

受賞講演・特別講演 | 受賞講演・特別講演：受賞講演・特別講演

🌿 2025年3月26日(水) 9:00 ~ 11:40 🏢 [F]4301(第4学舎 4号館 [3階] 4301)

[[F]4301-1am] 受賞講演・特別講演

座長：大場 正昭、大木 靖弘、内田 さやか

🎧 日本語 🎧 学術賞受賞講演

9:00 ~ 9:50

[[F]4301-1am-01]

前周期遷移金属ヒドリドクラスターによる窒素分子活性化と変換反応の開発

○島 隆則¹ (1. 理化学研究所)

9:50 ~ 9:55

休憩

🎧 日本語 🎧 学術賞受賞講演

9:55 ~ 10:45

[[F]4301-1am-02]

分子間相互作用を基盤とする金属錯体の動的電子状態制御

○速水 真也¹ (1. 熊本大学)

10:45 ~ 10:50

休憩

🎧 日本語 🎧 学術賞受賞講演

10:50 ~ 11:40

[[F]4301-1am-03]

時間変化機能を有する新規な動的構造変換分子の創出

○秋根 茂久¹ (1. 金沢大)

前周期遷移金属ヒドリドクラスターによる窒素分子活性化と変換反応の開発

(理研環境資源科学研究セ¹・理研開拓研究本部²) 島 隆則^{1,2}

Activation and Transformation of Dinitrogen by Early Transition Metal Hydride Clusters
(¹RIKEN Center for Sustainable Resource Science, ²RIKEN Cluster for Pioneering Research)
○Takanori Shima^{1,2}

The direct use of abundant and easily accessible molecules such as dinitrogen (N_2) as feedstocks for the synthesis of nitrogen-containing organic compounds is of great interest and importance. Currently, ammonia (NH_3) produced by the energy-intensive Haber-Bosch process serves as the sole nitrogen source for industrial preparation of nitrogen-containing organic compounds. Here we present the synthesis of nitrogen-containing organic compounds directly using N_2 as the nitrogen source and readily available hydrocarbons as the carbon source in multimetallic hydride frameworks. For example, a trinuclear titanium hydride cluster with a cyclopentadienyl ligand enables hydroamination of nonactivated alkenes with N_2 , leading to the formation of the corresponding alkyl amines. These findings present a novel methodology for the direct functionalization of N_2 without the use of NH_3 , paving the way for the synthesis of a wide variety of nitrogen-containing organic compounds using N_2 and simple hydrocarbons in the future.

Keywords : Dinitrogen; Activation; Transformation; Hydride Clusters; Early Transition Metals

窒素分子 (N_2) は大気の約 8 割を占める入手容易な環境資源であるが、化学的に非常に安定なため、窒素源として直接化学合成に利用することは難しい。一般的にはハーバー・ボッシュ法によりアンモニアに変換し、これを窒素源として含窒素有機物合成に利用されている。しかし、この方法は高温高圧を必要とし、膨大なエネルギーを消費する。従って、温和な条件で窒素分子を活性化し、直接含窒素有機物へと導く反応を開発することは、重要な研究課題である。本研究では、独自の知見に基づき開発した前周期遷移金属ヒドリドクラスターを用いることにより、温和な条件で窒素分子を活性化し、含窒素有機物を直接合成することに成功したので、以下に紹介する。

前周期遷移金属であるチタンと、立体的に嵩高いシクロペンタジエニル補助配位子を組み合わせたハーフサンドイッチ型チタンアルキル錯体を水素化することにより、三核チタンヒドリドクラスターを創製した (図 1)。このヒドリドクラスターと窒素分子を反応させたところ、常温・常圧で $N\equiv N$ 結合の切断と $N-H$ 結合の形成が起ることを明らかにした。さらに、ベンゼンの炭素-炭素結合切断及び骨格変換反応、ピリジンの脱窒反応によるシクロペンタジエン生成、一酸化炭素の脱酸素環化四量化反応によるラクトン生成、アルデヒドの脱酸素カップリング反応によるビベンジル生成など、いずれも温和な条件下で達成した (図 1)。また、クロムヒドリドクラスター、チタンを含む異種多金属ヒドリドクラスターや、PNP 型ピンサー配位子を有するチタンヒドリドクラスターの創製と窒素分子の切断と水素化にも成功するなど、前周期遷移金属ヒドリドクラスターの反応化学の新領域を拓いた。

