

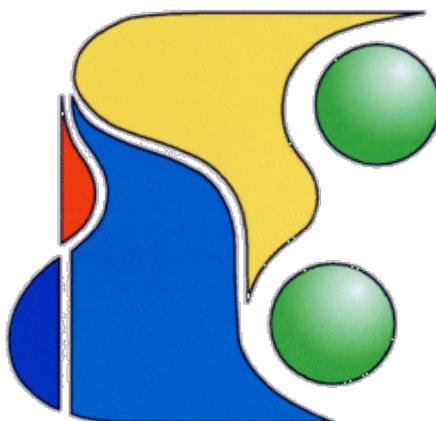
SPACC
先端錯体工学研究会

The Society of Pure and Applied Coordination Chemistry



News Letter

(September, 2013)



SPACC ニュースレター

(2013年9月号)

内容

- ◎ PACIFICHEM2015 シンポジウムの案内
- ◎ 本会会員が主催するシンポジウム、セッション等
 第一回国際 ALA ポルフィリンシンポジウム
- ◎ 第20回 SPACC 国際会議の参加報告
- ◎ 研究紹介
 前田 友梨 (大阪市立大学・院理)
 寺井 琢也 (東京大学・院薬)
 長谷川靖哉 (北海道大学・院工)

PACIFICHEM2015

シンポジウムへのお誘い

New Frontier in Bioinorganic Chemistry

5年に一度、ホノルルで開催される環太平洋国際化学会議では様々な分野のシンポジウムが開かれ、多くの化学者が太平洋の真ん中で出会います。次回、2015年に開催予定のPACIFICHEM2015では、先端錯体工学研究会がシンポジウム”New Frontier in Bioinorganic Chemistry (生物無機化学の最先端)”をアメリカ・カナダの研究者と協力して主催することが決まりました。生物無機化学の研究者をはじめ、生命化学やその関連領域など学際的分野に関心を持つ第一線の錯体化学者が集まり、最先端の研究について情報交換をします。

アメリカ California 大学の Cohen 先生、カナダ Concordia 大学の Ottenwaelder 先生、および私の三名が Co-organizer ということになりましたが、短期間でシンポジウムを提案するにあたっては、奈良女子大学の三方先生とカナダ Simon Fraser 大学の Storr 先生から大変お力添えをいただきました。お二人の幅広い人脈と暖かいご協力なしには到底短期間での提案は実現できなかったと思います。この場を借りて心から感謝申し上げます。

理学部、工学部はもちろん医学部や薬学部など様々な分野の著名な若手研究者に招待講演をお願いして、生物無機化学のもっともホットな話題と野心的なアイデアが飛び交うスリリングな場を提供したいと考えております。(下記の招待講演者リストは tentative なものです)

つきましては、会員の皆様には是非とも積極的にご参加をいただき、シンポジウムの準備および運営へのご支援とご協力をお願いいたします。2015年にホノルルでお会いしましょう。

先端錯体工学研究会会長 山口素夫

New Frontiers in Bioinorganic Chemistry

Symposium Co-organizers:

Seth Cohen (University of California, USA)

Xavier Ottenwaelder (Concordia University, Canada)

Motowo Yamaguchi (Tokyo Metropolitan University, Japan)

Potential invited speakers: (招待講演者 (予定))

Shoichiro Asayama (Tokyo Metropolitan University, Japan)

James Cowan (Ohio State University, USA)

Paul Donnelly (University of Melbourne, Australia)

Ann English (Concordia University, Canada)

Katherine Franz (Duke University, USA)

Edith Glazer (University of Kentucky, USA)

Zijian Guo (Nanjing University, China)

Christian Hartinger (University of Auckland, New Zealand)

Wonwoo Nam (Ewha Womans University, Korea)

Chris Orvig (University of British Columbia, Canada)

Martin Stillman (Western University, Canada)

Tim Storr (Simon Fraser University, Canada)

Yasuteru Urano (University of Tokyo, Japan)

◎ 本会会員が主催するシンポジウム、セッション等



KING HAMAD
UNIVERSITY HOSPITAL
مستشفى الملك حمد الجامعي



Final Circular (Ver. 1)

1st International ALA and Porphyrin Symposium (IAPS1)

