

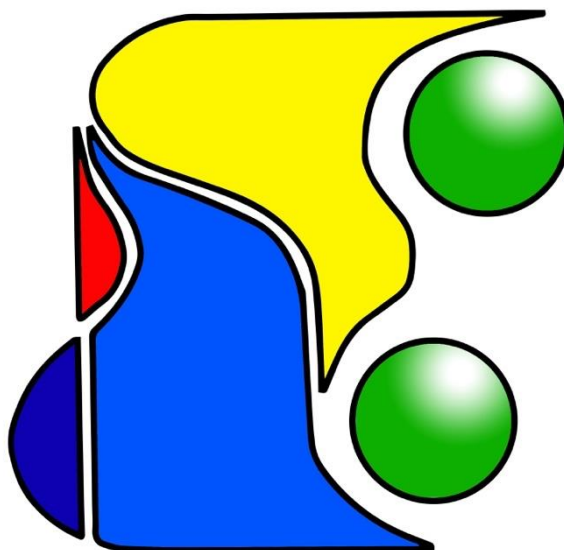
SPACC
先端錯体工学研究会

The Society of Pure and Applied Coordination Chemistry



News Letter

(February, 2024)



SPACC ニュースレター
(2024 年 2 月号)

目次

1. 研究紹介

「配位不飽和な 5 配位キラルイリジウム(III)錯体の開拓」

北里大学理学部化学科
瀧本 和誉

2. The 28th International SPACC Symposium (SPACC28) 開催報告

大阪公立大学人工光合成研究センター 天尾 豊
National Taiwan University Kevin C.-W. Wu

3. 日本化学会春季年会特別企画 (SPACC 協賛) 開催のお知らせ

4. SPACC 年会費納入のお願いと入会のすすめ

5. 今後の行事予定及び事務局からのお知らせ

★賛助会員からのお知らせ

配位不飽和な 5 配位キラルイリジウム(III)錯体の開拓

北里大学理学部化学科

瀧本 和誉

e-mail: takimoto.kazuyoshi@kitasato-u.ac.jp

【要約】 シクロメタレート型イリジウム(III)錯体は、可視光領域に高い発光特性を示すとともに、配位構造に起因した $\Delta\Lambda$ キラリティを有している。このような特徴から近年、可視光レドックス不斉触媒および円偏光発光材料への応用が行われている。これまで筆者らは、キラル分子検出のための発光プローブとして光学活性なシクロメタレート型イリジウム(III)錯体に着目してきた。本稿では、筆者らが最近取り組んでいる配位不飽和な 5 配位キラルイリジウム(III)錯体の研究について紹介する。

【配位不飽和な 5 配位キラルイリジウム(III)錯体】

シクロメタレート型 6 配位イリジウム(III)錯体 (以下、イリジウム(III)錯体と呼ぶ) は、可視光領域に高い発光特性を示すとともに、金属中心のプロペラ構造に由来した $\Delta\Lambda$ キラリティを有している (Figure 1)。そのため、光学活性なイリジウム(III)錯体は可視光レドックス不斉触媒

