

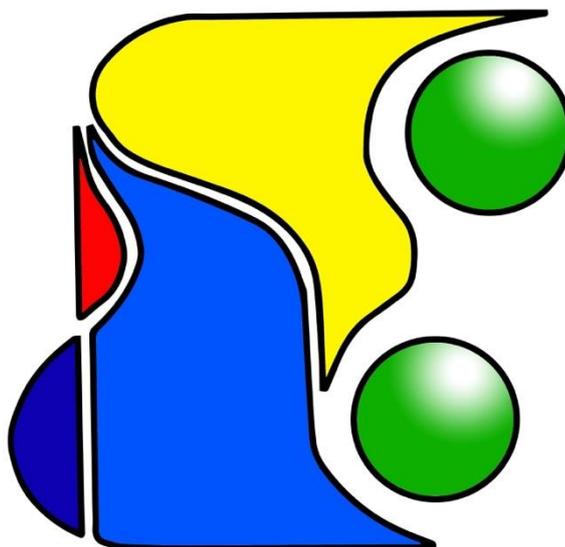
SPACC
先端錯体工学研究会

The Society of Pure and Applied Coordination Chemistry



News Letter

(October, 2022)



SPACC ニュースレター
(2022 年 10 月号)

目次

1. 研究紹介

「キノリン骨格 PNN 鉄錯体によるアルケンのヒドロシリル化」

北里大学 理学部 化学科
神谷 昌宏

2. 2021 年度 各賞募集のお知らせ

3. 2022 年度 学生研究奨励賞募集のお知らせ

4. SPACC 一般会員および学生会員ご入会のお願い

5. 異動報告

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

キノリン骨格 PNN 鉄錯体によるアルケンのヒドロシリル化

北里大学 理学部 化学科

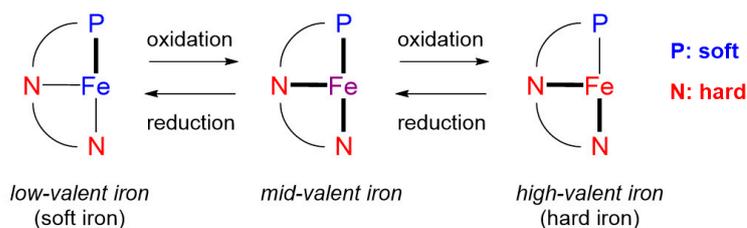
神谷 昌宏

e-mail: kamitani@kitasato-u.ac.jp

鉄は安価かつ安定供給が見込まれる資源であるため、貴金属等の希少資源代替における有望な候補として考えられている。化学工業でも貴金属触媒が広く利用されているため、鉄を触媒として利用する研究が近年盛んに行われている。一方で、100年以上前から続くハーバー・ボッシュ法を除き、実際に鉄触媒が工業利用へと発展した例は未だ限られているのが現状である。3d 遷移金属である鉄はその小さい原子半径、多様な酸化状態、特有の電子状態に由来して貴金属とは大きく異なる性質を有する。例えば、3d 遷移金属錯体において低スピンと高スピンの状態の熱力学的な安定性が拮抗する場合には、温度や圧力などの外的要因および配位子置換によりスピン状態が変化するスピントスオーバー現象を示す。なお、スピントスオーバーがある反応過程の前後で起きる場合にはスピン禁制反応 (spin forbidden reaction もしくは two state reactivity¹⁻²) と呼ばれ、これは 3d 遷移金属錯体以外ではほとんど見られない反応形式である。このような全く異なる反応様式を持つ鉄触媒の開発には、4d, 5d 貴金属錯体に基づく触媒設計から脱却した新しい概念の創出が不可欠と言える。

最近、筆者らは HSAB 則において硬いと定義される窒素と軟らかいと定義されるリンの両方を配位原子として含む PNN 型のピンサー配位子が様々な酸化状態 (図 1 上段) および電子状態 (図 1 下段) の鉄錯体を安定化することを見出した。³⁻⁵ また、PNN 型ピンサー鉄錯体は、スピン禁制過程を含む種々の触媒反応に対して極めて高い活性を示す。本稿では、PNN 型ピンサー鉄錯体を用いた反応例としてアルケンのヒドロシリル化反応に関して、最近の研究成果をまとめる。

