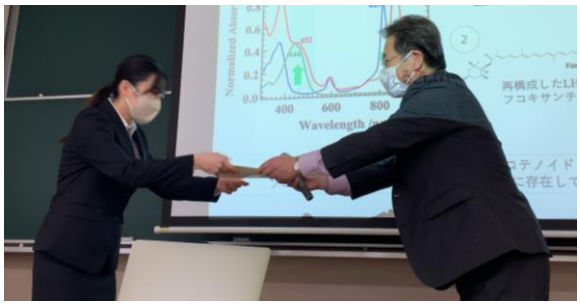
Fig.1. ESBLs による抗菌薬の構造変化を MALDI-TOF MS で捉え迅速に耐性菌を検出する方法.

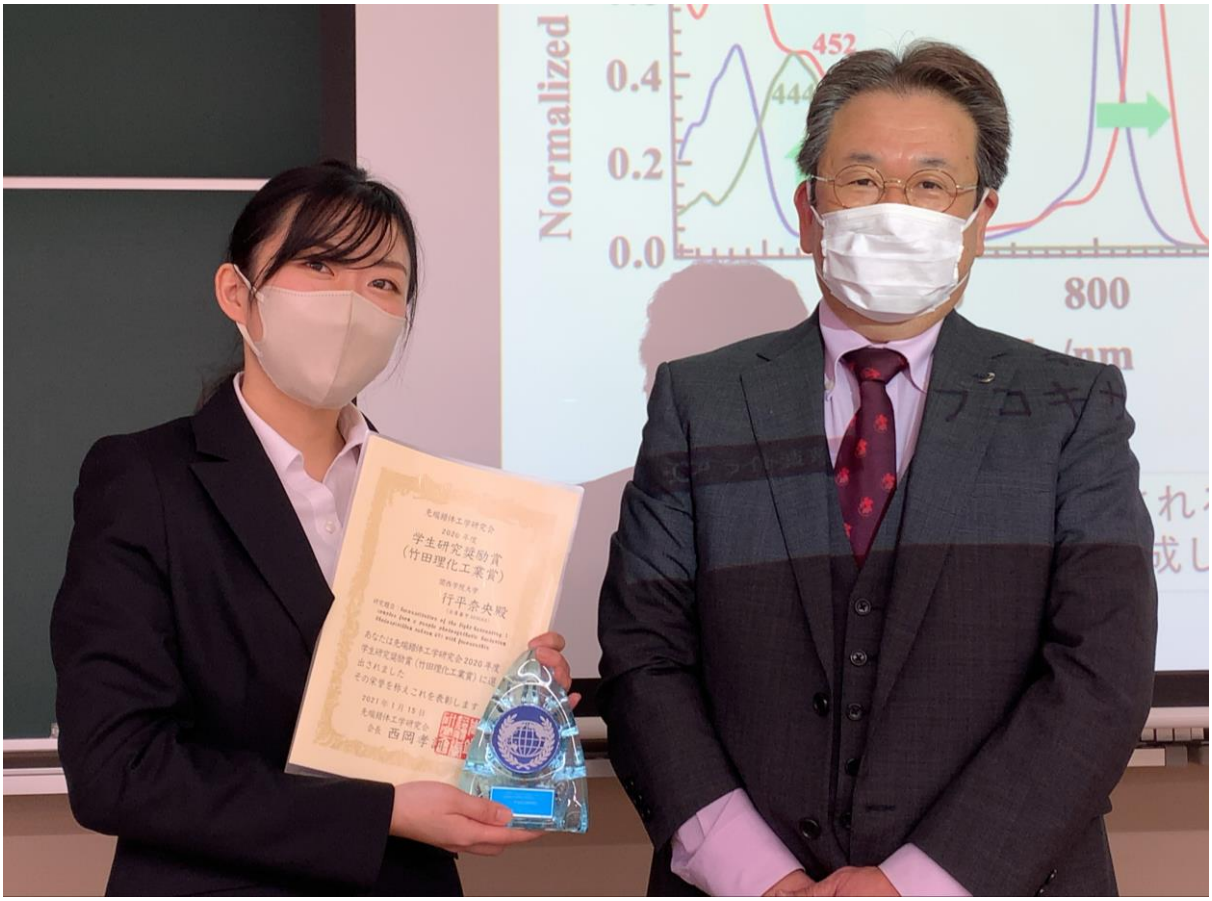
D. Kaji Y. Matsumura, A. Iwasawa, S. kimura, A. Iwama, *J. Glob. Antimicrob. Resist.*, **27**, 309 (2021).

