

SPACC
先端錯体工学研究会

The Society of Pure and Applied Coordination Chemistry

News Letter

(February, 2017)



SPACC ニュースレター
(2017年2月号)

内容

- ◎ 研究紹介
 - 戸谷 有希 (大阪市立大学)
 - 丸山 達也 (金沢大学)
 - 松本 健司 (高知大学)
- ◎ 本会会員が主催するシンポジウム、セッション
- ◎ 本会会員が協賛する国際会議
- ◎ 事務局からの連絡
- ◎ SPACC年会費納入のお願いと入会のすすめ

ケチミンタイプのイミノビピリジン鉄錯体による オレフィンのヒドロシリル化反応

大阪市立大学 大学院理学研究科

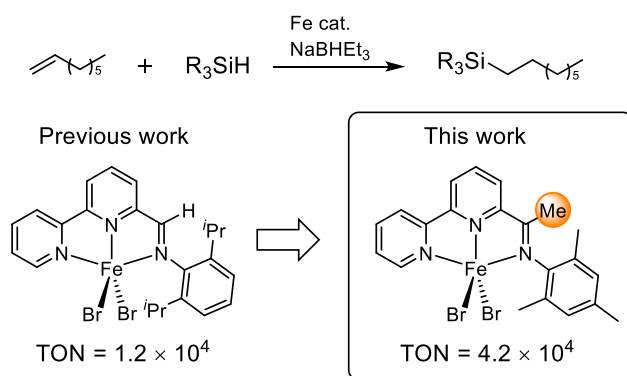
戸谷 有希

e-mail: toyayuki@sci.osaka-cu.ac.jp

有機ケイ素化合物は、現在産業に欠かさせない化合物の一つである。この有機ケイ素化合物を合成する上で有力な反応の一つであるオレフィンのヒドロシリル化反応に注目し、その鉄錯体触媒の創製を行った。その結果、イミノビピリジン誘導体を配位子として有する鉄錯体が、これまでに報告されている鉄錯体の中で最も高い触媒活性を示すことを見出した。

現在の産業に欠かさせない有機ケイ素化合物の合成法の 1 つとしてオレフィンのヒドロシリル化反応がある。この反応には触媒が必要不可欠であり、工業的には白金触媒が使用されている。近年、白金の代替としてコモンメタルを用いた触媒の開発が注目されている。我々は代表的なコモンメタルである鉄に注目し、ヒドロシリル化反応の鉄錯体触媒の開発を行っている。以前、我々の研究室ではイミノビピリジン誘導体を有する鉄錯体がオレフィンのヒドロシリル化反応に対して比較的高い触媒活性を示すことを報告した¹。

そこで次に、イミノビピリジン配位子上のイミノ炭素の置換基に注目した。イミンの炭素原子上の置換基は窒素原子上の置換基と立体反発を生じることで、その自由回転を制御していることが理論計算から確認された。また、各種イミノビピリジン鉄錯体の触媒活性を調査した結果、TON = 4.2×10^4 まで到達することを明らかにした。この TON は、我々の知る限りオレフィンのヒドロシリル化反応の鉄錯体触媒で最も高い値である。現在、この触媒をさらに工業利用の高い触媒に展開するための研究を行っている。



(1) K. Hayasaka, K. Kamata and H. Nakazawa: “Highly Efficient Olefin Hydrosilylation Catalyzed by Iron Complexes with Iminobipyridine Ligand,” *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 89, 394-404 (2016).

マンガン三核構造を有するポリオキソバナデートの合成

金沢大学大学院 自然科学研究科 物質化学専攻

丸山 達也

e-mail: ynx94443@stu.kanazawa-u.ac.jp

本研究では、カルボキシレートを含むマンガン-バナデートクラスターを合成した。ジカルボキシレートを用いたとき、マンガン-バナデートクラスターが二量化することで、無機-有機-無機ハイブリッド化合物が生成した。その無機部位は互いに-5価のアニオンであるにもかかわらず、結晶格子中で、ジカルボキシレートをV字に折り曲げて無機部位同士を近づけた特異的な構造であった。

ポリオキソメタレート (POMs) は、前周期遷移金属の金属-オキソユニットからなるアニオン性金属酸化物クラスターである。その化学的・物理的性質は、構成元素や幾何構造に特有であり、精密な構造制御が求められる。例えば、POMs 骨格に異種金属を含有させると、その金属由来の性質を付加できる。また、POMs に有機配位子が付加された有機-無機ハイブリッド POMs は、有機・無機部位の協奏的な効果が期待できる。しかし、金属含有 POMs への有機配位子付加は、これまで系統的な合成法が確立されていなかった。そこで、自在にハイブリッド POMs 構造を制御するべく、多彩な骨格を持つカルボン酸を POMs 骨格に導入する検討を行った。

