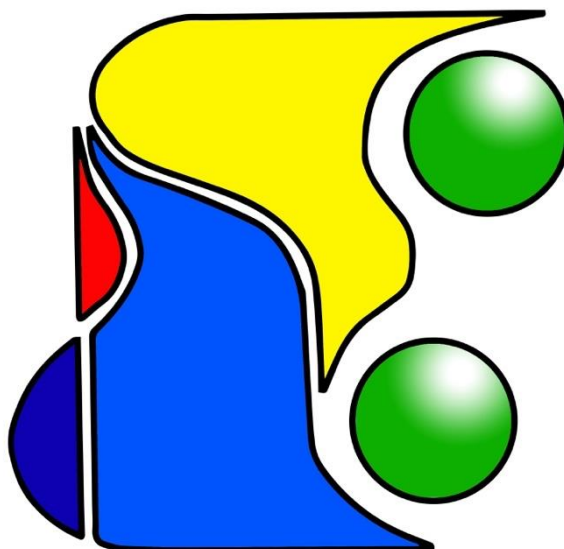


SPACC  
先端錯体工学研究会

The Society of Pure and Applied Coordination Chemistry

# News Letter

## (May, 2020)



SPACC ニュースレター  
(2020 年 5 月号)

目次

1. 研究紹介

「小分子活性化を指向したバナドセンビスアミド鉄および  
コバルト錯体の合成と還元反応」

大阪大学大学院 楠瀬 ひなの (D1)

2. SPACC 27 について ご案内

高知大学理工学部 松本 健司

3. 日本化学会第 100 春季年会における特別企画 (SPACC 協賛) について

東京医療保健大学大学院 松村 有里子

4. 研究会からお知らせ

月刊「化学」に研究会紹介記事が掲載されました

5. SPACC 年会費納入と学生会員ご入会のお願い

6. 今後の行事予定および事務局からのお知らせ

★賛助会員からのお知らせ

## 1. 研究紹介

# 小分子活性化を指向したバナドセンビスアミド鉄およびコバルト錯体の合成と還元反応

大阪大学 理学研究科 化学専攻  
楠瀬 ひなの

E-mail: kusunoseh17@chem.sci.osaka-u.ac.jp

- バナドセンビスアミド配位子を有する異種金属二核錯体を合成
- バナジウム-鉄間の結合性相互作用を確認
- 窒素分子の 2 電子還元成功

鉄錯体を用いた窒素分子活性化の研究は、工業的に行われているハーバー・ボッシュ法や生体内でニトロゲナーゼが行っている窒素固定化の機構解明と関連するため興味を持たれている。これまでに、Betley ら

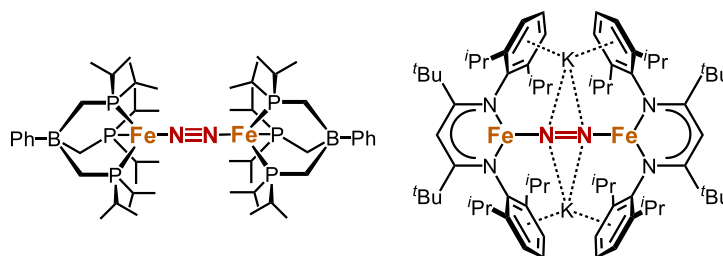
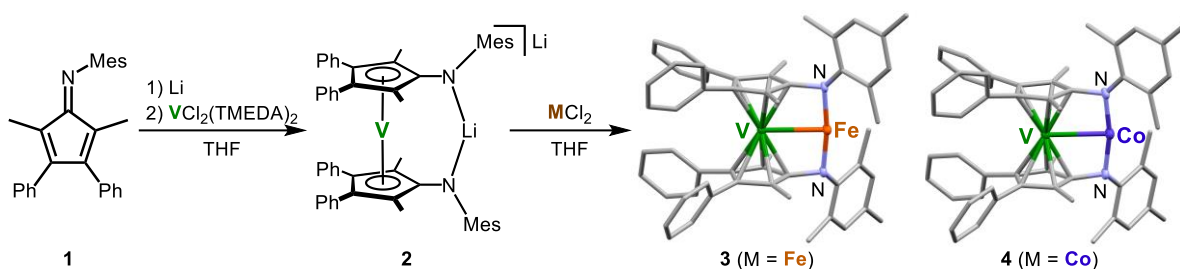