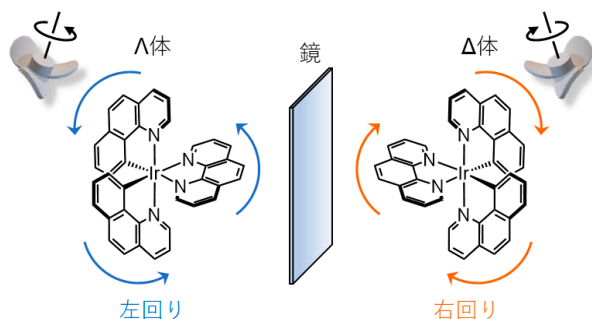
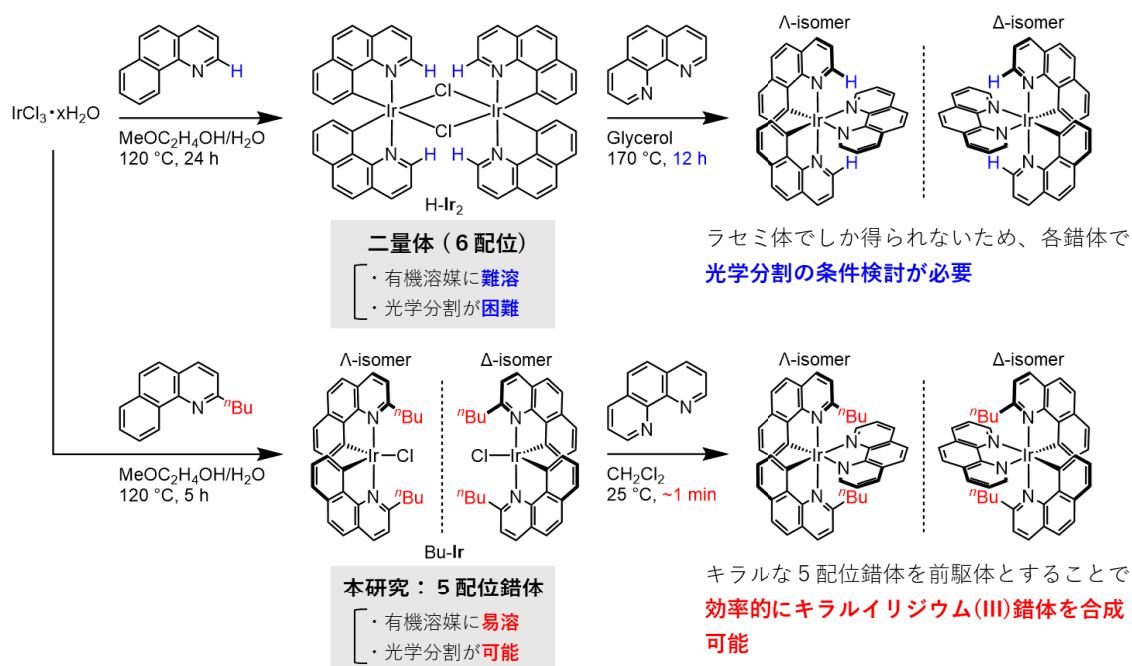


Figure 1 シクロメタレート型 6 配位イリジウム(III)錯体のプロペラ構造と $\Delta\Lambda$ キラリティ

および円偏光発光材料として近年注目されている^[1]。これら錯体は、シクロメタレート型配位子 (2-Phenylpyridine や Benzo[*h*]quinoline など) と塩化イリジウム(III)との反応によって得られる塩素原子で架橋された 6 配位イリジウム(III)二核錯体 (以下、二量体と呼ぶ) を前駆体とし、この二量体に補助配位子 (2,2'-Bipyridine や 1,10-Phenanthroline など) を反応させて合成される (Scheme 1 上段)。その後、合成したラセミ体 (キラル分子の右手体と左手体が 1:1 の混合物) を光学分割 (右手体と左手体に分ける手法) することで光学活性体 (エナンチオマー) を得る。現在の主流は、キラルカラムを用いた高速液体クロマトグラフィー法による光学分割である。しかしながら、錯体によって異なる分離条件 (分離カラムの種類、溶離溶媒、添加剤など) が必要であり、条件検討が研究の律速段階となる。前駆体である二量体を光学分割し、様々な補助配位子と反応させれば、キラルイリジウム(III)錯体を効率的に合成できるものの、二量体は有機溶媒への溶解性が低く、光学分割が困難である。そのため、キ

ラルイリジウム(III)錯体の効率的な合成には新たな前駆体が必要とされていた。

これまで筆者らは、シクロメタレート型イリジウム(III)錯体の高い発光特性およびキラリティに着目し、キラル分子検出のための発光プローブとしての利用を検討してきた^[2]。最近筆者らは、発光プローブとしての更なる立体選択性向上を目指して、Benzo[*h*]quinoline の 2 位に *n*-ブチル基を導入した 2-butylbenzo[*h*]quinoline を配位子とするイリジウム(III)錯体の合成を試みた。その結果、二量体と同様の合成条件ながら、予想に反して、ほとんど例のない配位不飽和な 5 配位イリジウム(III)錯体 [Ir(BuBQ)₂Cl] (BuBQ = mono-deprotonated 2-butylbenzo[*h*]quinoline, 以下 Bu-Ir と呼ぶ) の単離に成功した (Scheme 1 下段)^[3]。単結晶 X 線構造解析から、Bu-Ir は歪んだ四角錐形の 5 配位構造を有していることが分かった。特筆すべきことに、Bu-Ir は配位不飽和でありながら空気中およびハロゲン化炭化水素溶媒 (ジクロロメタン, クロロホルム) 中で安定であった。



Scheme 1 (上段)キラリイリジウム(III)錯体の一般的な合成法、(下段)配位不飽和な 5 配位キラリイリジウム(III)錯体を用いたキラリイリジウム(III)錯体の合成法

