

# 現代化学 3

No. 648

CHEMISTRY TODAY

2025

特集

## アストロバイオロジー

生命の普遍性を探る

結晶はどうやってできるのか

「太る」と「痩せる」の科学と非・科学

東京化学同人

# FLASH

## 芳香環開環メタセシス

「メタセシス (metathesis)」という言葉は、ギリシャ語の「μετα (変化)」と「θεσις (位置)」に由来する、「位置の交換」を意味する言葉である。有機合成化学の分野では、結合の組換えによる分子変換反応を総称する用語として使用され、特にオレフィン (アルケン) を反応剤とした反応はオレフィンメタセシスとよばれる。オレフィンメタセシスでは、二つの二重結合の組換えが起こることによって、新たなオレフィンを合成することができる。この反応は通常安定な二重結合を切断し、反応剤として利用できるという点で画期的であり、2005年にはオレフィンメタセシスの開発に寄与した3名 (Yves Chauvin, Robert H. Grubbs, Richard R. Schrock) にノーベル化学賞が与えられている。

スイス パーゼル大学の C. Sparr らは最近、芳香環を反応剤とした芳香環開環メタセシス (Aromatic ring-opening metathesis = ArROM) を報告した (V. Hutskalova, C. Sparr, *Nature*, DOI: 10.1038/s41586-024-08472-z)。ベンゼンに代表されるように芳香環は市販試薬や天然物など有機化合物に広く含まれる骨格である。しかしながら、芳香環は芳香族性による高い安定性をもつため、芳香環そのものを変換する反応には化学両論量の金

属試薬や光照射などの特別なセットアップが必要な場合がほとんどであった。この研究では、図1に示すように Schrock, A. H. Hoveyda によって開発されたモリブデン触媒のみを添加するだけで、ナフトレン、インドール、ベンゾフランやフェナントレンなどの芳香環の開環をとまなうメタセシスを実現している。この反応は平衡反応であるため、芳香環は開環と閉環を繰り返し、熱力学的に安定な生成物が得られる。著者らは基質の設計に工夫を凝らし、ひずみの解消や電子の安定化を利用することで、単一の生成物を高収率で得ることに成功している。さらには BINOL (1,1'-ビ-2-ナフトール) 型の不斉配位子を添加して反応を実施することで、生成物の軸不斉を制御したエナンチオ選択的な ArROM も達成している。

有機合成化学はオレフィンメタセシスの開発によって大きく発展してきた。これにより、オレフィンを出発点とする、従来とはまったく異なる合成戦略が可能となったためである。今回の芳香環メタセシスの発見により、従来では利用することができなかった芳香環を合成の出発点として利用できるようになった。この進歩は今後、合成戦略の立案に大きなパラダイムシフトをもたらすであろう。

大阪大学大学院工学研究科

藤本隼斗



図1 芳香環開環メタセシス

## フェロセンの「分子マシン」機能を発見!

「分子マシン」は、その名のとおりに、まるでロボットのように人間の指示どおりに動く分子である。一般的な物質は、エネルギー的に最安定な構造をもつため、わざわざ構造を変化させて動く必要はない。つまり「マシン」にはならない。外部から電気信号を送って、分子を動かすには「しかけ」が必要である。そんな夢のような分子を実現する「しかけ」をつくるため、筆者らは、多様な原子や分子、イオンを取込むことのできる「クラウンエーテル (CR) 環状分子」に着目した。

CR環状分子は、さまざまな道具を入れられる便利なポケットのような「リング」をもっている。私たちは、このリングに電気的に回転運動が可能なフェロセン分子を組み合わせることで、分子マシンとなることを発見した (F. Nishino ほか, *Small*, DOI: 10.1002/sml.202408217)。この分子マシンの大きさは、わずか1 nm (ナノメートル = 10億分の1メートル) という世界最小サイズである。

その動作原理を説明しよう。フェロセンは、中心に Fe イオンがあり、その上下に五員環がついた鼓の形をした分子である。この Fe イオンが  $Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+}$  と変化する際に、その2個の五員環の角度が約36度回転する機能をもつ。外部からの電気信号でこの Fe イオンの価数を制御できれば、分子の回転運動に変えられる。ところが、フェロセンを基板表面上、特に貴金属の表面にそのまま吸着すると、あっという間にフェロセンは壊れてしまう。このことがフェロセンのデバイス製品化への大きな障害となっていた。

そこで耐久性を向上し、さらにフェロセン分子が基板表面上で動かず固定されるように、アンモニウム塩をフェロセン分子に付加した。これを「フェロセンアンモニウム塩 (Fc-amm)」とよぶ。この「しかけ」を施したフェロセン分子を、基板表面上に規則正しく配列した CR 分

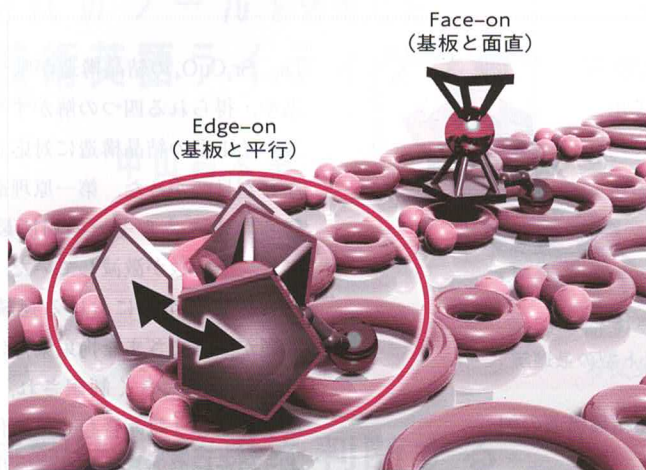


図2 フェロセン分子が移動する様子 フェロセン (Fc) 分子にアンモニウム塩を付加したFc-ammを使用することで、クラウンエーテル分子の「リング」にFc-ammを固定、STM探針からの電圧印加でFc分子の横方向移動の制御に成功 (Small, DOI: 10.1002/sml.202408217).