**~Innovative Research on 5-Aminolevulinic Acid (ALA) and
Porphyrin Metabolism & Clinical Applications~**



October 28, 2013

King Hamad University Hospital, Bahrain

Organized by
ALA and Porphyrin Research Society

in cooperation with
King Hamad University Hospital, Royal College of Surgeons in Ireland,
Arabian Gulf University, Cosmo Oil CO., LTD.,
SBI Pharmaceuticals CO., LTD. and The Chemical Society of Japan

<http://porphyrin-ala.com/IAPS1>

SPACC 20 に参加して

関西大学 化学生命工学部 中井美早紀

聊城で SPACC 16 以来 4 年ぶりの中国です。ちなみに初めて SPACC に参加した時は 12 年前の北京でした。北京空港にて関西出発組と東京出発組が合流いたしました。SPACC メンバーが 3 人以上集まると…当然ながら宴会の開始です。まだ目的地についていないにも関わらず何本のビール瓶が空いたことやら…。



学会会場はホテルから歩いて数分の建物でした（写真は向かいのビルです。ごめんなさい）。学会は中国側、日本側のそれぞれの挨拶から始まり、さまざまな分野からの発表がありました。この学会は高分子の分野から MOF、生物無機、生物分子学と本当にさまざまな分野からの発表が一度に聞けるというお得？な学会です。まったく違う分野にもかかわらず、熱心に質問している先生方には本当に尊敬いたします。こういう異分野の先生方との率直な意見交換は、はたで見ているだけでも非常に面白いものでした。熱い質疑応答が繰り広げられ、時間オーバーもしばしば。二日目は、とうとう座長よりタイムアップを示されることとなりました。

一日目の夕方はポスター発表です。英語ということで、中国側、日本側それぞれの学生が緊張した面持ちで発表していたのが印象的でした。そういや、私も北京で発表した時、“Chiral”を筆談してもらったなあ…。一日目最後を締めくくるのは懇親会です。そこで、ポスター発表賞が発表され中国 1 名、日本 3 名の学生さんが授賞されました。おめでとうございます。突然の英語のスピーチを求められるというハプニングもありました。



そして、少しハードなエクスカージョンをすごしたあと、Duan 先生、Si 先生に見送られながら、長春を出発して北京空港に着いたまではよかったのですが、先生方の白熱した議論が上昇気流を生んだのか、日本に台風 18 号が上陸し、北京にて一泊を余儀なくさ

れました。関西組は赤司先生、三方先生の流暢な英語により、無事に宿泊・帰宅をすることができました。しかしながら航空会社からほとんど情報が来ず、自ら聞かなければほとんど教えてくれない現実を目の当たりにしました。

最後に、この学会を主催してくださいました、Duan 先生、Si 先生、覚知先生、佐藤先生およびそのスタッフの方々、また北京でのトラブルに対応してくださいました先生・学生の方々には熱くお礼申し上げます。

硫黄配位子をもつキレート型 N-ヘテロ環カルベン白金錯体

大阪市立大学大学院理学研究科

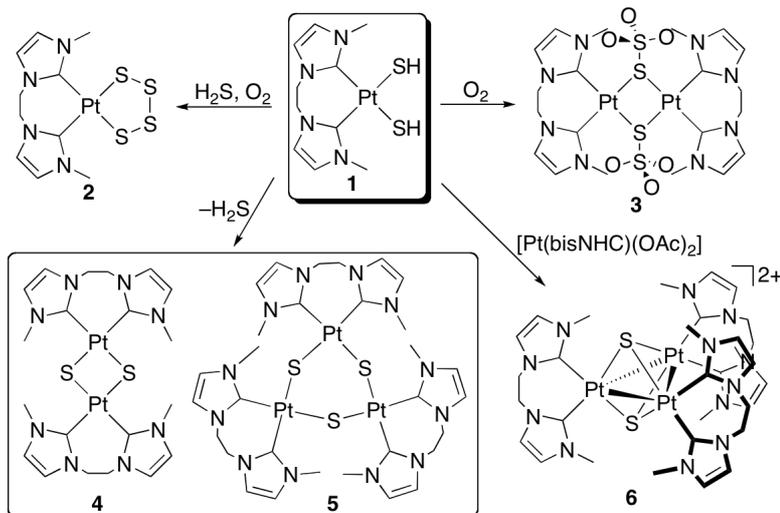
前田 友梨

要旨：我々は、硫黄を配位子として含む金属錯体が、多様な反応性や酸化還元特性を示す事に着目して、キレート型 N-ヘテロ環カルベン(bisNHC)金属錯体ユニットをもつ金属錯体を合成し、その性質を明らかにする研究を行っています。例えば、新しく合成した水硫化物白金 bisNHC 錯体の酸素酸化反応において、過剰の硫化水素存在下では、四硫化物錯体が生成し、硫化水素非存在下では、チオ硫酸架橋二核錯体が生成することを明らかにしました。また、この単核錯体を出発原料として用いた硫黄含有多核錯体の合成についても研究しています。