次に、Bu-Ir のキララ特性について調べた。通常、5 配位錯体はベリー擬回転や配位子の脱離によって溶液中でラセミ化してしまうことが多い^[4]。一方で、Bu-Ir は光学分割が可能であり、得られた 2 つのエナンチオマーは反転した円二色性 (CD) スペクトルを与えた。キララ化合物の絶対配置と配座構造の決定に有効な振動円二色性 (VCD) スペクトルを適用したところ、重クロロホルム溶液中 (25 °C, 2 時間) で 5 配位構造を保っていることが明らかとなり、エナンチオマーの絶対配置 (Δ 体、 Λ 体) を決定した。また、Bu-Ir のエナンチオマーをトルエン中 (70 °C, 8 時間) で加熱したが、ラセミ化は起こらなかった。溶液中で Bu-Ir の 5 配位構造およびキラリティが安定化し

た要因として、ブチル基の立体反発と分子内水素結合が協奏的に働き、中心金属への求核攻撃を防いでいるためだと考えられる (Figure 2)。

続いて、**Bu-Ir** の単座配位子 (一酸化炭素) および二座配位子 (1,10-Phenanthroline) との反応性を調べた。その結果、単座配位子との反応では配位不飽和サイトへの付加反応が進行し、二座配位子との反応では塩素原子の脱離を伴いながら配位子置換反応が進行することが分かった。どちらの反応においても、ブチル基を持たない二量体 $[\text{Ir}(\text{HBQ})_2\text{Cl}]_2$ (HBQ = mono-deprotonated benzo[*h*]quinoline, 以下 H-Ir_2 と呼ぶ) に比べて温和な条件で迅速に反応し、6 配位イリジウム(III)錯体を与えた (Scheme 1

右)。さらに、**Bu-Ir** のエナンチオマーを用いて同様の反応を行ったところ、そのキラリティは反応後も保持されることが明らかになった。これらの結果から、配位不飽和な 5 配位キラルイリジウム(III)錯体 **Bu-Ir** が 6 配位キラルイリジウム(III)錯体の前駆体として有用であることを示した。次節では、配位不飽和な 5 配位イリジウム(III)錯体が示す「キラルセルフソーティング」と呼ばれる現象について紹介したい。

【熱や力によって分裂して色が変わるホモキラル二量体】

キラルセルフソーティングは、キラル分子が自他のキラル構造を選別しながら自発的に集合する現象である。例えば、絶対配置 *S* および *R* のキラル分子が二量体を形成する際に、キラルセルフソーティングが無い場合には、*RR*, *RS(=SR)*, *SS* の 1:2:1 混合物となる。一方で、キラルセルフソーティングが生じると、ホモキラル二量体 (*SS*, *RR*) またはヘテロキラル二量体 (*SR*, *RS*) が選択的に形成される。この現象は自然界におけるホモキラリティ (自然界において、生体を構成するキラル分子の多くが片方のキラリティに偏っている現象 (例: L-アミノ酸)) の起源との関連が示唆されている^[5]。キラルセルフソーティングは、高分子や無数の分子から成る巨視的な集合体において強く発現することが知られているが、数個の分子から成る小さな集合体において十分なキラル選別性が生じることは稀であった^[6]。そのため、外部刺激によってスイッチングが可能な小さな分子集合体の設計において、キラルセルフソーティングを取り入れることは長年見過ごされていた。

前節で述べたプロペラ構造を有するイリジウム(III)錯体 H-Ir_2 は二量体構造が堅牢なため、二量体と単量体とを自在にスイッチングさせることは困難であった。筆者らはごく最近、配位不飽和な 5 配位キラルイリジウム(III)錯体 **Bu-Ir** が単量体 (5 配位;

