

令和元年6月1日発行(毎月1回1日発行) 通巻817号 昭和15年4月18日第3種郵便物認可 CODEN:KAKYAU ISSN 0451-1964

C H E M I S T R Y

化学

JUNE
2019
Vol.74

6

研究物語 • Research story

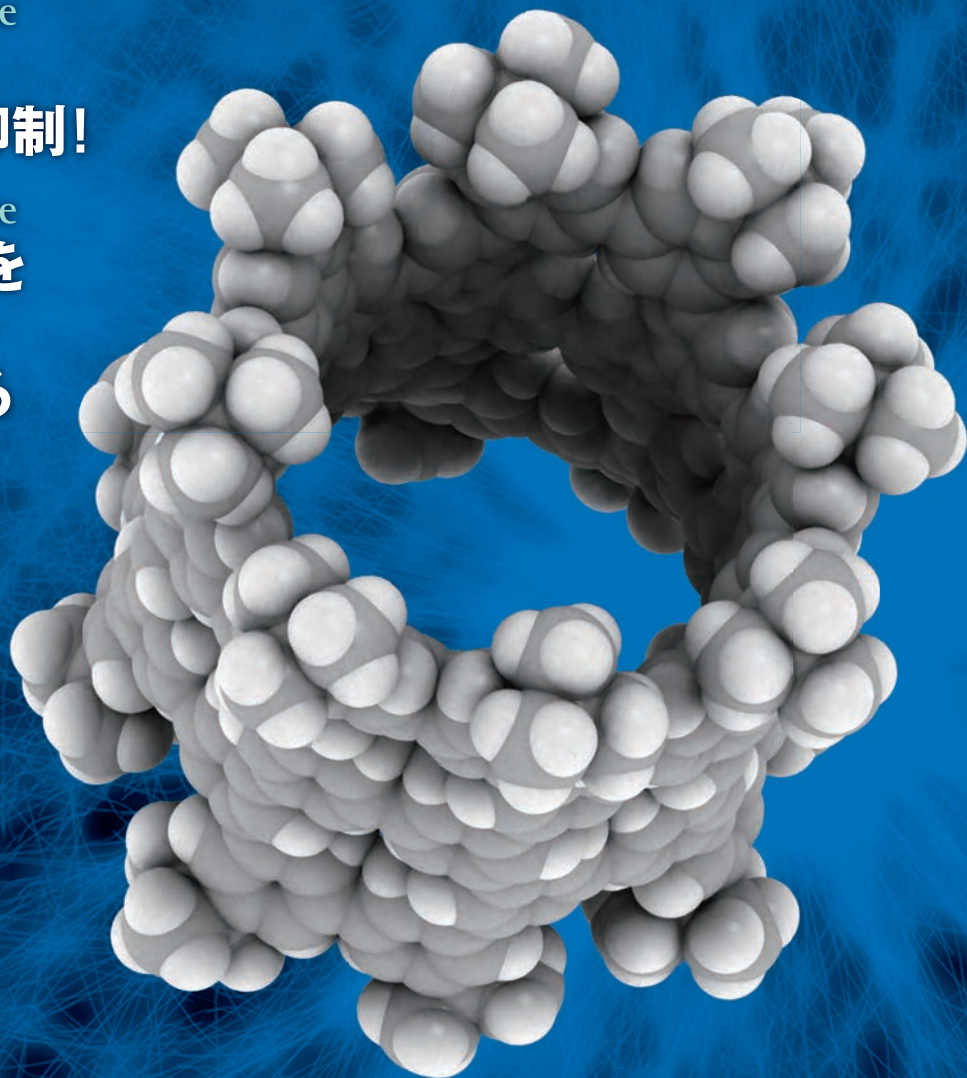
周期孔をもつ筒状分子 フェナインナノチューブ

解説 • Research article

堅い格子で
スピン緩和を抑制!

解説 • Research article

狙ったアジド基を
選択的に
官能基変換する



Review of Chemistry in 2019



2019 年の化学



●注目の論文●

- 求核性のある金錯体
- 室温超伝導も間近！
- PET ボトルは生分解性？
- 分子がくるくる巻かれていく

●最新のトピックス●

- 核磁気共鳴：イノベーションとリノベーション
- タイプI銅タンパク質の複合体構造と安定性
- 弱い結合で強固な機能空間をつくる
- ショートカット高分子合成

注目の論文

求核性のある金錯体

はじめて示された金の求核的な反応性

Coordination Chemistry

Morofuji Tatsuya
諸藤 達也

“A Nucleophilic Gold Complex,” J. Hicks, A. Mansikkamäki, P. Vasko, J. M. Goicoechea, S. Aldridge, *Nat. Chem.*, **11**, 237 (2019).