アルキルアミンは代表的な含窒素有機物であり、医薬品などの原料として重要な化合物である。このアルキルアミンを入手容易な原料から合成する反応の開発は、反

応の短工程化・省エネルギーにつながる重要な研究課題である。我々は、三核チタンヒドリドクラスターを利用して、アルケン原料と窒素分子両方を活性化し、さらに炭素－窒素結合を選択的に形成させることにより、アルキルアミンの合成に成功した(図1)。本反応は、従来合成で必要であったアンモニアなどの窒素源や、アルコール、ケトン、カルボン酸などの炭素源を必要としない新しい分子変換反応であり、広く注目されている。

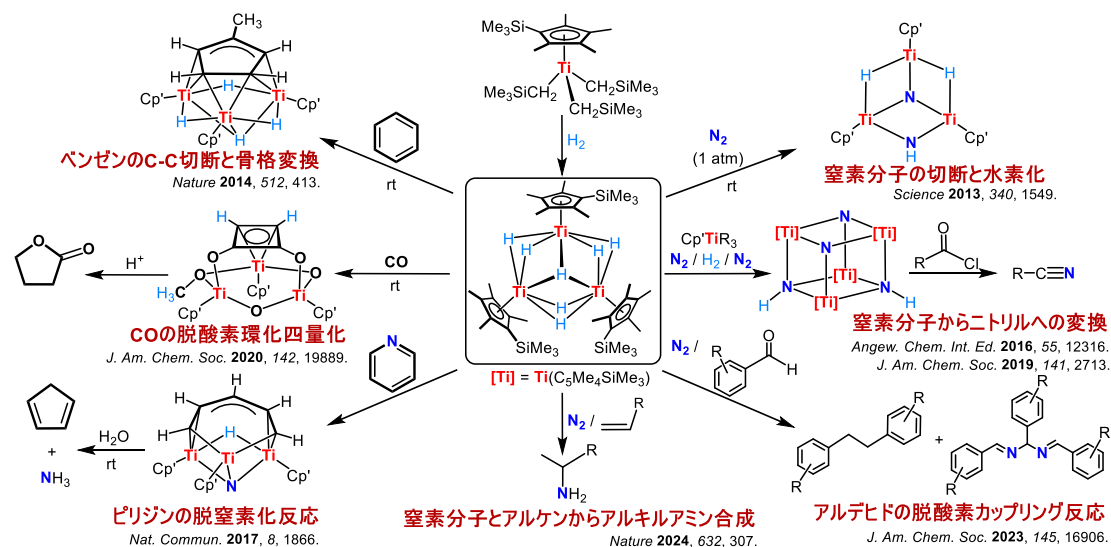


図1. 三核チタンヒドリドクラスターの反応化学

これらの反応に加えて、窒素分子の切断を伴った新たなN—X (X = Al, B, Si) 結合形成反応、窒素分子の窒素－窒素結合を保持したヒドラジン誘導体の直接合成、イソシアニドを利用した多成分カップリング反応や、窒素分子と酸塩化物 (RC(=O)Cl) を用いたニトリル合成、さらには窒素分子と二酸化炭素を用いたイソシアナート (—NCO) 合成にも成功し、窒素分子変換反応の新たな可能性を切り拓いた。