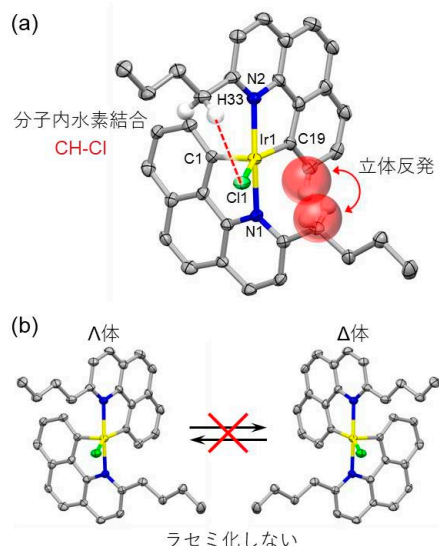


Figure 2 **Bu-Ir** の (a) 分子内相互作用および (b) キラル構造の高い安定性

Bu-Ir) と二量体 (6 配位; Bu-Ir₂) との間で可逆性を生じることを見出した^[7]。さらに、アルキル鎖を変更した類縁錯体 (Me-Ir, iPr-Ir) を合成し、この可逆性がアルキル鎖間の適度な立体反発に起因することも明らかとした (Figure 3a)。二量化平衡について、詳細な測定 (紫外可視吸収 (UV-Vis) スペクトル、核磁気共鳴 (NMR) スペクトル、単結晶 X 線構造解析など) を行ったところ、この二量体がほぼ完全なホモキラル選別性 (同種のキラル構造によるキラルセルフソーティング) を有することを突き止めた。ヘテロキラル二量体 ((Λ , Δ)-Bu-Ir₂) では、キラル構造のミスマッチによって塩素架橋部位の周辺でアルキル鎖間の立体反発が生じるため、ホモキラル二量体 ((Λ , Λ)-Bu-Ir₂, (Δ , Δ)-Bu-Ir₂) が優先的に生成したと考えられる (Figure 3b)。キラルセルフソーティングの強さは、ホモキラルおよびヘテロキラル二量体の結合定数の比 ($K_{\text{homo}}/K_{\text{hetero}}$) として評価され、Bu-Ir は小さな分子集合体からなる金属錯体としては世界最高レベルの値 ($K_{\text{homo}}/K_{\text{hetero}} > 50$) を示した (この値が 10 を超えることは稀である)。実際、温度可変 NMR スペクトルでは、溶液中において単量体とホモキラル二量体の 2 種類しか観測されなかった。

