

SPACC
先端錯体工学研究会

The Society of Pure and Applied Coordination Chemistry



News Letter

(October, 2012)



SPACC ニュースレター

(2012年10月号)

内容

- ◎ 本会会員が主催するシンポジウム、セッション等
- ◎ 先端錯体工学研究会学術賞
西岡孝則 (大阪市立大学)
- ◎ その他の学会賞
小澤俊彦 (横浜薬科大学 / 東京工業大学大学院
/ 日本酸化ストレス学会理事長)

◎ 本会会員が主催するシンポジウム、セッション等

第 27 回日本酸化ストレス学会関東支部会

日 時：2012 年 12 月 15 日(土) 10:00～ (終了後 懇親会)

会 場：東京工業大学大岡山キャンパス 蔵前会館ロイヤルブルーホール
(<http://www.somuka.titech.ac.jp/ttf/access/index.html>)

会 長：河野雅弘(東京工業大学特任教授)

会 費：参加費 3,000 円(学生 1,000 円)、懇親会費 3,000 円(学生 1,000 円)
(当日お支払い頂きます)

～ 発表申込規定 ～

1. タイトル
2. 発表者(所属・氏名)
3. 申込要旨、200 字程度
4. 要旨集は制作せず(申込要旨を当日資料として配布)
5. 発表は口頭発表のみ
6. 発表時間は自己申告
7 分、10 分、15 分、20 分から発表者が選ぶ
7. 研究会の目的は、若手研究者の活性酸素・フリーラジカル研究のための
技術交流を主目的とし、酸化ストレス学会年会に向けての勉強会とする

《申込方法》

発表希望者は、1～3、及び発表時間について下記 E メールアドレス宛お申込下さい

【締切り 11 月 16 日(金)】

問合せ先:

第 27 回日本酸化ストレス学会関東支部会会長 河野雅弘

代) 秘書 好永(ヨシナガ)

東京工業大学大学院生命理工学研究科

〒226-8502 横浜市緑区長津田町 4259-G1-25

TEL/FAX: 045-924-5794

E-mail: yoshinaga@bio.titech.ac.jp

先端錯体工学研究会学術賞を受賞して

大阪市立大学大学院理学研究科

西岡 孝訓

要旨：今回、栄誉ある先端錯体工学研究会学術賞を賜り、ご支援いただきました多くの方々に感謝申し上げます。受賞対象となった研究題目は、「有機金属錯体の構造制御および配位分子の反応性の解明」で、有機金属錯体ユニット上での硫黄配位子の反応性、糖修飾 N-ヘテロ環カルベン錯体、硫黄架橋三核錯体を研究対象としています。

多くの方々のご厚情とご支援により、栄誉ある先端錯体工学研究会学術賞を頂くことができ、感謝申し上げます。今後も微力ながら努力精進を続けていく所存でございます。何卒引き続きお力添えを賜りますようお願い申し上げます。

以下に、受賞の対象となった研究を紹介させていただきます。

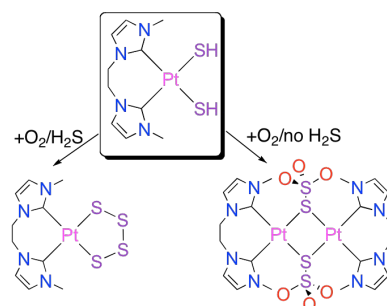
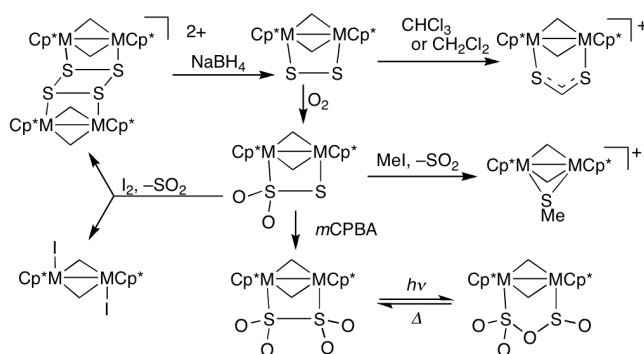
【研究題目】