以上、数々の新しい前周期遷移金属ヒドリドクラスターの創製に成功し、それらの反応場で誘起される安定結合の切断と新たな結合形成を巧みに利用して、従来では不可能あるいはきわめて困難な新しい窒素分子変換反応を開拓した。これら一連の先導的研究は、アンモニアを経ない窒素分子の直接的官能基化の新たな方法論を提供し、従来のハーバー・ボッシュ法に依存しない省資源・省エネルギープロセスの開発に貢献するものであり、今後窒素分子と単純炭化水素類を利用した様々な含窒素有機物の合成への展開が期待できる。

分子間相互作用を基盤とする金属錯体の動的電子状態制御

(熊本大院先端) 速水 真也

Control of Dynamic Electronic States in Metal Complexes based on Intermolecular Interactions
(Faculty of Advanced Science and Technology, Kumamoto University) ○Shinya Hayami

Spin crossover (SCO) compounds with multi-functions are attracting attention because of its switching property. We have also investigated photo switching, thermochromism, luminescence, conductivity, gas adsorption, liquid crystal, ferroelectricity, single molecule magnet in SCO systems. Ferroelectrics that display electrically invertible polarization are attractive materials because of their potential for wide-ranging applications. Here, we discuss recent progress involving coordination metal complex-based ferroelectrics where the reversible polarization originates not only from structural dynamics (represented by proton transfer, molecular motion, and liquid crystalline behavior) but also from electron dynamics (represented by electron transfer and spin crossover phenomena) occurring at the metal center. Furthermore, unique synergy effects (i.e., magnetoelectric coupling) resulting from the structural and electron dynamics are described.

Keywords : Spin Crossover; Intermolecular Interaction; Dynamic Spin

スピントロニクスオーバー (SCO) 錯体では、分子間相互作用に基づいた協同効果を用いることで、様々な物性発現が可能となる。配位子の π - π スタッキングにより分子間相互作用を強めた鉄(III)錯体[Fe(pap)₂](ClO₄)は、高スピン (HS) 状態と低スピン (LS) 状態の間で急激なスピン転移挙動を示し、不可能であると当時言われていた鉄(III)の光誘起スピン転移現象 (LIESST) を世界で初めて観測することに成功した。またアルキル長鎖を有する金属錯体は、その熱的振動やそれに伴う大きな構造相転移を金属錯体に組み込むことができる。アルキル長鎖を組み込んだコバルト(II)錯体[Co(C16-terpy)₂](BF₄)₂では、アルキル長鎖の熱運動による配位子場の変化を利用して、逆スピン転移現象の観測に世界で初めて成功した¹⁾。さらに従来の機能性材料に SCO 錯体独自のスイッチング機能を付加する事で、SCO のスイッチングに伴った多機能性金属錯体を開発することが出来る。金属錯体液晶である SCO 鉄(II)錯体[Fe(3C16-bzimpy)₂](BF₄)₂は、液晶相転移により誘起された SCO を示し、HS 状態の構造歪みに起因して S_mC*相を誘発させ、強誘電性の発現に成功した²⁾。また、配位子の置換基に極性フルオロベンゼン環を導入したコバルト(II)錯体[Co(FPh-terpy)₂](BPh₄)₂では、フルオロベンゼン環のフリップ-フロップ運動による強誘電性が発現した。フルオロベンゼン環の分子運動は、コバルト(II)錯体において LS 状態の不安定化につながり、SCO 挙動を誘発することも明らかとなった³⁾。

1) S. Hayami, Z.-Z. Gu, M. Shiro, Y. Einaga, A. Fujishima, O. Sato, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 7126.

2) R. Akiyoshi, Y. Hirota, D. Kosumi, M. Tsutsumi, M. Nakamura, L. F. Lindoy, S. Hayami, *Chem. Sci.*, **2019**, 10, 5843.

3) R. Akiyoshi, Y. Komatsumaru, M. Donoshita, S. Dekura, Y. Yoshida, H. Kitagawa, Y. Kitagawa, L. F. Lindoy, S. Hayami, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, 60, 12717.