バナジウムのオキソアニオン種とマンガン(II) イオンをカルボキシレート存在下で反応させると、対応するカルボキシレートを有するマンガン-バナデートクラスターが得られた (図左)。カルボキシレート部位にジカルボキシレートであるアジピン酸イオン ($(\text{O}_2\text{C})(\text{CH}_2)_4(\text{CO}_2^-)$) を用いると、POM 部位がそのジカルボ

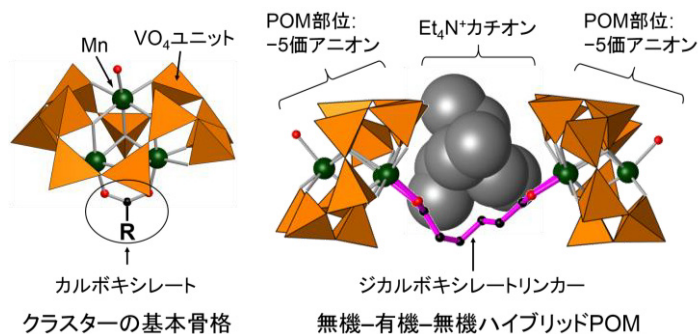


図. 多面体表示の (左) マンガン三核構造を有するバナデートの基本骨格 (右) 無機-有機-無機ハイブリッド POM と空間充填モデル表示の Et_4N^+ カチオン.

キシレートリンカーにより連結された無機-有機-無機ハイブリッド POM が得られた。クラスターの基本骨格である POM 部位は 5 価のアニオンであるため、二量化するとアニオン間の静電反発により、ジカルボキシレートが真っ直ぐにのばされた構造になると予想された。しかし、興味深いことに、結晶格子中でジカルボキシレートが折り曲げられた V 字構造であった。これは、カウンターカチオンであるテトラエチルアンモニウムがアニオン間にサンドイッチされることで静電反発を緩和した結果、図右のような結晶構造が得られたと考えられる。

T. Maruyama, Y. Kikukawa, K. Kawamoto, Y. Hayashi, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, 596–599.

微生物型人工シデロフォアの植物用鉄供給剤としての利用

高知大学理学部

松本健司

e-mail: matsuken@kochi-u.ac.jp

三脚状トリ(ヒドロキサム酸)型人工シデロフォアのミニトマトに対する鉄欠乏回復性について検討した。直鎖状トリ(ヒドロキサム酸)型天然シデロフォアの鉄(III)錯体では鉄欠乏の改善があまり見られなかったのに対し、本人工シデロフォアでは鉄欠乏からの回復に伴う、葉緑素や含有鉄分量の増加が見られた。この違いは、鉄(III)錯体の還元のされやすさに起因することが示唆された。

微生物や植物では、シデロフォアと呼ばれる低分子量の鉄捕捉化合物(図1)を用いたり、あるいは細胞表面で鉄(III)化合物を水に可溶性鉄(II)イオンに変換することで、体内に鉄を取り入れている。微生物では前者が主であり、植物では後者が一般的である。これまで微生物型天然シデロフォアは、その鉄(III)錯体が還元されにくい(-400 mV vs. NHE)ため、植物に対して鉄供給できないと考えられてきた。一方、本研究で合成された人工シデロフォア TAGE(図2)は、天然シデロフォアと同様な鉄(III)錯体安定性(安定度定数 10^{29})および微生物に対する生理活性を持ちながら、天然シデロフォアより還元されやすい($E_{1/2} = -230$ mV vs. NHE)という特徴があった。今回、ミニトマトを用いて人工シデロフォアの植物に対する鉄供給能について検討した。

人工シデロフォア鉄(Fe(III)-TAGE)、天然シデロフォア鉄(Fe(III)-DFOB)のミニトマトの根における還元活性を、鉄(II)キレーターである bathophenanthroline disulfonic acid による呈色反応により調べた。その結果、Fe(III)-TAGE のほうが Fe(III)-DFOB よりも約3倍活性であることが明らかとなった。次に、鉄不含 1/5 Hoagland 完全合成培養液で葉が黄変するまで鉄欠乏にさせたミニトマトの若苗に対して、鉄なし、 $1\mu\text{M}$ Fe(III)-TAGE、 $1\mu\text{M}$ Fe(III)-DFOB の条件下で人工気象器内で3日間水耕育成し、鉄欠乏回復の度合いを調べた。その結果、鉄なしと Fe(III)-DFOB では、葉緑素量がそれぞれ 0.35 、 0.37 mg/g FW であったのに対し、Fe(III)-TAGE では、 0.50 mg/g FW と増加していた。また、根および地上部(葉と茎)の含有鉄量も Fe(III)-TAGE では Fe(III)-DFOB よりもそれぞれ1.4倍、2.1倍増加していた。以上の結果から、易還元性人工シデロフォア鉄 Fe(III)-TAGE が植物に対しても鉄供給可能であることが明らかとなった。

