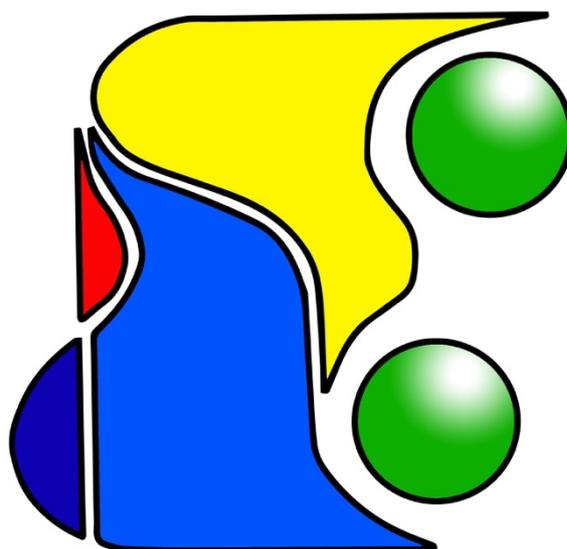


SPACC
先端錯体工学研究会

The Society of Pure and Applied Coordination Chemistry

News Letter (June, 2022)



SPACC ニュースレター
(2022年6月号)

目次

1. 研究紹介

「湾曲状芳香族コラニュレンの拡張と機能化」

奈良先端科学技術大学院大学物質創成科学領域
山田 美穂子

2. 第102回 日本化学会春季年会特別企画

「抗菌・抗ウイルス機能を付与する無機材料設計」を企画して

工学院大学先進工学部応用物理学科
永井 裕己

3. SPACC 一般会員および学生会員ご入会のお願い

4. 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

湾曲状芳香族コラニュレンの拡張と機能化

奈良先端科学技術大学院大学 物質創成科学領域

山田美穂子

e-mail: myamada@ms.naist.jp

湾曲状芳香族コラニュレンはフラーレン C_{60} の部分構造として知られ、立体的・電子的異方性、曲面反転運動など、典型的な平面状芳香族化合物とは異なる性質を示し、比較的大きな吸光係数や大きな HOMO-LUMO ギャップなど光化学的にも興味深いモチーフである。コラニュレン骨格を基盤とした構造拡張に関する研究は盛んに行われており、有機的拡張によりワープドナノグラフェンなど様々なナノカーボンが報告されている¹。そのような背景のもと、筆者はこれまで共同研究者らと共に、金属錯体やフォトクロミック部位をはじめとする機能部位によるコラニュレン共役系の拡張を試みてきたので紹介する。

金属錯体・超分子錯体による拡張

コラニュレンにピリジルペンドントを導入することで、触媒などへの汎用性も高いシクロメタル化部位による拡張を行った (図 1)。この研究では、新規配位子 2-ピリジルコラニュレンと Pd(II)イオンとの反応によりコラニュレンのシクロメタル化錯体を合成し、X 線構造解析により結晶中での Pd(II)イオンがほぼ直線上に並ぶカラム状積層構造とその結晶多形を明らかにした²。また、発光性シクロメタル化 Ir(III)錯体も得られた。シクロメタル化錯体に関する研究の

過程で、Ir が触媒するコラニュレン骨格の位置選択的 C-C 結合開裂触媒反応も明らかになった³。平面状の芳香族性対照化合物では C-C 結合開裂触媒反応は起こらず、 π 曲面の歪みとピリジル基による Ir(III)捕捉が不可欠であることがわかった。一方、リチウムイオン内包フラーレンとコラニュレンによる曲面化合物間の光誘起電子移動反応の研究は超分子的拡張の例といえる⁴。この研究では、電子受容性 $Li^+@C_{60}$ と C_{60} 骨格捕捉に適した π 曲面を有するコラニュレンによる電荷移動錯体 $C_{20}H_{10}/Li^+@C_{60}$ を形成し、光励起反応過程の過渡吸収分光解析により、短寿命 (寿命 1.4 ns) の一重項電荷分離状態 $^1(C_{20}H_{10}^{\cdot+}/Li^+@C_{60}^{\cdot-})$ および長寿命 (寿命 240 μ s) の三重項電荷分離状態 $^3(C_{20}H_{10}^{\cdot+}/Li^+@C_{60}^{\cdot-})$ の生成が見られた。これらは、コラニュ