■ 様々な酸化状態の化学種を安定化



■ 様々な電子状態の鉄錯体を安定化 (単離、X線解析)

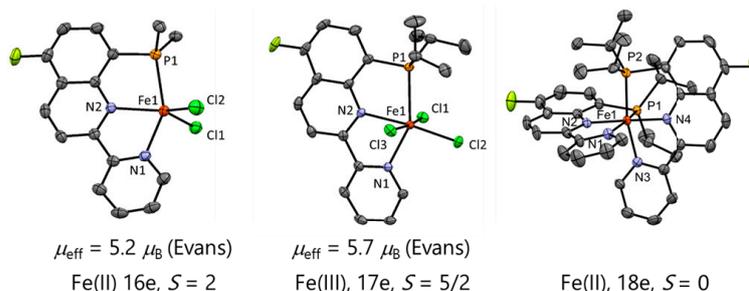


図 1. PNN 鉄錯体の例 (右は 2 価のカチオン部のみ表示)

【PNN 鉄錯体によるアルケンのヒドロシリル化反応】

触媒量の鉄錯体 **1a** と種々の開始剤存在下、アルケンのヒドロシリル化が高変換率かつ高選択的に進行した (図 2)。また、錯体 **1a** と開始剤として用いた試薬の化学量論反応により得られるアルキル錯体 **2** およびピバレート錯体 **3** については、開始剤を用いない条件下でも触媒活性を示した。各錯体の活性、生成物選択性にほとんど違いが見られないことから、いずれも同様の活性種を生じているものと考えられる。活性面では、アルキル錯体 **2** は最大 TON 480,000 および 最大 TOF 90,000/h を示し、これらの値は鉄触媒を用いたアルケンのヒドロシリル化反応における世界最高値である。^{6,7} 鉄錯体 **1a** はケイ素上の置換基が少ない 1 級および 2 級シランに対しては高い活性と選択性を示した。一方で、置換基の多い 3 級シランを用いた場合には、ヒドロシリル化生成物に加えて脱水素シリル化生成物を与えた。

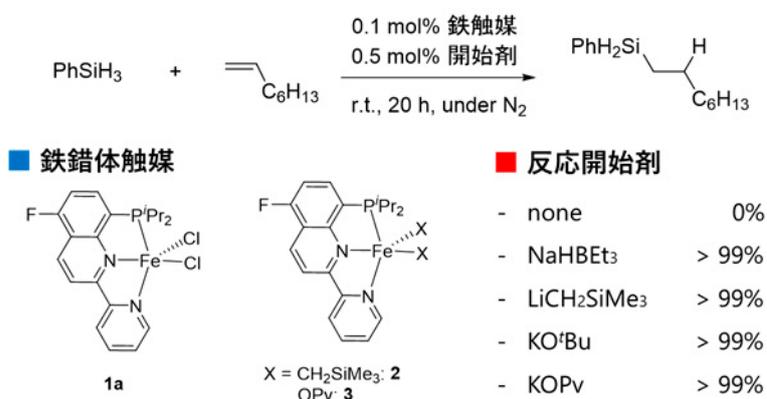


図 2. 鉄錯体によるアルケンのヒドロシリル化反応

【アルケンのヒドロシリル化反応における触媒構造—活性相関調査】

アルケンのヒドロシリル化反応は工業的にも種々の有機ケイ素部材の製造工程に利用されており、特に、3 級シランを用いた反応が重要とされる。そこで、3 級シランを用いた反応の変換率、生成物選択性の改善を目的として、立体的、電子的効果が異なる一連の PNN 配位子およびその鉄錯体を合成し、触媒反応への影響を調査した。⁸ まず、6 種の構造の異なる錯体 **1b~1f** を合成し、3 級シランヒドロシリル化反応に対する変換率および生成物選択性を算出した。その後、各種錯体 **1a~1f** における