Fig. 1 N<sub>2</sub> activation by iron complexes

は三座のホスフィン配位子を有する鉄錯体を用いて、Holland らは  $\beta$ -ジケチミネート配位子を有する鉄錯体を用いて、いずれも錯体を窒素雰囲気下で還元することで窒素活性化を達成している(Figure 1)<sup>1,2</sup>。本研究では、バナドセンを骨格内に有するビスアミド配位子を用いて鉄錯体を合成し、それを用いて基質の活性化を行った。本系では、高い電子供与性をもつビスアミド部位を鉄に配位させることで、鉄中心を低原子価へと誘導した際に鉄から基質へと強く電子供与することが期待できる。また、バナドセンとの相互作用により、低原子価鉄中心が配位子から脱離することを抑制し、錯体の分解を防ぐことができると考えられる。

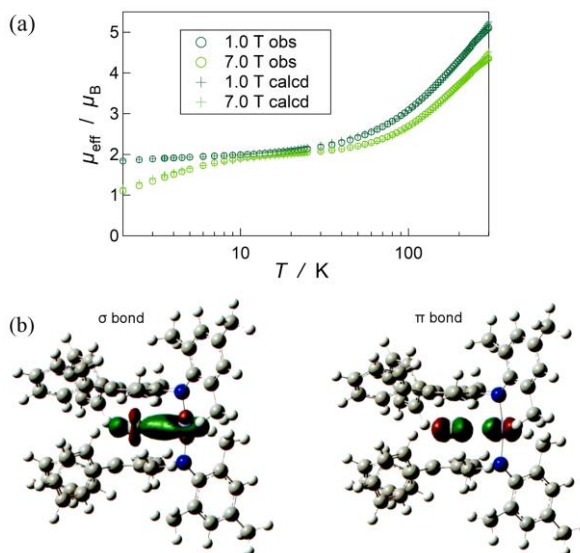
N-(シクロペンタジェニリデン)アニリン **1** に対して金属リチウムを反応させ 2 電子還元した後、二価のバナジウム塩を加えることにより、対応する配位子のリチウム塩 **2** を得た (Scheme 1)<sup>3</sup>。得られたリチウム塩 **2** に塩化鉄および塩化コバルトを作用させることで、配位子交換反応により、目的の鉄錯体 **3** およびコバルト錯体 **4** を得た。X 線構造解析から、錯体 **3**、**4** の鉄やコバルト中心は 2 つのアミド配位子と結合していること、またバナジウムとの距離が鉄錯体では 2.6373(3) Å、コバルト錯体では 2.6443(7) Å とかなり短いことが確認でき、金属間に相互作用が存在することが示唆された。

### Scheme 1



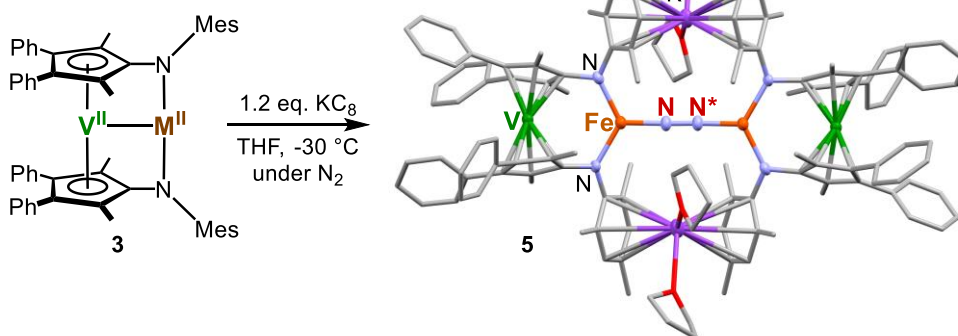
得られた錯体 **3** のバナジウム-鉄間の相互作用を調べるために SQUID 測定と DFT 計算を行った (Figure 2)。SQUID は 1.0 T、7.0 T の磁場をかけて測定した。測定結果から、 $g_{av} = 2.64$ 、 $J = -105$  K、 $D_V = 4.0$  K、 $D_{Fe} = -86$  K が得られ、バナジウム-鉄間に反強磁性相互作用があることが示された。また DFT 計算から、バナジウム-鉄間の結合次数は 0.395 であることがわかり、SQUID の結果と合わせて、バナジウム-鉄間には弱いながらも結合性の相互作用があることが確認された。