時間変化機能を有する新規な動的構造変換分子の創出

(金沢大 NanoLSI¹・金沢大院自然²) ○秋根茂久^{1,2}

Development of Novel Dynamic Structure-Transforming Molecules Expressing Time-Dependent Functionalities (¹Nano Life Science Institute, Kanazawa University, ²Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University) ○Shigehisa Akine^{1,2}

Previously, research on responsive molecules that change their structure in response to external stimuli has almost solely discussed the differences in structures and functions before and after the structural conversions. In this study, we focused on the time-dependent changes during the structural transformation of responsive molecules. We successfully controlled the response speed after stimulation, and found a unique time-dependent function that does not obey the usual monotonic decay. In addition, we developed a unique stimuli-responsive function based on a metastable state arising from slow structural transformation.

Keywords: Time-dependent function; Responsive molecule; Host-guest complex; Chirality inversion; Metastable state

これまでに様々な応答性分子が開発され、それを活用した機能制御が研究されてきた。しかしこれらは、始状態と終状態のみの構造や機能に着目したものがほとんどであり、変化していく過程や、変化する前の「速度論的にトラップされた準安定状態」を活用した時間軸上での機能制御は未開拓であった。これは主に、速度論を適切なタイムスケールで制御できる動的構造変換分子の研究が進んでいないためと考えられる。我々は、分子の構造変換を時間軸上で制御することに挑戦し、実際にさまざまな動的構造変換分子を創出した。本講演では、その概要について紹介する。

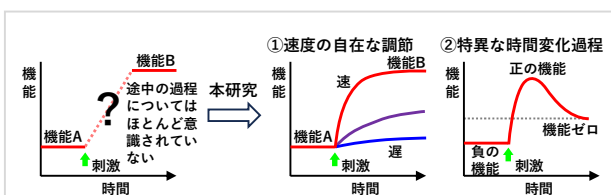


図 1. 応答性分子の時間変化機能の制御のコンセプト. ①構造変換の速度の制御. ②特異な時間変化過程の創出.

1. 開口部を閉じられるホスト分子の開発: 「分子の容器」の化学

クラウンエーテルなどのシンプルな大環状分子のゲスト取り込みは一般に非常に速く、瞬時に最安定なホストゲスト錯体を形成する。この過程において、ゲストがホストの空孔内に移動していく経路をブロックすれば、ゲストの出入りが抑制され、ホスト内部にゲストを保持できる^[1]。

これを実現できるホスト分子として、架橋ジアミンの配位により開口部を塞ぐことができるカゴ型分子^[2,3]を開発した。この分子は、内部に物質を保存して任意のタイミングで取り出すことができる「分子の容器」として振る舞う。また、対アニオン

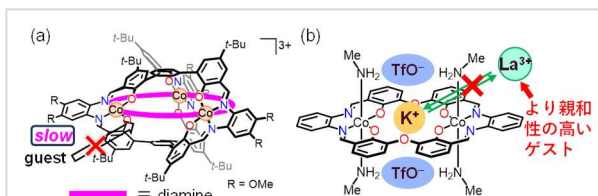


図 2. 開口部を閉じたホスト分子. (a)ゲストを空孔内に保持できる「分子の容器」のように振る舞う. (b)ゲストの出入りを抑制し、準安定状態を活用したオンデマンド機能を実現.