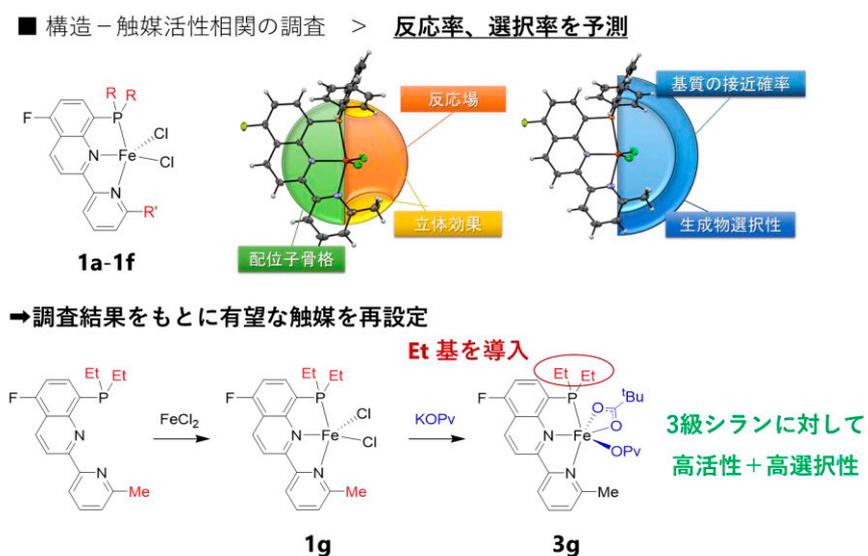


図 3. 鉄触媒の最適化：構造—活性相関調査

配位子の立体および電子効果を見積もり、各錯体の触媒性能との相関関係を調査したところ、内圏 (4.5 Å 以内) における反応場側の %V_{Bur}⁹ が生成物選択性と良い相関を示した。また、外圏 (6.0 Å 以上) の %V_{Bur} は反応変換率と負の相関を示した。実際に、本結果をもとに高い変換率と高い生成物選択性を示すと予想される錯体 **1g** および **3g** を合成し、触媒反応を行ったところ、期待したとおり 3 級シランに対して高い触媒性能を示した。上記過程で独自に開発した半球解析による触媒反応場の立体影響定量化法については、アルケンのヒドロシリル化反応のみならず、全く異なる多座配位子を用いた他の研究グループによる触媒構造-性能相関調査においても有効な解析手法であることが示されており、今後、多座配位子を有する様々な均一系触媒開発における触媒構造評価手法として利用されることが期待される。¹⁰

【触媒反応の機構解析】

これまでの各種実験の結果から、Modified Chalk-Harrod 機構¹¹ をもとにした触媒サイクルを図 4 に示す。生成物選択性を決定する化学種は **D** と考えており、目的物であるアルケンのヒドロシリル化生成物 **a** は **D** からの還元的脱離により生じる。一方で、**D** からの β 水素脱離が進行して **E** が生じる経路ではアルケンの脱水素シリル化生成物 **b** を与える。鉄錯体 **D** について、各スピン状態での構造最適化を行ったところ、 $S = 1$ のスピン状態を持つ構造が最安定構造として得られた。触媒前駆体である **1a** は同じ Fe(II) 種であるが、 $S = 2$ のスピン状態を持つことから、**1a**~**D** までのいずれかの過程でスピン状態の変化が起きたものと現在のところ考えており、現在は DFT による詳細な反応経路の探索を行っている。

