

SPACC
先端錯体工学研究会

The Society of Pure and Applied Coordination Chemistry

News Letter (Feb, 2018)



SPACC ニュースレター
(2018年2月号)

目次

1. 研究紹介
 - (1) 梅名 泰史 (岡山大学)
 - (2) 宮村 一夫、吉田 幸史、大谷 英嗣、石川 徹 (東京理科大学)

2. SPACC 年会費納入のお願いと入会のすすめ

3. 「2017年度第4回人工光合成研究拠点 講演会」のご案内

4. 今後の行事予定一覧表

★ 末尾に,賛助会員からのお知らせを掲載しております.

1. 研究紹介

(1) 光化学系 II 蛋白質の混合原子価 Mn_4CaO_5 クラスターの価数分析

岡山大学 異分野基礎科学研究所

梅名 泰史

e-mail: umena@okayama-u.ac.jp

光化学系 II 蛋白質(PSII)は光合成の水分解・酸素発生反応を担っており、その活性中心には III 価と IV 価の 4 つの Mn で構成されている多核錯体が存在している。本研究は価数に応じて金属原子の X 線吸収能が変化することを利用したユニークな X 線結晶構造解析手法を使って、各 Mn の価数を示した研究である。

PSII は光合成反応において、色素分子群を使って光エネルギーから電子を作り出している。その際、水を分解して水素イオンと酸素分子を放出しており、反応中心には Mn_4CaO_5 クラスター(OEC)が結合している。2011 年に我々は好熱性らん藻由来 PSII を 1.9 Å 分解能で結晶構造解析し、初めて原子レベル分解能で OEC の分子構造を明らかにした (Y.Umena, et al, *Nature*, 2011)。その OEC は四価と三価の Mn がそれぞれ二個ずつ存在する混合原子価状態であると考えられていた(M.Klein, et al, *PNAS*, 1996)。しかし、個々の Mn の価数については現在も議論されており、OEC の触媒機構を構造化学的に理解する上で重要な情報となっている。

本研究では、X 線吸収が急激に変化する吸収端が金属の価数に応じてシフトすることに着目し、単結晶 X 線回折強度の X 線吸収を反映している異常分散項の電子密度マップ(Ano.マップ)(Fig.1)を分析することで、分子内の金属原子の価数を 3 次元的に評価する手法を開発した。我々は Mn の K-吸収端領域の波長(1.892 Å)を使った PSII 結晶の X 線回折強度測定から、OEC の Mn に対応する Ano.マップの大きさが異なることを見出し、各 Mn における価数の違いを反映していることが示された (Fig.2)。しかし水分子を多く含む生体試料は X 線照射によってラジカル種が発生するため、OEC の Mn は X 線還元されることが指摘されていた(J.Yano, et al, *PNAS*, 2005)。そこで我々は 14 kGy から 19 MGy まで照射 X 線線量を変えた回折強度測定を行い、線量に応じた Ano.マップを比較したところ、0.1 MGy 付近を境に段階的に X 線還元が起こる事を見出した (Fig.3)。X 線還元を十分に抑えた本手法により、OEC の各 Mn の価数が明らかになり、PSII における水分解反応の理解が進むことが期待される。