図 1. 金属錯体・超分子錯体によるコラニュレン拡張と機能化

レンの湾曲した立体的特徴と励起エネルギー準位が可能にした結果である。加えて、基底状態では電荷移動錯体の生成定数は小さい ($1.9 \times 10 \text{ M}^{-1}$) が、励起状態では大きい ($1.3 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$) こともわかった。このように、湾曲状芳香族骨格コラニュレンの機能部位による構造拡張は、典型的な平面状芳香族化合物とは異なる性質を引き出し、新規機能創出への展開が期待できる。そこで次節では、錯体へも展開可能な有機的機能部位による構造拡張と光化学的機能化の例を紹介したい。

フォトクロミック部位による拡張

金属錯体の性質や機能は、立体的・電子的配位構造設計により制御可能である。刺激応答性骨格導入による性質や機能のスイッチングは、2016年に **Sauvage, Stoddart, Feringa** らがノーベル賞を受賞した「分子マシン」の研究でも重要な視点である。特に、光構造異性化は非加熱・非接触条件でも制御可能であるため、産業的需要も大きい。ジアリールエテンは色素やメモリー材料への応用を目指して開発が進められており、可逆的6員環形成反応に基づく光構造異性化骨格である。そこで、筆者らは光機能化部位としてジアリールエテン骨格を導入することで、コラニュレン拡張を試みた。

ジアリールエテンの誘導体であるターアリーレンは化学修飾、熱安定性、可逆性の点で有利な光閉環/開環反応に基づくフォトクロミック化合物である。両端のアリールの回転に基づく **parallel** と **antiparallel** の二つのコンフォメーションのうち、同旋過程許容の6員環形成光反応では **antiparallel** が反応活性である。これまで、分子内相互作用、立体障害、コンフォーマー分離などによる光反応量子収率 Φ の向上が試みられ、 $\Phi \sim 1$ の光子定量的反応が実現されている⁵。一次光反応の速度は、 $-d[c]/dt = I_0 \Phi \epsilon c l$ (c : 濃度、 I_0 : 励起光強度、 Φ : 光反応量子収率、 ϵ : 吸光係数、 l : 光路長、ただし $\epsilon c l < 1$) と表される。この式を見ると、反応速度の面から光感度を向上させるには、 Φ だけでなく ϵ も同時に増大させる必要があるとわかる。また、光閉環反応の変換率も $\Phi \epsilon$ の大きさに依存する。では、このような機能部位により湾曲状コラニュレン骨格を拡張すると、分子の歪みは機能にどのような影響を与えるだろうか。このような興味のもと、我々は最近、二つのターアリーレン部位を湾曲状コラニュレン骨格で連結した新規フォトクロミックテトラチエニルコラニュレンを合成し、その反応性および光学特性を評価することで、高感度なフォトクロミック化合物を見出した⁶。

新規テトラチエニルコラニュレン誘導体 **1** および **2** を合成し、光照射下で吸収スペクトル変化を観測した。その結果、紫外光照射により可視光領域に新たな吸収帯が現れ、さらに可視光を照射すると元のスペクトルに戻ったことから、フォトクロミズムが示された (図 2)。トルエン溶液中において、**1** および **2** が複雑な NMR スペクトル