目的の錯体を得られたため、次に、窒素雰囲気下でカリウムグラファイトによる還元反応を試みた (Scheme 2)。錯体 **3** に対して小過剰のカリウムグラファイトを窒素雰囲気下で作用させると、目的とする窒素錯体 **5** が得られた。錯体 **5** は、鉄-鉄間を窒素分子がエンドオン型で架橋しており、また対カチオンとしてカリウムが 2 つ存在することがわかった。窒素-窒素間の結合長は、1.208(5) Å とフリーの窒素分子よりも 0.11 Å 長くなっており、鉄から窒素へ強く電子供与していると考えられる。



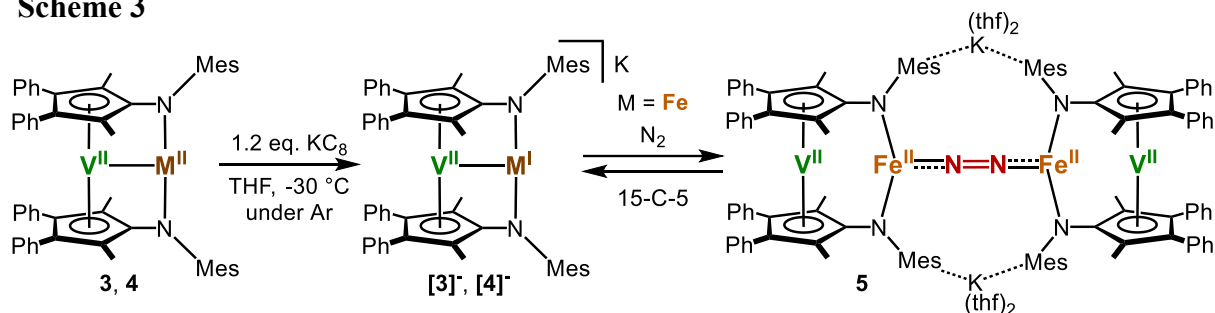
**Fig. 2** (a) Magnetic susceptibility and (b) computational study of **3**

### Scheme 2



先に例示した、2001年に Holland が報告した鉄-窒素錯体では、窒素-窒素間は 1.239(4) Å と、これまで報告されている例の中でも最も長い部類に入るが<sup>2</sup>、今回得られた窒素錯体 **5** の架橋窒素間は 1.208(5) Å であり、ほぼ同じ窒素間距離となっている。これらの錯体において、窒素分子は類似の電子状態となっていると考えられ、Holland の錯体では窒素分子は 2 電子還元されていることから、錯体 **5** でも、窒素分子は 2 電子還元されていると考えられる。また、金属の酸化数に関する知見は得られていないが、以上をふまえると、鉄二価、バナジウム二価であると推測される。Holland の錯体では鉄一価であり、錯体 **5** は *d* 電子が 1 つ少ないことになるが、配位子からの電子供与が大きいことで、鉄から窒素分子へ同等の電子供与を可能にしていると考えられる。

Scheme 3



対照実験として、アルゴン雰囲気下での錯体 **3** の還元を行った (Scheme 3)。錯体 **3** に対して小過剰のカリウムグラファイトをアルゴン雰囲気下で作用させると、一電子還元体 **[3]•** が得られた。さらに、この錯体 **[3]•** を THF に溶かし窒素雰囲気下で攪拌すると窒素錯体 **5** が得られた。これより、錯体 **[3]•** が窒素活性化における鍵中間体であると示唆された。また窒素錯体 **5** におけるカリウムの役割を調べるために錯体 **5** にクラウンエーテルを作用させると、再び一電子還元体 **[3]•** が得られたことから、カリウムイオンは、窒素錯体 **5** の二量体構造の安定化に寄与していると推定される。