硫黄原子は幅広い酸化数をとることが可能で、硫黄含有金属錯体は様々な酸化還元や炭素-硫黄結合生成等、豊かな反応性を示し、多電子反応の触媒としての利用が期待されます。本研究では、硫黄含有多核錯体の電子状態や立体化学の調整を目的として、N-ヘテロ環カルベン(NHC)錯体ユニットの導入を行いました。NHC 配位子は、 σ ドナー性が高く金属と強く結合し、また、多様な N 置換基の導入が可能です。

最初に、本研究で鍵物質となるキレート型 NHC 配位子(bisNHC)をもつ水硫化物白金錯体(1)を合成しました。この錯体を酸素酸化すると、硫化水素存在下では四硫化物錯体(2)が、非存在下ではチオ硫酸架橋二核錯体(3)が生成します¹⁾。酸素と硫化水素がともに存在しない場合には、硫化水素の脱離を伴って、硫化物配位子が架橋した二核錯体(4)と三核錯体(5)が生成します。さらに、水硫化物白金錯体を用いた、硫化物三重架橋白金三核錯体(6)の合成にも成功しています²⁾。

現在、多電子還元電解触媒の開発を目的として、水硫化物錯体を原料に用いて混合金属三核錯体を合成し、その酸化還元特性を明らかにする研究を行っています。



文献

1) Y. Maeda, H. Hashimoto, T. Nishioka, *Chem. Lett.*, **2012**, *41*, 145-147.

2) Y. Maeda, H. Hashimoto, T. Nishioka, *Dalton Trans.*, **2012**, *41*, 12038-12047.

連絡先 (e-mail): yuri@sci.osaka-cu.ac.jp

Tb³⁺錯体を用いた NAD(P)H 依存性酵素活性検出法の開発

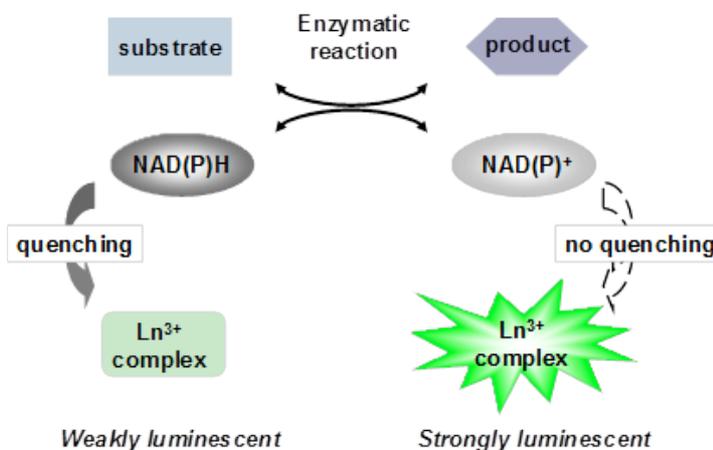
東京大学大学院薬学系研究科

寺井 琢也

NAD(P)H 依存性酵素は NAD(P)H と NAD(P)⁺との変換反応と共役して基質の酸化還元を行う酵素群であり、創薬ターゲットとしても注目を集めている。本研究では時間分解測定法により S/N の高いアッセイを可能とする発光性希土類錯体に着目し、その発光寿命変化を活かした高感度かつ高精度の NAD(P)H 依存性酵素活性検出プローブの開発を行った。

NAD(P)H は細胞内で酸化還元反応に関連する重要な補酵素であり、NAD(P)H 依存性酵素は解糖系を初めとするエネルギー産生経路に関与するほか、疾患の原因酵素としても注目を集めている。これらの酵素活性を検出する手法として、NAD(P)H の 340 nm 付近の吸収を測定する方法や生物発光法などが知られているが、感度と信頼性を共に満足し、かつリアルタイムで NAD(P)H 量の変化をモニターできる方法は存在しない。そこで我々は、NAD(P)H の持つ高い還元能に着目し、発光性希土類錯体の寿命変化を用いる新たな酵素活性検出法の開発を目指した。