3. 2020 年度 先端錯体工学研究会学生研究奨励賞　授賞式

2020 年度 先端錯体工学研究会学生研究奨励賞の授賞式が、関西学院大学で執り行われ、受賞者の行平さんに、橋本秀樹先生から賞状とトロフィーが手渡されました。
おめでとうございます！







受賞者：　　関西学院大学 理工学研究科 環境・応用化学専攻　行平 奈央 氏
授賞タイトル：「Reconstitution of the light-harvesting 1 complex from a purple photosynthetic bacterium Rhodospirillum rubrum G9+ with fucoxanthin」

研究の詳細は、SPACC ニュースレター2021 年 4 月号をご覧ください！

4. SPACC 一般会員および学生会員ご入会のお願い

先端錯体工学研究会(SPACC)会員の皆様におかれましては、常日頃より本学会の活動にご支援・ご協力を賜り、誠にありがとうございます。学生様につきましてもご入会をお待ちしております。ご希望の場合、1 研究室あたり年会費 1,000 円で、20 名様まで入会・登録していただけます。SPACC が主催する国際会議において、ポスター賞の審査には、必ず学生会員登録が必要です。

[年会費]

・個人正会員
　賛助会員: 50,000 円, 正会員 : 3,000 円

・法人会員（１口）
　維持会員: １０万円
　一般会員: ２万円

　期限：４月２８日

・学生会員（１口）1,000 円
　（１研究室で１口につき２０名まで）

　期限：５月３１日

振込先:　先端錯体工学研究会

・振込用紙を用いた郵便振込
　００１３０-７-７７３５４９

・銀行からのお振込
　ゆうちょ銀行
　　（金融機関コード：９９００）
　　〇一九店（店番：０１９）
　　当座　０７７３５４９

＊学生会員の場合:
会費の振り込みの際は、担当教員名か研究室名を、通信欄あるいは振込者名に書き加えて下さい。**また、登録学生およびメールアドレスは、忘れずに事務局宛にお知らせください。**

[入会手続]

・電子メールによる手続

以下の URL に記載されているフォームをダウンロードするかコピーして必要事項をご記入の上、
jimukyoku@spacc.gr.jp 宛に送信してください。

個人正会員用: http://spacc.gr.jp/page2e.html

学生用会員: http://spacc.gr.jp/page2f.html

法人用: http://spacc.gr.jp/page2g.html

・郵送による手続

以下の URL に記載されているフォームをダウンロードして、必要事項をご記入の上、事務局宛に郵送して下さい。

個人正会員用: http://spacc.gr.jp/page2e.html

学生用会員: http://spacc.gr.jp/page2f.html

法人用: http://spacc.gr.jp/page2g.html

郵送先
〒141-8648 品川区東五反田 4-1-17
東京医療保健大学大学院
医療保健学研究科
松村 有里子

7. 今後の行事予定及び事務局からのお知らせ

主催

The 27th International SPACC Symposium (SPACC27)

場所: 高知工科大学永国寺キャンパス
会期: 2022 年（時期未定）
（再延期しました）
担当: 小廣和哉 (高知工科大)
伊藤亮孝 (高知工科大)
松本健司 (高知大学)
詳細は，追ってご連絡致します.

主催

The 28th International SPACC Symposium (SPACC28)

場所: 台湾
会期: 2023 年（時期未定）
（再延期しました）
担当: 天尾 豊 (大阪市立大学)
Kevin C.-W. Wu
(National Taiwan University)
詳細は，追ってご連絡致します

編集後記

新年度となり新しい環境がスタートとなりました。連日、コロナや侵略など暗いニュースがある中でも春はやってきて、新入生のハイブリッド（あるいは対面）授業がはじまり、桜は咲き、今は心機一転です。新しい環境はいつだって不安もありますが、悩むより慣れろ、やってみろ、という恩師の言葉を思いながら、新しいことを楽しんで日々を過ごしたいと思います。

最近は、少しずつ色々な国際学会も対面式をベースとして開催傾向にあります。SPACC でも延期となっているシンポジウムについて検討を進めていただいているところではありますが待ち遠しいです。新しい情報があれば、またニュースレターで公開させていただきます。（桑村（阪大））

ニュースレター担当への問い合わせ方法

ご研究紹介等，SPACC ニュースレターへのご寄稿をしていただける場合や，本会が主催または協賛するシンポジウムの情報は，事務局までお気軽にお知らせください.

先端錯体工学研究会事務局
E-mail: jimukyoku@spacc.gr.jp
東京医療保健大学大学院　松村有里子

MERCK MILLIPORE

信頼・実績 No.1！

超純水装置 Mill-Q® Integral MT

マルチアプリケーション対応装置・バリデーション可能

水質保証付き！Water in a Bottled

分子生物学用水・細胞培養用水

「水割」プランでお得にまとめて購入可能！

水割!

メルク　水割　検索

竹田理化工業株式會社

本社 〒150-0021 東京都渋谷区恵比寿西2-7-5　http://www.takeda-rika.co.jp

営業本部	TEL.03(5489)8511	いわき営業所	TEL.0246(85)0650	埼玉支店	TEL.048(729)6937
東京支店	TEL.03(5489)8521	鹿島支店	TEL.0299(92)1041	高崎支店	TEL.027(310)8860
西東京支店	TEL.042(589)1192	湘南支店	TEL.0463(25)6891	宇都宮支店	TEL.028(611)3761
千葉支店	TEL.043(441)4881	横浜支店	TEL.045(642)4341	延岡事務所	TEL.0982(29)3602
筑波支店	TEL.029(855)1031	三島支店	TEL.055(991)2711		