比較としてコバルト錯体 **4** の還元反応を行った。コバルト錯体 **4** に対して、小過剰のカリウムグラファイトを窒素雰囲気下で作用させると、一電子還元体 **[4]•** が得られた。コバルト錯体を用いた場合に窒素錯体を得られなかったのは、コバルトの方が *d* 軌道のエネルギー準位が低く、還元体の還元力が弱いためであると考えられる。金属-アミド結合長に関して、通常鉄やコバルト中心が一電子還元された場合には、金属-アミド間が大きく伸長することが知られているが、錯体 **3**、**4** においては、還元前後で結合長にほぼ変化はなかった。またバナドセン部位にも大きな構造変化は見られなかったことから、還元によって増加した電子は、金属-金属間で非局在化していると考えられる。

以上、本研究では、バナドセンビスアミド配位子を導入した鉄錯体 **3** およびコバルト錯体 **4** を得た。鉄錯体 **3** においてバナジウム-鉄間は 2.6373(3) Å であり、SQUID および DFT 計算もふまえ、バナジウム-鉄間には結合性の相互作用が存在することが確認できた。また、鉄錯

体 **3** に窒素雰囲気下で還元剤を作用させると、窒素錯体 **5** が得られた。錯体 **5** で、2 つの鉄中心を架橋している窒素-窒素間距離は 1.208(5) Å であり、2 電子還元された窒素分子と同等の距離であった。

#### 【謝辞】

本研究を行うにあたり、大阪大学大学院理学研究科の船橋靖博教授、畑中翼助教には、丁寧かつ熱心なご指導を賜りました。また、東京工業大学の川口博之教授には、多大なご協力をいただきました。ここに感謝の意を表します。SQUID 測定では大阪大学の中野元裕教授、DFT 計算では大阪大学の奥村光隆教授のご協力を賜りました。この場をお借りして御礼申し上げます。

#### 【文献】

- [1] T. A. Betley, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10782-10783.
- [2] J. M. Smith, P. L. Holland *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9222-9223.
- [3] T. Hatanaka, H. Kusunose, H. Kawaguchi, Y. Funahashi, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2020**, 1449-1455.

## 第 27 回 SPACC 国際シンポジウム開催延期のお知らせ

高知大学理工学部

松本 健司

2020 年 10 月 31 日（土）～11 月 2 日（月）の日程で、高知工科大学永国寺キャンパスにおいて、第 27 回 SPACC 国際シンポジウム（SPACC27）（担当：小廣和哉・伊藤亮孝（高知工科大学）、松本健司（高知大学））を開催することとなっておりましたが、新型コロナウイルス感染症による影響を考慮しまして、来年（2021 年）に延期することになりました。参加を楽しみにされておられた皆様には大変恐縮ではございますが、ご理解とご了承のほど、よろしくお願い申し上げます。

新しい開催日程につきましては、新型コロナウイルス感染症の動向を見つつ検討いたしますので、今暫くお待ち願います。

1 ヶ月以上に渡る緊急事態宣言に伴う外出自粛の甲斐もあり、新規の感染者数は減少しつつあります。この苦難を乗り越え、来年、高知にて皆様にお会いできますことを心から願っております。

外出自粛で気が滅入る日々が続きますが、どうか皆様ご自愛いただきますよう、よろしくお願い申し上げます。

### 3. 日本化学会第 100 春季年会における特別企画 (SPACC 協賛) について

東京医療保健大学大学院 松村有里子

SPACC 協賛の下記の特別企画は、新型コロナウイルス感染拡大防止のためのイベント自粛による第 100 春季年会の中止により、開催中止となりました。

ご登壇、ご参加をご予定の皆様、関係者の皆様には、大変ご迷惑をおかけいたしました。なお、講演要旨は、参加者向けに日本化学会の HP 上で公開されています。是非ともご覧ください。