具体的には、NAD(P)H からの電子移動により Tb³⁺錯体が動的に消光を受けると考え (図)、電荷やアンテナ構造を変化させた 9 種類の錯体を合成して NAD(P)H 添加の影響を調べた。その結果、いずれの錯体も添加濃度依存的に発光強度ならびに発光寿命の減少が確認された。また、錯体の正電荷が大きい方がより強い消光が見られた。これは、負に帯電した NAD(P)H との静電相互作用に由来すると考えられる。次に、代表的な NADH 依存性酵素である乳酸脱水素酵素(LDH)の酵素反応液にプローブとして Tb³⁺錯体を共存させたところ、酵素反応に伴い発光強度および発光寿命が上昇した。更に、NADH 吸光測定を同一の条件で行ったところ、希土類錯体プローブの方が高感度であることが示された。今後は、化合物ライブラリを用いた阻害剤スクリーニングなどに応用していく予定である。



連絡先 (e-mail) t-terai@mol.f.u-tokyo.ac.jp

光機能を有する希土類錯体ポリマーの開発

北海道大学大学院工学研究院

長谷川靖哉

要旨：希土類元素に特有の f 軌道電子を機能化した強発光希土類錯体および希土類ナノ結晶の研究を行っている。最近、希土類錯体を三次元的に連結した希土類錯体ポリマーの開発に成功した。これらの希土類ナノ構造を精密に制御することにより、新しい光機能物質の開拓を推進している。

希土類元素は通常の有機分子や無機半導体にはない特徴的な 4f 軌道電子を有する。この 4f 軌道内の電子は高色純度の美しい発光を誘起し、強い磁氣的相互作用を発現する。

我々はこれまで、希土類に有機配位子を取り付けた希土類錯体の研究を行ってきた。具体的には、希土類錯体の配位構造を低振動化および非対称化により強発光特性を示すことを報告してきた[1]。さらに、希土類元素が酸素や硫黄と格子を組んだ希土類ナノ結晶の大きな光磁気特性を明らかにしてきた[2]。

この希土類錯体および希土類ナノ結晶は効果的な光磁気を生み出す機能パーツと考えられる。現在は、このナノ領域における希土類機能パーツを含む光磁気機能性ポリマーの開発および機能発現におけるメカニズム解明を行っている(図1)。具体的には、希土類錯体ポリマーを用いて、結晶を砕くと光るトリボルミネッセンス発光体や、感温特性を示すカメレオン発光体に最近成功した[3]。特にカメレオン発光体は、 -200°C から $+250^{\circ}\text{C}$ までの温度を正確に計測できる新しい発光体として現在注目されている。今後も希土類ナノ構造を

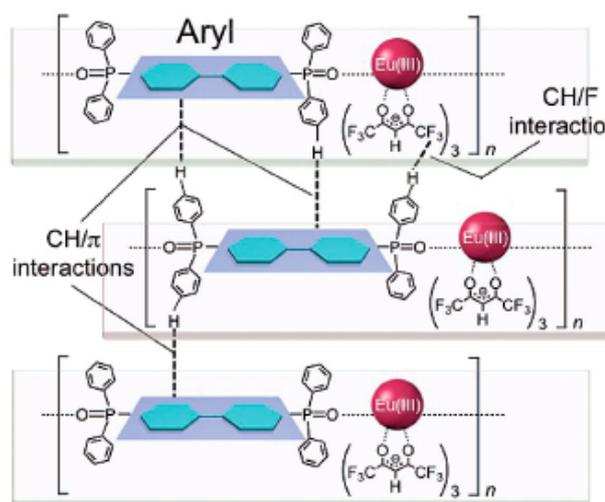


図1 希土類錯体ポリマー [3]

制御することにより、新しい光機能物質の開拓を推進していきたいと考えている。

[1] Y. Hasegawa et al, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 521. [2] Y. Hasegawa et al, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 2659. [3] Y. Hasegawa et al, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 6413.

連絡先 hasegaway@eng.hokudai.ac.jp