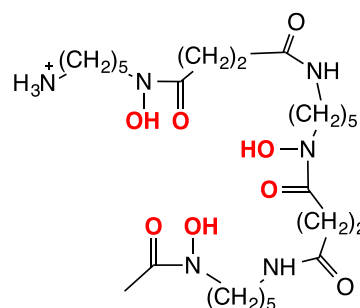


図1. 天然シデロフォア desferrioxamine B (DFOB)

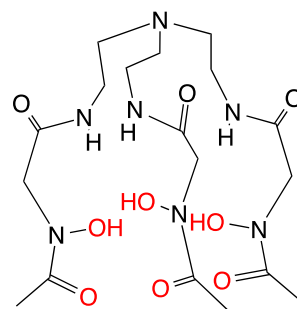


図2. 人工シデロフォア TAGE

◎本会会員が主催するシンポジウム、セッション

2017年3月16～19日慶応義塾大学日吉キャンパスで開催される日本化学会春季年会において、本研究会所属の永井先生らによる特別企画が採択され、開催が決定しました。概要およびプログラムは、以下のようになっております。年度末のお忙しい時期ではありますが、春季年会の最終日の3月19日(日)午前9時30分からの開催となりますので、皆様お誘い合わせの上、ぜひご参加くださいますようお願い申し上げます。

日本化学会第97春季年会特別企画

学際新領域の創成に向けた多様な電池技術

地球温暖化や化石燃料の枯渇などの人類の未来に関わる問題解決は喫緊の課題であり、温暖化ガスの発生削減や太陽光エネルギーの有効利用などが不可欠である。その有効性を高めるためには、太陽電池や二次電池などの分散型のエネルギー生産や蓄積方法の技術開発を促進する必要がある。本企画においては、このような物理的電池や化学的電池の現状分析と可能性について議論し、超スマート社会の実現に向けて、電池における技術革新を探索する。電池の関わる研究は多分野に広がっており、産官学、国内外や分野間の枠を超える研究者が集まって議論することは意義深い。多方面から電池研究の開発戦略を議論し、学際的な新領域の開拓を目指したい。

実施日 3月19(日) 午前

09:30-09:40 趣旨説明 (工学院大学) 永井祐己

座長 松村 有里子 (東京医療保健大学)

09:40-10:20 エネルギー分野の研究開発動向 (国際ベンチマーク)

(JST研究開発戦略センター) 島津 博基

10:20-10:40 企業の環境への取り組み (三菱電機株式会社) 和田 昇

座長 和田 昇 (三菱電機株式会社)

10:40-11:10 Electrochemical Energy Storage-Battery vs supercapacitors-(National University of Singapore) Lu Li

座長 永井 祐己 (工学院大学)

11:10-11:30 太陽光発電の現状と今後 (三菱電機株式会社) 小島 生正

11:30-12:00 光充電型リチウムイオン電池 -化学と物理の接点-

(工学院大学) 佐藤 光史

第9回 バイオ・エンジニアリング先進研究会

2016年度 先端錯体工学研究会ミニシンポジウム at 東京医療保健大学

日時：2017年2月15日（水）13:50-16:00

場所：東京医療保健大学 五反田キャンパス 3F304教室(品川区東五反田4-1-17)

JR 五反田駅 徒歩7分

参加費：無料、懇親会費：一般 3,000円、学生 1,000円

後援：東京医療保健大学大学院 医療保健学研究科

13:50- 開会の挨拶

14:00-14:25

「(仮題) 腎疾患の早期発見について」

谷津 圭介 (横浜市立大学 学術院 医学群 腎臓・高血圧内科)

14:25-15:10

「逆境を越える力 - レジリエンス - を鍛える」

秋山 美紀 (東京医療保健大学 医療保健学部 看護学科)

15:10-15:35

「医・工・農と産・学・官・民の結集」

伊藤 典彦 (鳥取大学農学部附属 動物医療センター)

15:35-16:00

「水中で働く金属錯体触媒の開発」

西岡孝訓 (大阪市立大学 大学院理学研究科 物質分子系)