～企画タイトル～

質量分析が拓く次世代の革新的医療技術

The next generation of medical technology innovated by mass spectrometry

～趣旨～

近年、実際に医療に応用可能となる技術が多く開発され、様々な臨床現場での応用が期待されている。特に、分析技術の一つである質量分析は、未病における発症予測から診断に至るまで幅広く活用されており、医療分野への貢献度が高い技術である。さらに、質量分析を用いた疾患の早期発見や早期診断に関する学際的研究も活発に行われている。本企画では、産官学が連携した医工連携により研究を進めている講演者が集い、医療技術における質量分析の役割に焦点を当て、未病・診断で活用されている技術を紹介するとともに、最先端の研究事例について紹介する。

～ご講演～

画像技術と分析技術を融合したアドバンスド・ヘルスケアへの取り組みについて

((株) 島津製作所 分析計測事業部 グローバルマーケティング部) 山口 亮

機能性農産物の成分分析への取り組み

(国立研究開発法人 農業・食品産業技術総合研究機構) 折戸 文夫

バイオマーカー探索に資するメソッド、ツールの開発とその応用

(大阪大学・大学院 工学研究科) 飯田 順子

MALDI-TOF MS による血液アミロイド  $\beta$  の検出とアルツハイマー病変の早期検出

((株) 島津製作所 田中耕一記念質量分析研究所) 岩本 慎一

質量分析技術の再生医療・細胞治療分野への応用

((株) 島津製作所 分析計測事業部

ライフサイエンス事業統括部 細胞事業開発室) 江連 徹

質量分析を用いたアレルギー診断法

(東京大学 大学院農学生命科学研究科) 村田 幸久



#### 4. 研究会の紹介記事の月刊「化学」掲載のお知らせ

本研究会の活動が、化学同人社発刊の、  
月刊「化学」の連載「研究会へようこそ！」

Vol.75 No.4 に掲載されました！

以下の HP でご購入いただけます。

<https://www.kagakudojin.co.jp/book/b507205.html>

是非ともご覧ください。



研究会へようこそ！ 第4回

**先端錯体工学研究会**  
—金属錯体化学を基盤に異分野交流を！

西岡孝訓<sup>1</sup>・松村有里子<sup>2</sup>  
<sup>1</sup>大阪市立大学大学院理学研究科・<sup>2</sup>東京医療保健大学大学院医療保健学研究科

## 5. SPACC 年会費納入と学生会員ご入会のお願い

先端錯体工学研究会(SPACC)会員の皆様におかれましては、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。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、何卒宜しく願い申し上げます。学生様のご入会もお待ちしております。ご希望の場合、**1研究室あたり年会費1,000円で、20名様まで**入会・登録していただけます。ご入会いただけますと、SPACCの主催する国際会議、年会にご参加いただけるとともに、学生会員様はポスター賞へご応募いただけます！

### [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: 6月末日

(COVID-19による経済的混乱を考慮し、期限を延長しました！)

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

6. 今後の行事予定及び事務局からのお知らせ

主催

### The 27<sup>th</sup> International SPACC Symposium (SPACC27)

場所: 高知工科大学永国寺キャンパス

担当: 小廣和哉 (高知工科大)、伊藤亮孝 (高知工科大)、松本健司 (高知大学)

SPACC27について、2020年11月28日(土)~30日(月)の開催を目指しておりましたが、新型コロナウイルス感染の拡大防止に鑑み、今年度の開催は困難であると判断し、来年への延期を決定いたしました。ご登壇、ご参加をご予定の皆様、関係者の皆様にはご迷惑をおかけいたしますが、何卒ご理解・ご協力くださいますようお願い申し上げます。詳細は、追ってご連絡をいたします。

#### 編集後記

コロナウイルス(COVID-19)が猛威をふるい、研究は元より通常の生活もできず、会員の皆様も大変ご苦勞をされていることと思います。2020年11月に開催予定でした、SPACC27についても、来年への延期が決まりました。会員の皆様方におかれましても、どうぞお体に気を付けて、事態の収束に向けて協力して乗り切っていきましょう。

本号より、桑村(大阪大学)がニュースレター編集を担当致します。川本先生や松村先生のようにはできませんが、精一杯頑張ります。コロナ禍中ではありますが、いつもの実験や研究に追われる生活もよくよく考えると当たり前ではない大変貴重な時間なのだと再確認しております。実験ができない分、今は自宅でできる論文や授業資料の作成など、できることから楽しんで過ごしたいと思います。

#### 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。

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 Mill-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