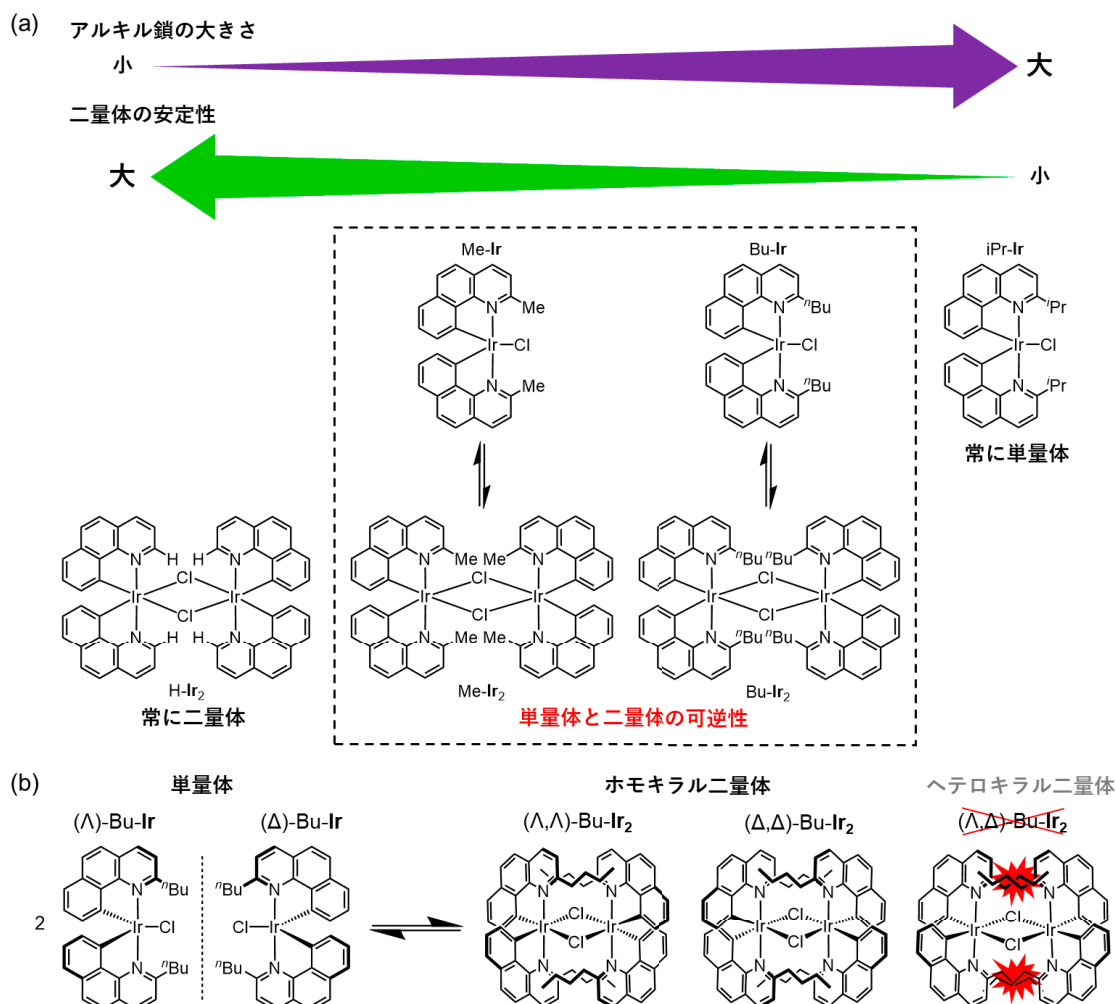


Figure 3 (a) キラルイリジウム(III)錯体 Bu-Ir の二量体形成におけるアルキル鎖の立体的な効果、(b) Bu-Ir のホモキラル選択的な二量体形成

また、ホモキラル二量体が熱や力などの外部刺激によって配位構造を変化させ、その物性をスイッチングできることも見出した。溶液中での平衡において、室温では配位不飽和な単量体（5配位）が主成分であるが、低温では配位飽和なホモキラル二量体（6配位）が形成されて色が変わった（サーモクロミズム現象）

（Figure 4a）。この色変化を温度可変 UV-Vis スペクトルで定量的に追跡したところ、Bu-Ir のラセミ体およびエナンチオマーはほぼ同じスペクトル変化を示した。両スペクトルは等吸収点を有しており、2つの化学種のみ

（単量体とホモキラル二量体）が関与する平衡反応であることも確認された。

さらに、ホモキラル二量体の結晶（黄色）は準安定状態にあり、スパチュラで押し潰すことで赤色に変わること（メカノクロミズム現象）も明らかにした（Figure 4b）。ホモキラル二量体の結晶に対して力学的刺激を加えた前後での拡散反射スペクトルを測定したところ、Bu-Ir の温度可変 UV-Vis スペクトルの変化と同様であることが分かった。これは、力学的刺激によってホモキラル二量体が分裂し、金属錯体の配位構造がスイッチング（6配位→5配位）していることを示している。

これらの結果から、適切な長さのアルキル鎖を導入したキラルイリジウム(III)錯体の二量体が、ほぼ完全なホモキラル選別性（キラルセルフソーティング）を示すとともに、熱や力などの外部刺激に応答して配位構造を変化させて、その物性をスイッチングできることを明らかにした。可逆性を有する結合は動的な 1~3 次元ナノ集合体の接合部位として有用であり、ホモキラル二量体は外部刺激応答性および高度なキラル選別性も兼ね備えているため、複雑なキラルナノ構造を構築するためのビルディングブロックとして有望である。また、配位飽和状態と配位不飽和状態のスイッチングによって、反応物やゲスト分子の結合や脱離を自在に制御することができれば、多彩な機能性（不斉誘導、不斉認識、不斉誘起スピン偏極など）の創出につながると期待される。

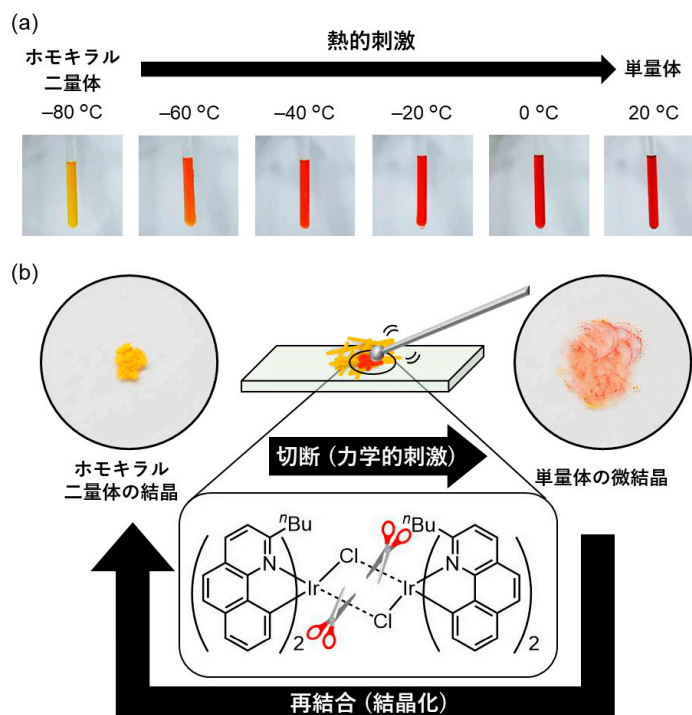


Figure 4 (a) 重ジクロロメタン溶液中で Bu-Ir のラセミ体を示すサーモクロミズム現象、(b) ホモキラル二量体 Bu-Ir₂ の結晶が示すメカノクロミズム現象