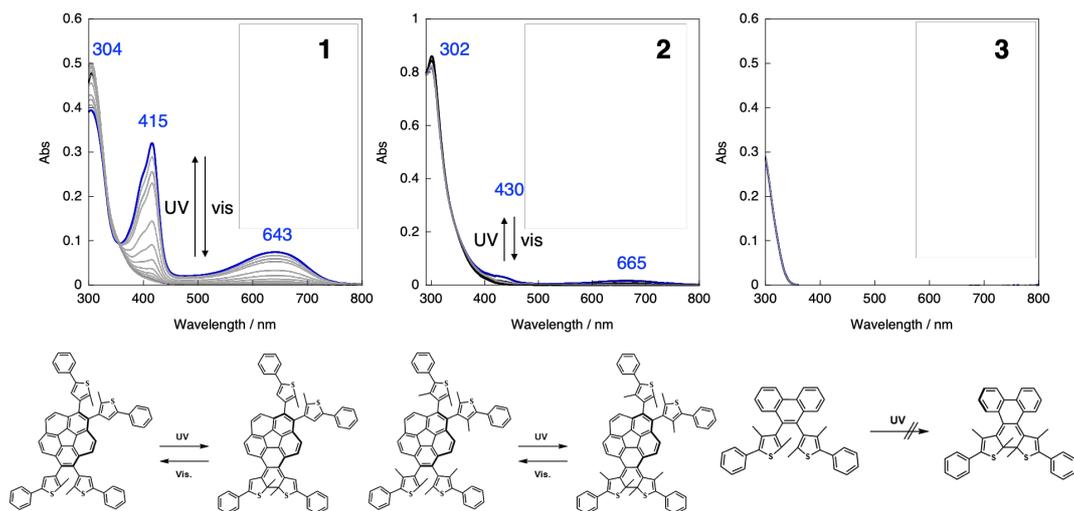


図 2. 化合物 1、2、3 の光照射下吸収スペクトル変化（トルエン中、 $\lambda_{\text{ex}} = 365 \text{ nm}$ ）

ルを示したこと、および温度可変 NMR スペクトルの挙動から、いくつかのコンフォーマーの混合物として存在することが示唆された。コラニユレンの曲面反転運動が NMR のタイムスケールよりも速いことを考慮すると、6 つのコンフォーマーが NMR 非等価と考えられる (図 3)。これらの吸収スペクトルの違いを、曲面の異方性も考慮した 16 のコンフォーマーの DFT 計算 (r**o**B97XD/6-31+G(d)) により検討すると、波長および強度がほ

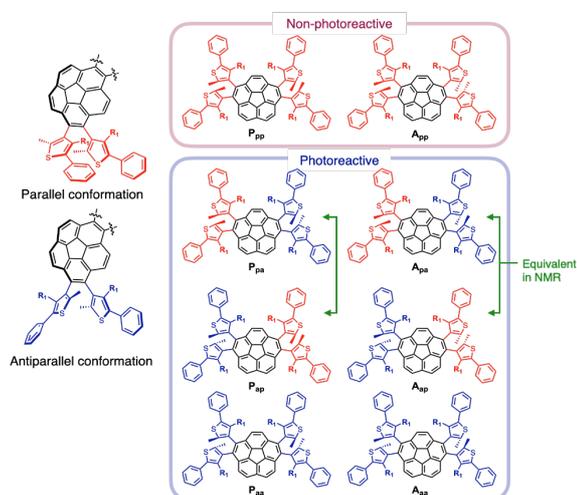


図 3. 化合物 1 および 2 のコンフォーマー

ぼ同様と予測されたため、吸収スペクトルは混合物のまま分析することにした。光照射下における 1 の吸収スペクトル変化で等吸収点が観測されたことから、二つのターアリーレン部位のうち一つが光閉環/開環を示す 1:1 反応であるとわかる。また、同様の条件では 2 の吸収変化は 1 より小さく、平面状芳香族フェナントレン骨格を有する化合物 3 はフォトクロミズムを示さなかった。そこで、これらの反応性の違いを、光学特性、エネルギー移動、分子軌道の分布、反応活性炭素間距離から検討した。

光学特性を比較すると、1 の開環体は大きなモル吸光係数 $\epsilon (8.2 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1})$ と大きな光閉環量子収率 $\Phi_{0-c} (1.0)$ を示し、 $\epsilon\Phi_{0-c} = 8.2 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ と算出された。この値は、先行研究の中で最大の Φ_{0-c} または ϵ を有するターアリーレン化合物^{5,7} よりも大きく、1 の高い光感度が明らかになった。化合物 2 の ϵ も比較的大きい ($6.7 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) ことからコラニユレン骨格のアンテナ効果の有効性が示唆されたが、迅速な開環反応のため閉環体の安定性が低く、 Φ_{0-c} は求められなかった。次に、エネルギー移動の可能性を考えてみた。光反応部位間のエネルギー移動がある場合、二つの光