求核的なアルミニウム錯体と金化合物を反応させることにより、金-アルミニウム結合をもつ化合物が得られた。この金錯体は二酸化炭素やカルボジイミドに対して求核攻撃し、金-炭素結合が形成された。

金原子は独特の色、高い展性・延性、酸化されないといった、ほかの元素にはない特異な性質をもち、装飾品や電子材料などに幅広く利用されている。これら金原子の特異な性質は、すべて相対論効果で説明することができる。また有機合成の分野においても、相対論効果が特徴づける金の性質は重要であり、特

異的に電気陰性度が高く、強いLewis酸性を示すことが知られている (Paulingの電気陰性度はAuが2.54, Agが1.93)。実際に、さまざまな求電子性を示す金錯体が報告されてきた。一方で、明確な求核性を示す「金アニオン」の等価体といえる分子は、これまでに報告されてこなかった。ここで紹介する論文は、金アニオンの等価体ともいえる化合物の合成・単離にはじめて成功したことを報告している。合成した金錯体はカルボジイミドや二酸化炭素といった求電子剤を攻撃し、まぎれもなく求核性を示すことを明らかにしている。

Aldridge らは以前、独自の三座配位子を用いることにより、求核性のあるアルミニウム錯体 **1** をはじめて合成・単離している¹⁾。この **1** と 1 価の金錯

体 Bu_3PAuI を反応させることで、金-アルミニウム結合をもつ錯体 **2** が得られた (図 1a)。このとき、原料の金錯体内にあるリン配位子の選択が重要であり、 Bu_3PAuI の代わりに Ph_3PAuI を用いると、金原子が二つ、アルミニウム原子が一つの三核錯体得られる。

2 は X 線結晶構造解析により、リン-金-アルミニウムがほぼ直線状 (167.47°) であり、金-アルミニウム結合の長さがこれまでの最短 ($2.596 \text{ \AA}^{2)}$) よりもきわめて短い、 $2.402 \text{ \AA}$ であることが明らかになった。また、量子化学計算で金原子の電荷を見積もったところ、 -0.82 であった。比較として、金-ホウ素結合をもつ化合物において同様の計算を行うと、金原子の電荷は -0.20 であったことから、今回合成した金-アルミニウム錯体 **2** は、金原子にきわめて高いアニオン性があることが示唆された。これは金-アルミニウム結合の強い分極に由来していると理解することができる。

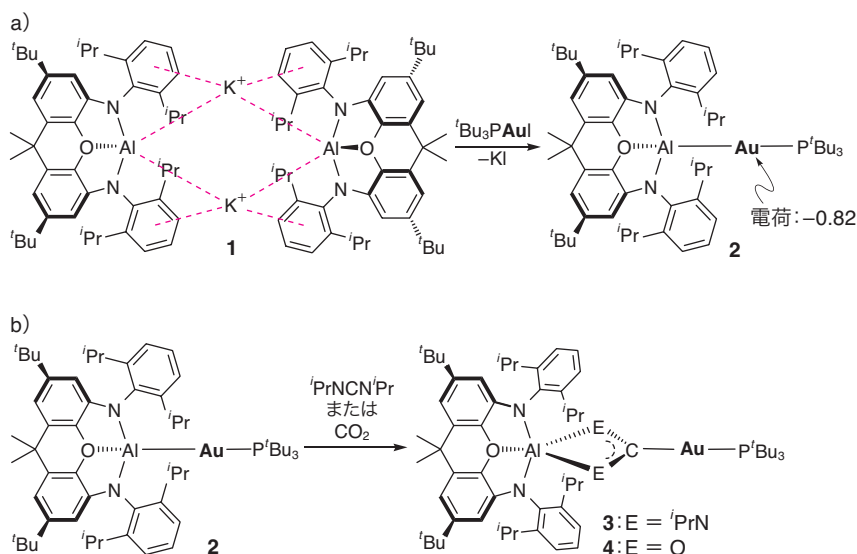


図1 求核的金錯体の合成と反応性

a) 金錯体 Bu_3PAuI を用いた金-アルミニウム結合をもつ **2** の合成, b) PrNCN'Pr または CO_2 を用いた金-炭素結合をもつ **3** と **4** の合成.