以上、配位不飽和な 5 配位キラルイリジウム(III)錯体が 6 配位キラルイリジウム(III)錯体の前駆体として有用であるとともに、高次キラル構造の構築やキラルセルフソーティングで制御された刺激応答性材料の設計に応用できる可能性を示した。

【謝辞】本研究は JSPS 科研費、JSPS 特別研究員奨励費、および北里大学学術奨励研究（若手研究）の一環として、愛媛大学理学部、北里大学理学部、および物質・材料研究機構（NIMS）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、愛媛大学大学院理工学研究科 佐藤久子 元教授（現 理学部研究員（プロジェクトリーダー））、北里大学理学部 弓削秀隆 教授、NIMS 石原伸輔 主幹研究員ならびにラブタヤン 主任研究員に厚く御礼申し上げます。また、本研究実施に多大なご助力を頂きました共同研究者の皆様に深く感謝申し上げます。

【参考文献】

- [1] H. Huo, X. Shen, C. Wang, L. Zhang, P. Röse, L.-A. Chen, K. Harms, M. Marsch, G. Hilt, E. Meggers, *Nature* **2014**, *515*, 100; Z.-P. Yan, K. Liao, H.-B. Han, J. Su, Y.-X. Zheng, J.-L. Zuo, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 8215.
- [2] K. Takimoto, Y. Watanabe, S. Mori, H. Sato, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 4397; K. Takimoto, K. Tamura, Y. Watanabe, A. Yamagishi, H. Sato, *New J. Chem.* **2018**, *42*, 4818 (Inside front cover).
- [3] K. Takimoto, Y. Watanabe, J. Yoshida, H. Sato, *Dalton Trans.* **2021**, *50*, 13256 (Outside back cover).
- [4] A. Lennartson, M. Håkansson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5869.
- [5] M. Quack, G. Seyfang, G. Wichmann, *Chem. Sci.* **2022**, *13*, 10598.
- [6] H. Jędrzejewska, A. Szumna, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 4863.
- [7] K. Takimoto, T. Shimada, K. Nagura, J. P. Hill, T. Nakanishi, H. Yuge, S. Ishihara, J. Labuta, H. Sato, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 25160.