反応部位を有する化合物の反応量子収率 Φ_2 は一つの光反応部位の光反応量子収率 Φ_1 により $\Phi_2 = 1 - (1 - \Phi_1)^2$ と表されるため⁸、parallel:antiparallel=1:1 のとき Φ_2 は 0.75 まで達する。このことから、エネルギー移動による Φ の増幅は可能だが、1.0 の Φ_{0-c} は説明できないことがわかる。したがって、NMR スペクトル変化の不均一性からも示唆されるように、コンフォーマー存在比の偏りが生じ、更に Φ が増幅されていると考えられる。さらに、6員環閉環反応進行の必要条件である、①LUMO が反応活性炭素上に分布する、および②反応活性炭素間距離 R_{cc} が 4.2 Å より短い⁹、が満たされるかを DFT 最適化構造から検討した。化合物 **1,2,3** の LUMO はいずれも反応活性炭素上に分布し、条件①を満たす。一方、 R_{cc} はコンフォーマー間で差があるものの、曲面反転前後を考慮すると、**1** の 12 の反応性コンフォーマーのうち一つを除く全てのコンフォーマーが条件②を満たす。このことは、曲面の歪みによる結合長や角度の変化に加え、曲面反転運動も全体の Φ_{0-c} 向上に寄与する可能性を示唆している。さらに、**1** および **2** の開環体と対応する閉環体のエネルギー差は、それぞれ 92~100 kJ mol⁻¹ (Avg. 95 kJ mol⁻¹)、146~187 kJ mol⁻¹ (Avg. 173 kJ mol⁻¹)であったことから、光閉環における不安定化が、**1** より低い **2** の反応性の原因であると予想された。

以上のことから、フォトクロミック部位による湾曲状芳香族コラニュレン拡張は、アンテナ効果、コンフォーマーの偏り、エネルギー移動、 R_{cc} 短縮などにより、光反応性の高効率化を可能にすることが示された。今後、コラニュレン骨格だけに留まらない一般的な分子歪みによる機能制御や、錯体機能との融合へも展開していきたい。

【謝辞】

本稿で紹介した研究は、東京大学大学院理学系研究科、大阪大学大学院工学研究科、および奈良先端科学技術大学院大学で行ったものであり、ご指導とご助言をいただきました塩谷光彦教授、田代省平准教授、福住俊一教授、大久保敬教授、河合壯教授に深く感謝いたします。また、共同研究者の三宅亮介講師（お茶の水女子大）、澤崎智哉さん（奈良先端大卒業生）、藤田真江さん（奈良先端大技術補佐員）、浅野間文夫さん（奈良先端大技術職員）、西川嘉子さん（奈良先端大技術職員）に感謝申し上げます。

【参考文献】

- [1] K. Kawasumi, Q. Zhang, Y. Segawa, L. T. Scott, K. Itami, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 739–744.
- [2] M. Yamada, S. Tashiro, R. Miyake, M. Shionoya, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 3300–3303.
- [3] S. Tashiro, M. Yamada, M. Shionoya, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 5351–5354; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 5441–5444.
- [4] M. Yamada, K. Ohkubo, M. Shionoya, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 13240–13248.
- [5] S. Fukumoto, T. Nakashima and T. Kawai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1565–1568.
- [6] M. Yamada, T. Sawazaki, M. Fujita, F. Asanoma, Y. Nishikawa, T. Kawai, *Chem. Eur. J.* **2022**, *in press*.
- [7] T. Nakagawa, Y. Hasegawa, T. Kawai, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 5096–5103.
- [8] T. Kaieda, S. Kobatake, H. Miyasaka, M. Murakami, N. Iwai, Y. Nagata, A. Itaya, M. Irie, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2015–2024.
- [9] S. Kobatake, K. Uchida, E. Tsuchida, M. Irie, *Chem. Commun.* **2002**, 2804–2805.