Fig.1 OECにおけるMnの異常分散項による電子密度マップ

波長 0.900 Å 波長 1.892 Å

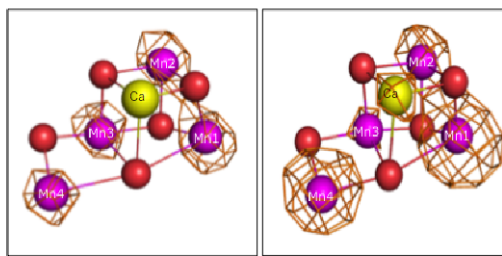


Fig.2 波長に応じた各金属の異常分散項差電子密度マップ

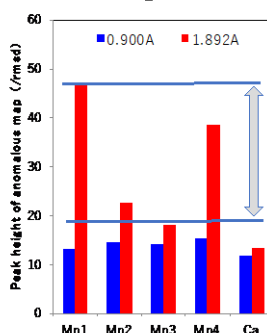
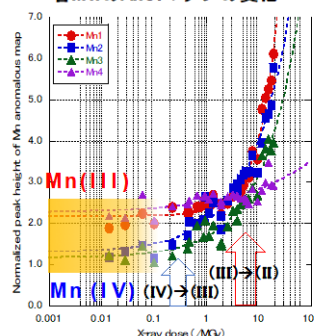


Fig.3 X線による還元作用で起こる各MnのAno.マップの変化



(2) 冷結晶化を示す salen 誘導体の熱物性

東京理科大学理学研究科化学専攻

宮村 一夫、吉田 幸史、大谷 英嗣、石川 徹

e-mail: miyamura@rs.kagu.tus.ac.jp

化合物の多くは、加熱すると吸熱し、融解する。一方、冷却過程では通常、発熱して結晶化するが、化合物によっては、発熱せず、過冷却液体状態になり、さらにガラス転移により固体のガラス状態になる。この蓄熱された状態から再加熱すると、過冷却液体状態に戻るが結晶化しなくなる場合が多い。しかし、昇温過程で発熱を伴って結晶化する場合がある。これが冷結晶化である。

今回の SPACC24 では、偶数鎖のアルコキシ基を持つ Ni(salen) 誘導体の窒素架橋部に、メチル基やフェニル基を導入した錯体が示す冷結晶化について報告した。メチル基を 1 つ入れた Fig.1 のラセミ体の錯体は Fig.2 に示すように冷却過程において結晶化せず、その後昇温過程において発熱を伴いながら冷結晶化した。昇温過程の発熱ピークの肩ピークは、光学活性体では無くなるので、二量体が関与していることが推察される。実際、salen 錯体系では、二量体を構成単位とする液晶状態から単量体の液晶への相転移が報告されている。¹⁾ 今回の錯体では、発熱ピークに先立ち、小さな 1 次相転移が再現性良く見られる。このピークの存在は現時点で謎である (吉田担当)。

さらに、同じ炭素にメチル基を 2 つ入れた錯体では、アルキル鎖長が 6-10 で冷結晶化が起きた。しかし、12-16 では降温過程で結晶化してしまうのに対して、4(ブチル基)の場合には、降温過程でも昇温過程でも結晶化しなかった。興味深いのは、この結晶化しないブチル置換体をアルキル鎖長 12-16 の錯体に混合すると、冷結晶化するようになったことである。錯体をブレンドすることによって、冷結晶化を制御できることが見出された (石川担当)。

メチル基に代わり、窒素架橋部の 2 つの炭素にそれぞれフェニル基を 1 つずつ導入した錯体には、ジアステレオマーが存在する。この系は、アルキル鎖長が 16 までは冷結晶化が起きなかったが、18 で冷結晶化が起きた。また、メソ体とラセミ体では、発熱ピークの形状が異なっていた (大谷担当)。

これらの錯体の融解による吸熱は、水の沸点である 100°C 付近で起こる。蓄熱材として見ると、低品位熱の回収に利用できるかもしれない。

1) K. Ohta, K. Miyamura, *et al.*, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **214**, 161 (1992).

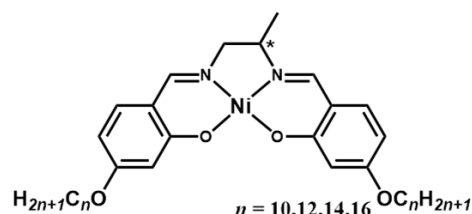


Fig.1 [Ni(salpn OCn)]