これらの結果を踏まえ、彼らは **2** の求核的な反応性を検証した。まず **2** に対し、アルデヒドやケトンといった代表的な求電子剤を作用させたところ、系は複雑となり、目的の生成物を得ることはできなかった。これは最初に系中で生成した付

加体が、強い Lewis 酸性を示すアルミニウムをもっているため、さらに別分子のカルボニル基と相互作用してしまうためだと推測された。

この仮説のもと、生成物のアルミニウム原子がキレート配位によって安定

化するように、カルボジイミドおよび二酸化炭素を求電子剤に用いることにした。その結果、狙いどおり金-炭素結合をもつ錯体 **3** および **4** を得ることができた (図 1b)。X 線結晶構造解析により、**3** と **4** いずれも詳細な構造が明らかになっている。また興味深いことに、金原子に結合した炭素原子の ^{13}C NMR は低磁場シフトしており (**3**: 219.9 ppm, **4**: 242.3 ppm), **3** と **4** は金のアニオン性カルベン錯体であることが示唆された。

自ら開発した求核的アルミニウム錯体を用いて新たな金錯体を合成し、かつてない金の求核的な反応性を示した卓越した成果である。今後、今回合成した求核的な金錯体を原料としたさらなる新規錯体の合成や、金以外の遷移金属元素のアニオン等価体合成への展開などが期待される。【学習院大学理学部化学学科】

1) J. Hicks, P. Vasko, J. M. Goicoechea, S. Aldridge, *Nature*, **557**, 92 (2018). 2) A. Puls, P. Jerabek, W. Kurashige, M. Förster, M. Molon, T. Bollermann, M. Winter, C. Gemel, Y. Negishi, G. Frenking, R. A. Fischer, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **53**, 4327 (2014).

注目の論文

High Pressure
Physics/Chemistry

Shimizu Ryota
清水 亮太

室温超伝導も間近！

「水素」が生みだす -13°C の超伝導

“Evidence for Superconductivity above 260 K in Lanthanum Superhydride at Megabar Pressures,” M. Somayazulu, M. Ahart, A. K. Mishra, Z. M. Geballe, M. Baldini, Y. Meng, V. V. Struzhkin, R. J. Hemley, *Phys. Rev. Lett.*, **122**, 027001 (2019).

原子番号 1 の軽い水素を La 格子中に高密度化させ、260 K (-13°C) での超伝導転移を実現した。ついに室温超伝導も視野に入ってきた。

「水素を高密度に集積して金属化することで、室温を超える高温超伝導

が発現する」ことが、Aschcroft によって理論予測されている^{1,2)}。超伝導現象を説明した BCS 理論に従えば、軽い元素ほど高温で超伝導を誘起できるため、水素化合物は理論主導の高温超伝導体の探索候補として根強い関心がある。しかしながら、水素が金属状態 (H-H 間距離が約 1 Å) となるためには 100 万気圧 (100 GPa) をはるかに超える圧力を必要とし、実現は難しいと考えられていた。

この既存概念に強烈な一撃を浴びせたのが、2015 年に報告された硫化水素 (H_2S) の高温超伝導である³⁾。ダイ

ヤモンドアンビルセル (DAC) を用いて H_2S を超高压状態にする、というアイデアを愚直に遂行して 155 GPa における 203 K の超伝導転移を実現し、Hg 系銅酸化物 (31 GPa で 164 K) の転移温度 (T_c) の記録を大幅に塗り替えた。これを契機として水素化合物の理論計算研究が再燃し、 H_2S への相転移が高温超伝導の鍵であることや、 MgH_6 , CaH_6 , YH_{10} , LaH_{10} といった超高压下で 200 K を超える超伝導の候補物質が次つぎに報告された。 YH_{10} に至っては $T_c \sim 310\text{ K}$ と室温を上回る理論予測である。

Hemley らの論文は、まさにそのような理論計算で予測された La-H 系の超水素化合物 LaH_{10+x} ($x = +2 \sim 1$) における高温超伝導の報告である。180 ~