有機金属錯体の構造制御および配位分子の反応性の解明

【研究概要】

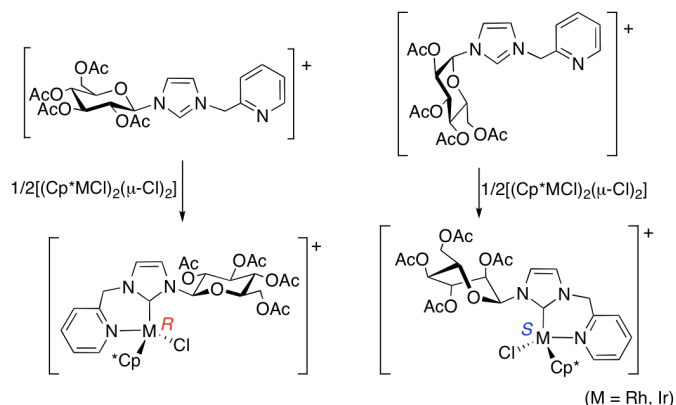
1) 有機金属錯体ユニット上での硫黄配位子の反応性の研究

強固な骨格をもつ $\{(\text{RhCp}^*)_2(\mu\text{-CH}_2)_2\}$ ($\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) 上での硫黄の反応の研究を行い、珍しい Ag^+ による硫黄の引き抜き反応 (*Inorg. Chem.*, **1994**, 33, 2501)、SH 基の酸化による環状長方形型テトラスルフィド基の生成およびその還元によるジスルフィド基の生成 (*Chem. Lett.*, **1996**, 911) を見いだした。そして、ジスルフィド配位子が RCHCl_2 ($\text{R} = \text{H, Ph}$) と反応し、C-H 結合と C-Cl 結合の同時活性化により、ジチオカルボン酸となることを見いだした (*Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 213; *Organometallics*, **2004**, 23, 5347)。さらに、ジスルフィド錯体の過酸化による酸化で得られる $\text{S}(\text{O})_2\text{SO}_2$ 錯体の結晶相中での光異性化を発見し、錯体まわりの空間の形が異性化の重要な要因であることを示した (*Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, 6473; *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 17836)。また、水硫化物配位子をもつキレート型 NHC-Pt 錯体の合成に成功し、これを用いて金属錯体上での、硫黄配位子の O_2 による酸化反応についても明らかにした (右図、*Chem. Lett.*, **2011**, 41, 145; *Dalton Trans.*, DOI: 10.1039/C2DT30597F)。



2) 糖修飾 N-ヘテロ環カルベン錯体についての研究

糖を金属錯体に導入するための新しい方法として、N-ヘテロ環カルベン (NHC) 配位子を用いる手法を開発し、世界で初めて、糖修飾 NHC 錯体を合成することに成功した (*Organometallics*, **2007**, *26*, 1126)。また、単座の糖修飾 NHC 配位子をもつニッケル錯体を合成し、各種分光測定により溶液内での複数の異性体の挙動を調べ、糖の導入により生じたジアス



テレオマーが関与する動的挙動を明らかにした (*Dalton Trans.*, **2011**, *40*, 6778)。さらに、キレート型糖修飾 NHC 配位子を用い金属イオンまわりに不斉をもつハーフサンドイッチ型 Rh および Ir 錯体を合成し、糖部位のアノマー異性によって金属中心まわりの不斉が制御できることを明らかにしている (*Dalton Trans.*, **2011**, *40*, 4826)。このとき α -アノマーの配位子をもつ錯体では、グルコピラノシル骨格がスキュー型の構造をとることを見だし、金属まわりの不斉制御に新たな形で糖を利用できることを示した。