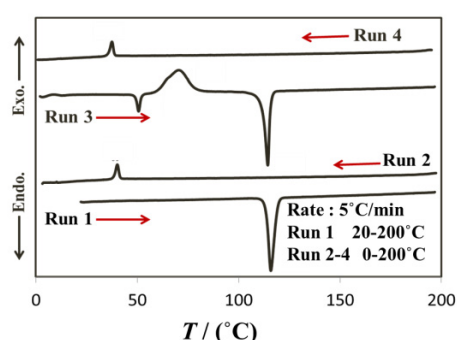


Fig.2 DSC of [Ni(salpn OC12)]

2. SPACC 年会費納入のお願いと入会のすすめ

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。先端錯体工学研究会 (SPACC) は、来る3月1日 (木)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: 3,000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

期限: 3月末日

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。

[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

3. 「2017年度第4回人工光合成研究拠点 講演会」のご案内



大阪市立大学人工光合成研究センター
共同利用・共同研究拠点「人工光合成研究拠点」

2017年度第4回人工光合成研究拠点 講演会

日時： 2018年 2月 23日（金） 16：30～

場所： 大阪市立大学人工光合成研究センター2階
ミーティングスペース
(大阪市住吉区杉本3-3-138)

<http://www.recap.osaka-cu.ac.jp/access.html>

主催： 大阪市立大学人工光合成研究センター

共催： 触媒学会生体関連触媒研究会
先端錯体工学研究会バイオ部会

参加費： 無料（直接会場にお越し下さい）

プログラム

16:30～17:00

山本旭 先生

(京都大学大学院人間・環境学研究科助教)

題目「XAFS 分光法を用いた担持白金ナノ粒子触媒上の
吸着水素種の定量」



17:00～17:30

吉田寿雄 先生

(京都大学大学院人間・環境学研究科教授)

題目「光触媒による合成反応」



問い合わせ先

〒558-8585

大阪市住吉区杉本 3-3-138

大阪市立大学人工光合成研究センター

吉田 朋子

E-mail: colab@recap.osaka-cu.ac.jp

4. 今後の行事予定一覧表

共催

2017 年度第 4 回 人工光合成研究拠点講演会

主催: 大阪市立大学人工光合成研究センター
共催: 触媒学会生体関連触媒研究会
先端錯体工学研究会 バイオ部会
場所: 大阪市立大学人工光合成研究センター
日時: 2018 年 2 月 23 日 (金) 16:30~
お問合せ: 吉田 朋子 (大阪市立大学)
colab@recap.osaka-cu.ac.jp
詳細: 本号

主催

日本化学会第 98 年会特別企画

題目: QOL (Quality of Life) 向上を目指した
歯科と化学の連携
場所: 日本大学船橋キャンパス
日時: 2018 年 3 月 23 日(金) 13:30~
担当: 望月 千尋 (工学院大学)
お問合せ: mochizuki@cc.kougakuin.ac.jp
詳細: 2017 年 12 月号

主催

SPACC バイオ部会ミニシンポジウム

場所: 東京工業大学すずかけ台キャンパス
日時: 2018 年 3 月 26 日 (月) 16:00~17:30
ご講演: 高橋究先生 (SBI ファーマー)
演題: 「生命の根源物質 5-アミノレブリン酸の
多様な応用」
懇親会: 17 時 30 分より (詳細は後日ご案内
いたします)

主催

The 25th International SPACC Symposium (SPACC25)

場所: 琉球大学
会期: 2018 年 11 月 23 日(金)~25 日(日)
担当: 安里 英治 (琉球大学)
お問合せ: asato@sci.u-ryukyuu.ac.jp
詳細: 次号以降でお知らせ

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。

SPACC ミニシンポジウム主催者募集

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。

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 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