The 28th International SPACC Symposium (SPACC28) 開催報告

大阪公立大学人工光合成研究センター 天尾 豊
National Taiwan University Kevin C.-W. Wu

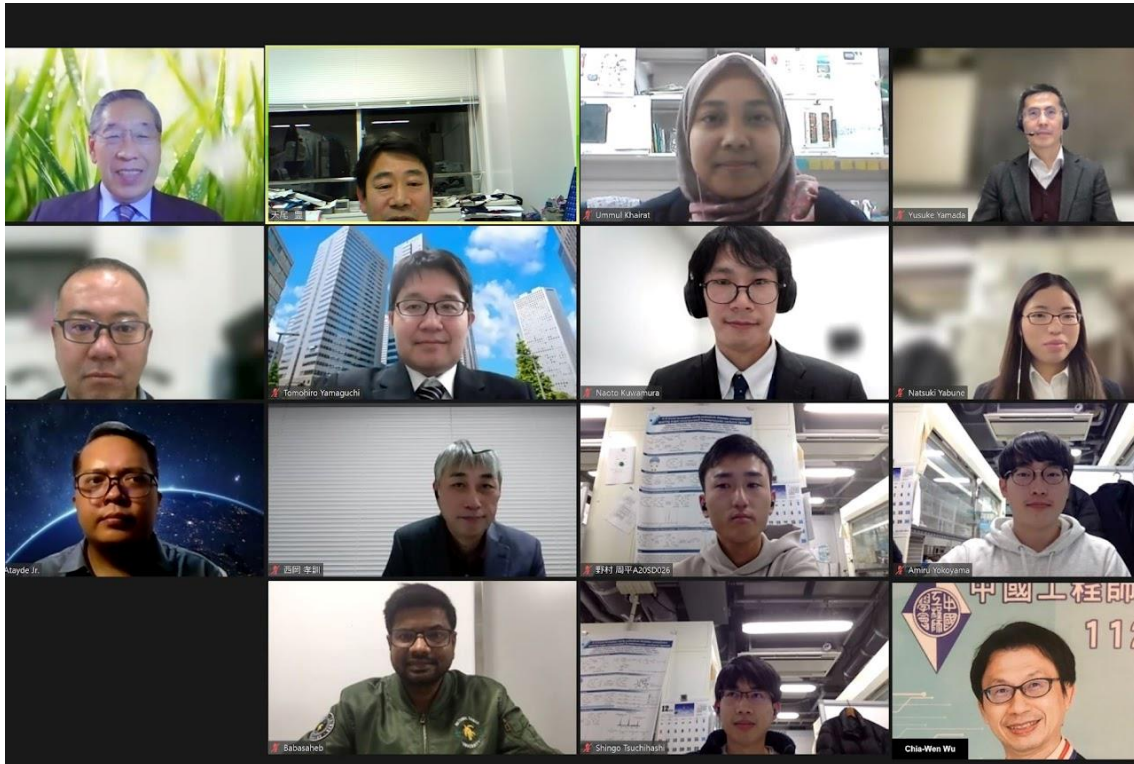
The 28th International SPACC Symposium (SPACC28) を 2023 年 12 月 20 日にオンライン開催しました。SPACC28 の台湾での開催の打診をされたのが 2019 年でしたが、その後、新型コロナウイルス COVID-19 の感染拡大もあり、何度かの延期を経て、一昨年開催をオンラインで進めることとしました。その後 COVID-19 の感染も下火になり、現地開催も考えましたが、この 3 年間で筆者及び Kevin C.-W. Wu 教授を取り巻く環境も大きく変わり、時間的余裕もなくなったことから予定通りオンライン開催といたしました。

オンライン開催に伴い参加費を無料とし、参加者は合計 20 名程度となりましたが、National Taiwan University から博士研究員や大学院生の発表もありました。今回のシンポジウムチェア of Kevin C.-W. Wu 教授から Catalytic conversion of biomass and plastic waste by MOF catalysts と題する基調講演があり、MOF 触媒を利用したバイオマスやプラスチック廃棄物の有用物質への変換に関する最新成果の紹介がありました。次いで日本側から大阪公立大学山田裕介教授から Isomers of Anionic 2D Coordination Polymers with Filled, Empty and Half Filled Holes と題する招待講演がありました。また National Taiwan University から Babasaheb Matsagar 博士、Eduardo Atayde Jr. 大学院生及び Philip Angoo Krisbiantoro 大学院生の 3 名に招待講演をしていただきました。3 名とも National Taiwan University の外国籍の研究員や大学院生であり、国際会議に相応しい講演でした。その後ポスター発表の代替策としてショートオーラルプレゼンテーションを設け、3 名の講演がありました。

SPACC28 では Award Lecture として、2023 年度先端錯体工学研究会学生研究奨励賞受賞者の藪根夏希氏から Activation of closed-shell trinuclear clusters bearing chelating bis-N-heterocyclic carbene and triply bridging sulfide ligands と題した受賞講演、2022 年度先端錯体工学研究会奨励賞 受賞者の山口智広教授から Epitaxial growth of crystalline Cu₃N using metal complex by mist CVD と題した受賞講演がそれぞれありました。

最後に先端錯体工学研究会 佐藤光史会長を交えた受賞セレモニーが開催され、両受賞者から受賞の喜びのコメントがありました。

以上をもって SPACC28 は終了し、次回29回大会は北海道大学で開催されることがアナウンスされて閉会しました。



3. 日本化学会春季年会特別企画 (SPACC 協賛) 開催のお知らせ

日本化学会第 104 春季年会(2024)において、本研究会のメンバーである松村先生（東京医療保健大学大学院）が応募された特別企画が採択されました。

SPACC では下記の特別企画に協賛します。会員の皆様の奮ってのご参加をお待ちしております。

～日時～

2024 年 3 月 21 日（木）（日本化学会第 104 春季年会）

13 時 00 分～15 時 40 分

～会場～

日本大学理工学部 船橋キャンパス

A1424（14号館[2階]1424）

～企画タイトル～

機器分析が拓く次世代の医療技術

The next generation of medical technology innovated by analytical chemistry

～趣旨～

近年、実際に医療に応用可能となる技術が多く開発され、様々な臨床現場での応用が期待されている。特に、質量分析をはじめとする機器分析は、未病における発症予測から診断に至るまで幅広く活用されており、医療分野への貢献度が高い技術である。さらにこれらの技術は、疾患の早期発見や早期診断に関する学際的研究も活発に行われており、次世代の医療技術になることが期待される。本企画では、産官学が連携した医工連携により研究を進めている講演者が集い、医療技術における機器分析の果たせる役割に焦点を当て、未病・診断で活用されている技術を紹介するとともに、最先端の研究事例について紹介する。