3) 硫黄架橋三核錯体についての研究

SH 架橋錯体 $[(\text{RhCp}^*)_2(\mu\text{-CH}_2)_2(\mu\text{-SH})]^+$ と OH 架橋錯体 $[(\text{RhCp}^*)_2(\mu\text{-OH})_3]^+$ の反応により、三核錯体 $[(\text{RhCp}^*)_3(\mu\text{-C}_2\text{H}_2)(\mu_3\text{-S})]^{2+}$ を合成した。この反応では、ユニットの骨格変換と同時に、2つの架橋メチレン基において C-H 結合活性化と C-C 結合生成が起こり、アセチレン配位子を与えることを示した (*Organometallics*, **1998**, *17*, 1637)。また、2つの三重架橋硫黄配位子をもつ Rh および Ir 三核錯体 $[(\text{MCp}^*)_3(\mu_3\text{-S})_2]^{2+}$ についても合成した (*Chem. Lett.*, **1994**, 1661)。この三核錯体が CO_2 の電気化学還元の良い触媒で、特にイリジウム錯体を用いた場合には、電極上にシュウ酸塩が析出することを明らかにした (*Chem. Lett.*, **1994**, 2175; *Chem. Commun.*, **1995**, 1223)。さらに、新しい二酸化炭素電解還元触媒の開発を目指し、これらの三核錯体にキレート型 NHC 配位子をもつ Pt 錯体ユニットを組み込み、三核錯体 $[\{\text{Pt}(\text{bisNHC})\}_3(\mu_3\text{-S})_2](\text{BPh}_4)_2$ を合成した (*Dalton Trans.*, DOI: 10.1039/C2DT30597F)。

以上のように、有機金属化学を基盤に、様々な測定手法や計算科学手法を駆使して、金属錯体ユニット上での硫黄の珍しい反応性を明らかにするとともに、有機金属錯体に糖を導入することによる新たな金属まわりの構造制御を行うなどの成果をあげてきました。現在、これまでの研究成果を土台として、硫黄を含む新しい多電子系反応触媒開発、および糖を導入した錯体の触媒や医薬品への利用の研究を行っています。

連絡先 (e-mail) nishioka@sci.osaka-cu.ac.jp

◎その他の学会賞

本研究会会員の16thSFRR IでのYoung Investigator Award 受賞

横浜薬科大学／東京工業大学大学院生命理工学研究科

日本酸化ストレス学会 理事長

小澤 俊彦

2012年9月6-9日にImperial College of London で開催された16th Biennial Meeting of the Society for Free Radical Research International (SFRR I) において、本研究会会員の松村有里子氏が Certificate of SFRR Asia Young Investigator Award 2012 を受賞されました。本国際会議は2年に1回開催され、今回は参加者が600名を超える盛大なものでした。次回は小生が理事長を勤める日本酸化ストレス学会の主催で京都にて開催されます。今回の受賞は、これまでに理論的に示唆されてきた水溶液への超音波照射により発生する一重項酸素を初めて検出した事が高く評価されたようです。

連絡先(e-mail) : ozawa@bio.titech.ac.jp

受賞した研究概要：

水に超音波を照射すると、ヒドロキシルラジカル(HO・)および水素原子を生成することが実験的に確認されていることに加え、一重項酸素の発生が理論的に示唆されている。しかし、これまでに一重項酸素を計測した報告例はない。そこで、今回は ESR スピントラッピング法および LC-MS を用いて水に高周波数帯の超音波を照射した時に発生する活性酸素種の検出および定量を行った。結果として一重項酸素の検出に成功し、不活性ガスで溶存酸素を除去するとその生成が抑制されたことから、一重項酸素の生成には超音波照射により生成する HO・ と溶存酸素が関係している事が示唆された。一方、LC-MS によりスピントラップ剤の O-O 付加体が存在する事を確認した。以上の結果より、水への高周波数帯の超音波照射を行うことで、水素原子と HO・ に加えて一重項酸素が発生することを明らかにした。松村有里子氏の e-mail : matsumura@bio.titech.ac.jp



授賞式