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

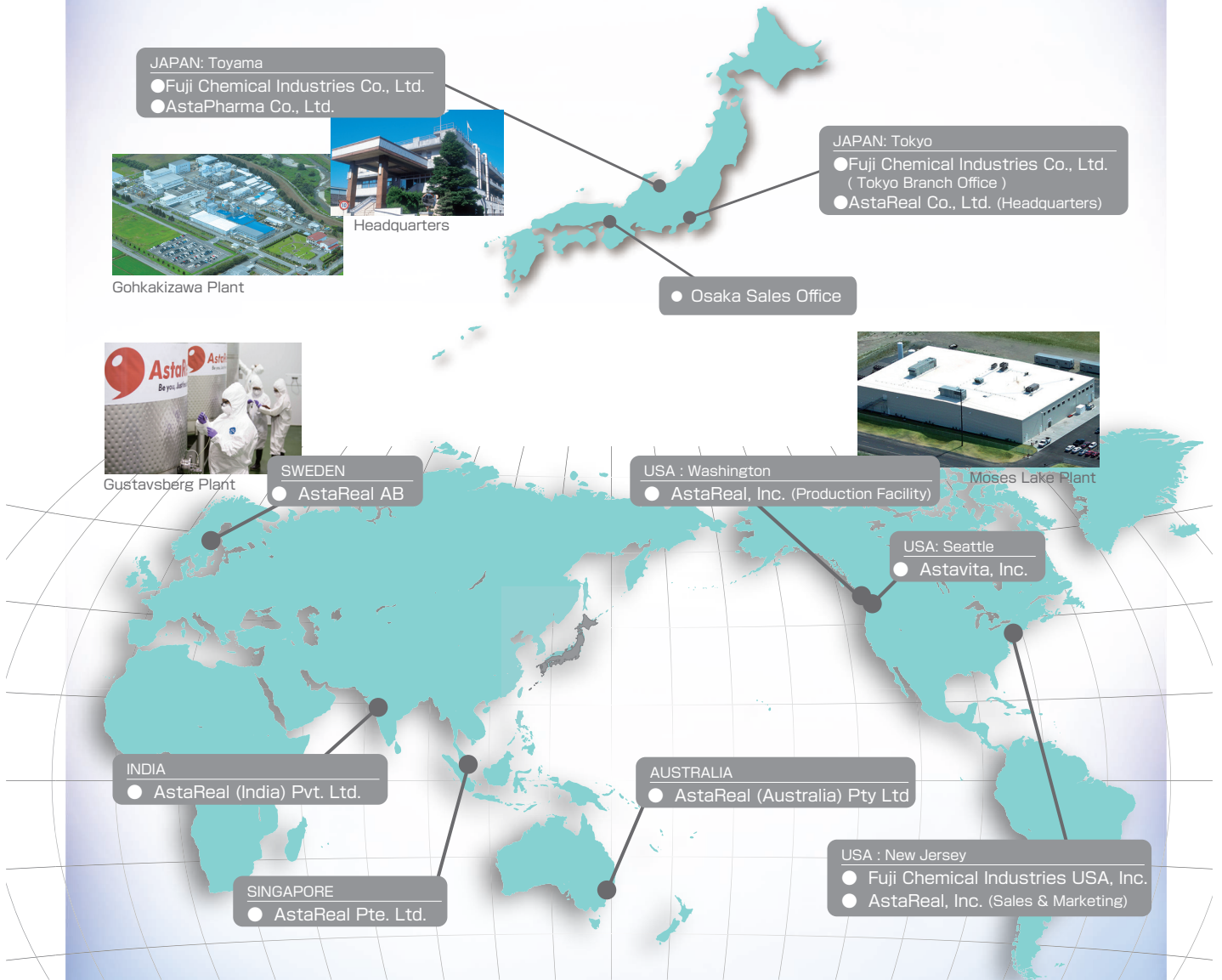


**Fuji Chemical
Industries**



AstaReal
Be you, Just healthier

For People, Society, and the Future



Striving for Better Health Around the World

Pursuing Innovation to Create New Products and Services

- Contract Pharmaceutical Ingredients
- Contract Spray Drying Service
- Pharmaceutical Manufacturing and Contract Manufacturing
- Excipient Manufacturing and Sales
- Natural Astaxanthin