子に吸着した。CR分子の「リング」がアンモニウム塩をうまくキャッチし、世界で初めてフェロセン分子を壊すことなく固体表面上に吸着することに成功した。次に、このフェロセン分子の上に走査トンネル顕微鏡 (STM) 探針を設置し、電圧 $-1.3$  Vを印加した。すると、探針から正孔 (ホール) がフェロセンの空準位に入り、Feイオンが $Fe^{2+}$ から $Fe^{3+}$ に変化し、フェロセン分子の五員環が車のタイヤのように回転することで、フェロセン分子が横方向に移動する様子を直接観察した (図2)。この結果は、電圧を印加するかしないかで、フェロセンを可逆的に動かせることを意味する。

本研究で筆者らは、固体表面上でフェロセンの「分子マシン」機能を実証できた。今後、分子エレクトロニクス・分子ロボティクス分野へと発展させていきたい。

千葉大学大学院工学研究院  
山田豊和

### 数理結晶化学 数理計画問題に基づく 結晶構造探索手法

現代社会では、太陽電池や蓄電材料などのさまざまな機能性無機材料が広く普及している。結晶構造とは物質中の原子が構成する3次元的な周期構造のことで

あり、繰返し単位の代表点は結晶格子を組上げ、その基本並進ベクトルが構成する平行六面体を単位格子とよぶ。無機物質の単位格子には数個から数十個の原子が含まれることが多い。計算により結晶構造を予測する場合、計算コストの削減のために原子配列の周期性を仮定して、さまざまな組成における単位格子の構造を探索する。

近年、生物の進化や鳥の群知能などを模して効率的に結晶構造を探索するアルゴリズムが考案され、 $LaH_{10}$ などの超高压下での水素化物の予測に成功し、高温超伝導性を示す新たな物質群の開拓に貢

献した。構造の安定性は量子力学の基礎方程式に基づく第一原理計算により評価されることが多いが、計算コストが小さくないことから、単位格子内の原子数が数十になってくると自由度の爆発的増加に伴い複雑な結晶構造の予測が困難になる。また、発見的手法であることから、結晶構造の特徴を俯瞰的観点から説明できない。

筆者らは、結晶構造の特性を経験的に説明する結晶化学に基づき、数理計画問題の最適解として、小さな計算コストで結晶構造プロトタイプを探索する「数理結晶化学」という枠組みを考案した (R. Koshiji, T. Ozaki, *Phys. Rev. Mater.*, 8, 113801 (2024))。まず、図3に示したようにすべての原子間相互作用を原子間距離の不等式条件として定義した。結晶化学の経験的知見には、たとえば陽イオンの半径が大きくなると陰イオンの配位数が増加することや、陽イオンの正電荷が大きくなると配位多面体の辺や面が共有されなくなることなどがあるが、それらを複数種類の原子半径や拘束条件により再現した。また、酸化物や金属間化合物などの多くの結晶構造は原子球を隙間なく詰めた構造になっていることから、目的関数を単位格子の体積 $\Omega$ に設定し、すべての拘束条件を満たしつつ単位格子

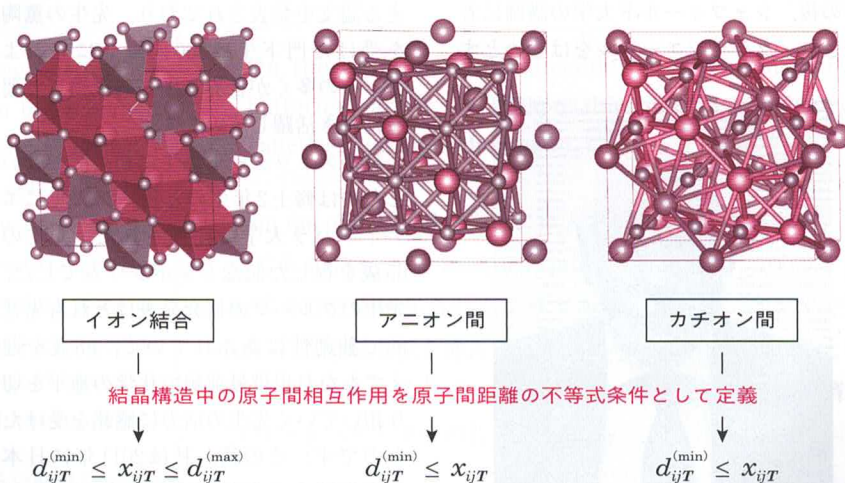


図3 数理結晶化学のコンセプト  $i, j$ は原子のインデックスで、 $T$ は結晶格子の並進ベクトル、 $x_{ijT}$ は、原子 $i$ と単位格子 $T$ に存在する原子 $j$ との距離、 $d_{ijT}^{(min)}$ と $d_{ijT}^{(max)}$ は、その最小・最大値。