2. 第 102 回 日本化学会春季年会特別企画 開催報告

第 102 回 日本化学会春季年会特別企画

「抗菌・抗ウイルス機能を付与する無機材料設計」を企画して

工学院大学先進工学部応用物理学科 永井 裕己
e-mail: nagai@cc.kogakuin.ac.jp

第 102 回日本化学会春季年会において星和電機株式会社・堂浦剛先生、東京医療保健大学・松村有里子先生とともに特別企画「抗菌・抗ウイルス機能を付与する無機材料設計」を開催いたしました。今年度も年会自体がオンラインでの開催となり、どれほどの人が集まるのか多少不安ではありましたが、常に各分野の専門家をはじめとする 30 人以上の聴講者が参加したことから、開催趣旨は理解いただけたものと思っております。

本特別企画においては、下記の講演者にご講演をいただきました。

- ① 新型コロナウイルス概説 (大阪大学) 中山 英美
- ② 深紫外 LED と殺菌 (星和電機株式会社) 堂浦 剛
- ③ 抗菌性材料としての銅 (大阪市立大学) 川上 洋司
- ④ 分子プレカーサー法による材料表面の抗菌・抗ウイルス活性 (工学院大学) 佐藤 光史

最初に大阪大学の中山先生から医学的な知見からのウイルス不活化法と感染性測定法について幅広いお話を頂き、コロナウイルスの特徴をわかりやすく解説頂きました。また、企業で取り組んでいる深紫外 LED を用いた紫外線量と微生物の不活化性能、実用的な流水試験における紫外線出力や流量と水除菌性能



講演者と座長の先生方

の関係について堂浦先生からご紹介頂きました。さらに、抗菌性材料としての銅の作用機序や環境へ及ぼす影響について大阪市立大学の川上先生から解説頂き、材料の抗菌・抗ウイルス機能について説明いただきました。また、最後に分子プレカーサー法の成膜原理と非耐熱性樹脂プレートや複雑な形状のフィルター等の材料表面に抗ウイルス・抗菌活性を付与した最新の研究成果を佐藤先生にご講演頂きました。分野間の枠を超える研究者が日本化学会において議論することで、先端錯体工学研究会員のみならず、広く日本化学会員に少しでも研究発展のヒントになり、また本研究会の活動を認識いただけたとすれば幸いです。

末筆ながら、本企画に携わっていただいた関連の先生・講師の先生、また先端錯体工学研究会の先生方に篤く御礼申し上げます。

3. 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: 1 0 万円

一般会員: 2 万円

・学生会員 (1 口) 1,000 円

(1 研究室で 1 口につき 2 0 名まで)

振込先: 先端錯体工学研究会

・振込用紙を用いた郵便振込

0 0 1 3 0 - 7 - 7 7 3 5 4 9

・銀行からのお振込

ゆうちょ銀行

(金融機関コード: 9 9 0 0)

〇一九店 (店番: 0 1 9)

当座 0 7 7 3 5 4 9

*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

4. 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

今号では、奈良先端大学の山田美穂子先生に研究紹介をご執筆いただきました。普段はお茶好きな温厚なお人柄ですが、研究については妥協を許さず、いつも丁寧な研究成果を学会でご発表なさっておられ、その一端を今回ご紹介いただくことができました。お忙しいなかご寄稿を誠にありがとうございました。また、3月の日本化学会年会での特別企画の開催報告を、工学院大学の永井先生にご寄稿いただきました。オンラインではありましたが盛況だったと聞いております。お世話取り誠にありがとうございました。ニュースレターでは、本会会員に限らず広く多くの研究者・学生からの情報を広報しています。皆様からのご寄稿のほど、お待ち申し上げます。(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

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！



メルク 水割

検索



 竹田理化工業株式会社

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
 東京支店 TEL.03(5489)8521
 西東京支店 TEL.042(589)1192
 千葉支店 TEL.043(441)4881
 筑波支店 TEL.029(855)1031

いわぎ営業所 TEL.0246(85)0650
 鹿島支店 TEL.0299(92)1041
 湘南支店 TEL.0463(25)6891
 横浜支店 TEL.045(642)4341
 三島支店 TEL.055(991)2711

埼玉支店 TEL.048(729)6937
 高崎支店 TEL.027(310)8860
 宇都宮支店 TEL.028(611)3761
 延岡事務所 TEL.0982(29)3602