により開口部を塞ぐことができる大環状ホスト^[4]のゲスト包接体の場合、より親和性の高いゲストとの交換が抑制され、長寿命の準安定状態が生成する。これを活用したオンデマンド型ゲスト交換など、ユニークな機能の発現に成功した。

2. らせん構造のキラリティー反転の時間変化機能制御

右巻き(*P*)と左巻き(*M*)の相互変換が可能な動的らせん型化合物は、キラル物性や機能の動的な制御の観点から重要である。我々は、このようなキラル機能変換のタイムスケールや時間変化プロファイルの制御について研究を行ってきた。例えば、らせん型クリプタンドの骨格内部への非常に強いゲスト包接を利用して、キラリティー反転速度の効果的なコントロールに成功した^[5]。また、配位子交換によってキラルなサブユニットを導入することにより、らせん型錯体の *P/M* 比の変化速度を自在に調節できた^[6]。特に、キラルアミン配位子をアキラルアミンに交換した場合、*P* 体→*M* 体→ラセミ化という、単調減衰に従わない特異な *P/M* 比の時間変化を示した^[7]。このことは、分子機能の精密な時間プログラミングに向けた可能性を示すものである。また、オリゴペプチドが構成する α -ヘリックスの *P/M* 反転速度を「ステープル」の導入により制御することにも成功した^[8,9]。

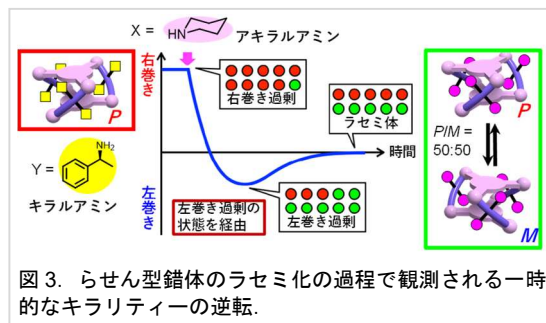


図3. らせん型錯体のラセミ化の過程で観測される一時的なキラリティーの逆転。

3. 超分子形成と化学反応が影響しあう複雑系の構造変換

構成要素に反応性部位を有するホストゲスト錯体や超分子構造においては、その反応速度と超分子構造形成の速度が相互に影響し、特異な時間変化機能を発現する。例えば、環状コバルト錯体のゲスト認識は、コバルト上の二級アミン配位子のアルコキシへの交換反応と同時に起こっているように観測される。詳細な速度論解析の結果、ゲストが Na^+ のときは認識→配位子交換の順で起こる (Recognition first) のに対し、 K^+ 、 Rb^+ のときは配位子交換→認識の順で起こる (Reaction first) ことが明らかとなった^[10]。この二つの機構は、酵素反応における誘導適合や配座選択機構との関連から興味深い。また、パラジウム(II)フェニレンジアミン錯体を基本骨格とするメタロロタキサン生成速度を添加剤により制御することにも成功した^[11]。

- [1] Akine, S.; Sakata, Y. *Chem. Lett.* **2020**, 49, 428–441 (Highlight review).
- [2] Akine, S.; Miyashita, M.; Nabeshima, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 4631–4634.
- [3] Akine, S.; Miyashita, M.; Nabeshima, T. *Chem. Eur. J.* **2019**, 25, 1432–1435.
- [4] Sakata, Y.; Murata, C.; Akine, S. *Nat. Commun.* **2017**, 8, 16005.
- [5] Ikbal, S. A.; Zhao, P.; Ehara, M.; Akine, S. *Sci. Adv.* **2023**, 9, eadj5536.
- [6] Sakata, Y.; Chiba, S.; Miyashita, M.; Nabeshima, T.; Akine, S. *Chem. Eur. J.* **2019**, 25, 2962–2966.
- [7] Sakata, Y.; Chiba, S.; Akine, S. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2022**, 119, e2113237119.
- [8] Ousaka, N.; MacLachlan, M. J.; Akine, S. *Nat. Commun.* **2023**, 14, 6834.
- [9] Ousaka, N.; MacLachlan, M. J.; Akine, S. *Chem. Eur. J.* **2024**, 30, e202402704.
- [10] Sakata, Y.; Tamiya, M.; Okada, M.; Akine, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141, 15597–15604.
- [11] Sakata, Y.; Nakamura, R.; Hibi, T.; Akine, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, 62, e202217048.