～プログラム～

13:00-13:10 趣旨説明

13:10-13:40 分析データの集積と共有による医療課題の解決：新型コロナからの教訓
（（公財）実中研） 末松 誠

13:40-14:10 再生医療、次世代治療薬開発に向けた、分析計測、自動化、AI 技術の活用
（株式会社 島津製作所） 江連 徹

14:10-14:40 ヘルスケアに向けての島津製作所の取り組み
（株式会社 島津製作所） 中島 宏樹

14:40-15:10 質量分析によるアルツハイマー病血漿解析
（東京大学大学院医学系研究科） 小田 吉哉

15:10-15:40 リピドミクスを応用したアレルギー性疾患の病態解明と診断・治療への応用
（東京大学） 村田 幸久

4. SPACC 年会費納入のお願いと入会のすすめ

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。SPACC は、来る 3 月 1 日（金）をもちまして、新年度へと切り替わります。会員の皆様方には、会員係より年会費納入書類が郵送にてお手元に届きますので、そちらに従いまして年会費納入手続きのほど、何卒宜しくお願い申し上げます。学生様につきましては、2024 年 4 月上旬にご案内いたします。

[年会費]

・個人正会員

賛助会員: 50,000 円, 正会員 : 3,000 円

・学生会員 (1 口) 1,000 円

(1 研究室で 1 口につき 20 名まで)

・法人会員 (1 口)

維持会員: 10 万円

一般会員: 2 万円

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

5. 今後の行事予定及び事務局からのお知らせ

主催

The 29th International SPACC Symposium (SPACC29)

場所: 北海道大学 鈴木章ホール

会期: 2024 年 9 月 5 日-6 日

担当: 佐藤敏文 (北海道大学)

詳細は、追ってご連絡致します

協賛

日本化学会 第104春季年会 特別企画

「機器分析が拓く次世代の医療技術」

「The next generation of medical technology innovated by analytical chemistry」

日時: 2024 年 3 月 21 日(木) 13 時 00 分~15 時 40 分

会場: 日本化学会第 104 春季年会

日本大学理工学部 船橋キャンパス A1424(14号館[2階]1424)

担当: 松村 有里子 (東京医療保健大学大学院)

編集後記

新年となりました。元旦に地震があり今はコロナ第 10 波とありますが、慎みを持ちながら、出来ることから研究と教育を進めたいものです。今号では、北里大学の瀧本先生にご寄稿頂きました。瀧本先生は愛媛大学の佐藤先生のもとで 2022 年に学位をとられたばかりですが、今号で紹介いただいた 2023 年 JACS など目覚ましい活躍をされている若手研究者です(とある飲み会で出会いました)。ご寄稿有難う御座いました。(桑村)

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

高速液体クロマトグラフ質量分析計
Liquid Chromatograph Mass Spectrometer

LCMS-8060NX ANALYTICAL INTELLIGENCE

Enhanced performance

Sensitivity and Robustness

- 世界最高クラスの感度と測定速度
- ダウンタイムを最小化する高い頑健性
- ワークフロー全体を効率化する操作性



高速液体クロマトグラフ質量分析計
Liquid Chromatograph Mass Spectrometer

LCMS-2050 ANALYTICAL INTELLIGENCE

SIMPLY EFFORTLESS

LCMS-2050は、装置サイズの大幅な小型化と、分析の高速化・高感度化の両立を実現したシングル四重極質量分析計です。極限まで小さくなったボディの中には、島津の技術が凝縮されています。LC検出器としての使いやすさとMSの優れた能力を掛けあわせて、完璧なユーザビリティを追求した質量分析計、それがLCMS-2050です。



LCMS-2050の特長や動画をWebで紹介



Analytical Intelligenceは、島津製作所が提案する分析機器の新しい概念です。システムやソフトウェアが、熟練技術者と同じように操作を行い、状態・結果の良し悪しを自動で判断し、ユーザーへのフィードバックやトラブルの解決を行います。また、分析機器に対する知識や経験の差を補完し、データの信頼性を確保します。

Analytical Intelligence logoは、株式会社島津製作所の商標です。