16:00- 閉会の挨拶

16:10- 懇親会 (東京医療保健大学 学生食堂)

世話人・問合せ先

東京医療保健大学 大学院医療保健学研究科

松村有里子 (y-matsumura@thcu.ac.jp)

◎ 本会会員が協賛する国際会議

人工光合成国際会議2017

-2017 International Conference on Artificial Photosynthesis (ICARP2017)-



2017 International Conference on
Artificial Photosynthesis

ICARP2017

主催 科研費新学術領域「人工光合成」総括班

協賛 日本化学会 他

会期 2017年3月2日（木）～5日（日）

会場 立命館大学朱雀キャンパス

<http://www.ritsumei.ac.jp/eng/common/img/data/access-map-suzaku.pdf>

[発表形式]

口頭発表（依頼講演のみ）

ポスター発表。ポスター賞あり。

*J. Photochem. Photobiol. A: Chem. (Elsevier)での特集号に、発表内容を論文として投稿できます。

[特別講演者]

Richard Cogdell (University of Glasgow, UK), Daniel Nocera (Harvard University, USA)

[招待講演者]

<http://artificial-photosynthesis.net/ICARP2017/speakers.html>

[各種締切]

ポスター発表申込締切 11月18日（金）

参加登録事前申込締切 12月27日（火）

□ポスター発表申込方法□

下記サイトよりお申し込みください。

http://artificial-photosynthesis.net/ICARP2017/abstract_poster.html

* 予稿の投稿をもって発表申込となります。

[参加登録費]

事前申込(12月27日まで): 一般20,000円、学生10,000円

12月28日以降: 一般30,000円、学生15,000円

(懇親会費、昼食代は含みません。)

[懇親会]

3月4日夕刻

懇親会参加費:

事前申込(12月27日まで): 一般5,000円、学生5,000円

12月28日以降: 一般7,000円、学生7,000円

□参加登録予約申込方法□

下記サイトよりお申し込みください。

<http://artificial-photosynthesis.net/ICARP2017/registration.html>

[その他詳細]

会議ホームページにてご確認ください。

<http://artificial-photosynthesis.net/ICARP2017/>

[お問い合わせ先]

ICARP2017事務局 民秋 均 (立命館大)

E-mail: icarp2017@artificial-photosynthesis.net

◎ 事務局からの連絡

- ・ The 24th International SPACC Symposium (SPACC24)が、2017年11月22日(土)～25日(火)にJames Wright 先生とChristian Hartinger 先生のお世話で、The University of Auckland (ニュージーランド) にて開催されます。奮ってのご参加を、よろしくお願いいたします。



上図: Auckland City

- ・ SPACCミニシンポジウム主催者を募集しております。

会員の皆様の活発な情報交換のため、ミニシンポジウムを開催していただける会員様を募集しております。研究会からの助成がありますので、ご興味のある方は事務局までご連絡ください。

- ・ SPACC会員が主催・協賛する研究会・シンポジウムをお知らせくださいニュースレターなどを通して、会員の皆様に周知させていただきます。お気軽にご連絡ください。

事務局連絡先

jimukyoku@spacc.gr.jp

担当： 東京医療保健大学大学院 松村有里子

行事予定

2017年2月

15日

SPACCミニシンポジウム 東京医療保健大学 (担当: 松村有里子)
(第9回 バイオ・エンジニアリング先進研究会 共催)

2017年3月

2~5日

2017 International Conference on Artificial Photosynthesis (ICARP2017)

立命館大朱雀キャンパス

16~19日

日本化学会第97春季年会 慶応義塾大学日吉キャンパス

19日

特別企画「学際新領域の創成に向けた多様な電池技術」

2017年4月

4日

SPACCミニシンポジウム 名古屋工業大学 (担当: 前田友梨)

2017年11月

22~25日

The 24th Internatioal SPACC Symposium

The University of Auckland (ニュージーランド)

▶ 2017年度は、SPACC年会開催年となります。大阪市立大学にて開催予定となっております。

◎ SPACC年会費納入のお願いと入会のすすめ

常日頃より、本研究会の活動にご支援・ご協力を賜り、誠にありがとうございます。先端錯体工学研究会 (SPACC) は、来る3月1日 (水)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。

[年会費]

・個人正会員

賛助会員: 50,000円

正会員 日本化学会会員: 3,000円

同非会員: 4,000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には、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。

先端錯体工学研究会 (SPACC) に入会を希望される方は、以下のいずれかの方法でお知らせください。

[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

信頼・実績 No.1 !
超純水装置 Milli-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



 **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

いわき営業所 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