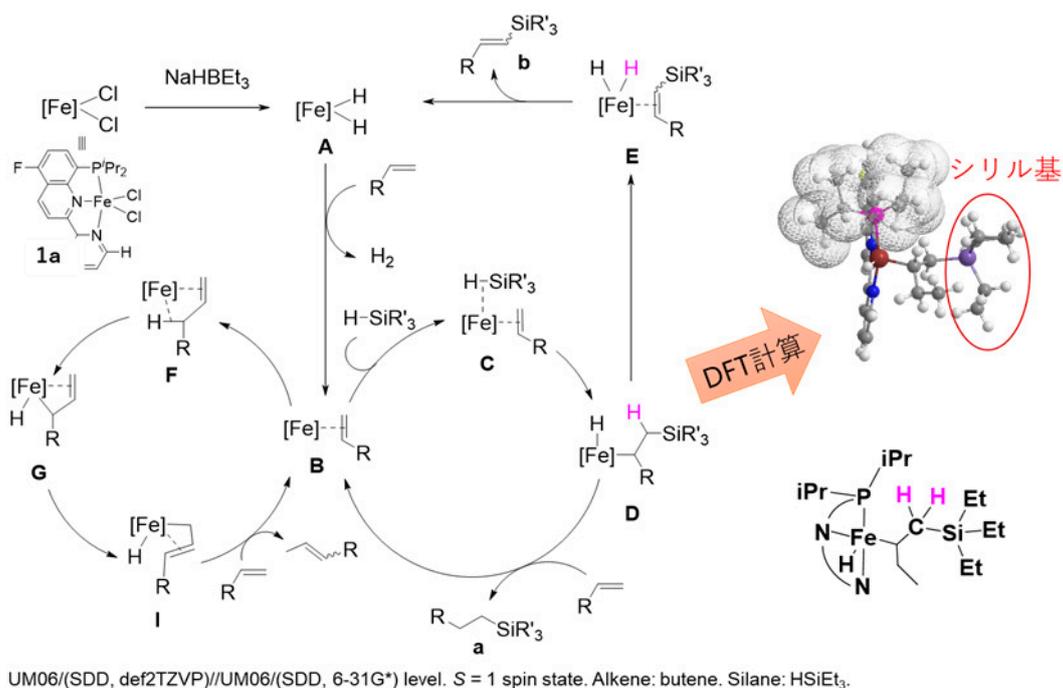


図 4. アルケンのヒドロシリル化反応における推定反応機構

【謝辞】

本研究はNEDO事業「有機ケイ素機能性化学品製造プロセス技術開発 (PL: 佐藤一彦)」、NEDO官民による若手研究者発掘支援事業、科研費の支援のもと、北里大学理学部化学科で行いました。ご指導とご助言をいただきました弓削秀隆教授に深く感謝いたします。また、実験面では北里大学の多くの学生の皆さんにご協力いただきました。この場を借りて感謝申し上げます。

【引用文献】

- 1) Schröder, D.; Shaik, S.; Schwarz, H. *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 139–145.
- 2) Lutz, S. A.; Hickey, A. K.; Gao, Y.; Chen, C.-H.; Smith, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 15527–15535.
- 3) Kamitani, M. *Chem. Commun.* **2021**, *57*, 13246–13258.
- 4) Kamitani, M.; Kusaka, H.; Toriyabe, T.; Yuge, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2018**, *91*, 1429–1435.
- 5) Kamitani, M.; Kusaka, H.; Yuge, H. *Chem. Lett.* **2019**, *48*, 898–901.
- 6) Kamitani, M.; Kusaka, H.; Yuge, H. *Chem. Lett.* **2019**, *48*, 1196–1198.
- 7) Almeida, L. D.; Wang, H.; Junge, K.; Cui, X.; Beller, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *133*, 558–573.
- 8) Kamitani, M.; Yujiri, K.; Yuge, H. *Organometallics* **2020**, *39*, 3535–3539.
- 9) Falivene, L.; Cao, Z.; Petta, A.; Serra, L.; Poater, A.; Oliva, R.; Scarano, V.; Cavallo, L. *Nat. Chem.* **2019**, *11*, 872–879.
- 10) Chellali, J. E.; Alverson, A. K.; Robinson, J. R. *ACS Catal.* **2022**, *12*, 5585–5594.
- 11) Troegel, D.; Stohrer, J. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 1440–1459.

2021年度
先端錯体工学研究会賞
先端錯体工学研究会奨励賞
先端錯体工学研究会技術賞
候補者募集のお知らせ

先端錯体工学研究会賞，先端錯体工学研究会奨励賞および先端錯体工学研究会技術賞の候補者について，会員によるご推薦をお願いいたします。

なお，2021年度の各賞の受賞年は2022年ですが，2021年度までの業績に対しての授賞となります。

各賞候補者の推薦方法

1. 提出書類

つぎの1)～3)の書類を電子メールまたは郵送でご提出願います。

1) 推薦者

A4版用紙(縦)2枚以内に横書きで，「先端錯体工学研究会賞授賞候補者推薦書」，「先端錯体工学研究会奨励賞授賞候補者推薦書」，あるいは「先端錯体工学研究会技術賞授賞候補者推薦書」と標記し，つぎの項目を記載

- ①推薦者：氏名、勤務先・役職、連絡先（住所、電話番号、FAX 番号、メールアドレス）
- ②授賞候補者：氏名、勤務先・役職、連絡先（住所、電話番号、FAX 番号、メールアドレス），略歴
- ③授賞候補者の業績題目
- ④授賞候補者の業績概要および推薦理由

2) 業績リスト

A4版用紙(縦)に横書きで記入

3) 参考資料

推薦業績に係る参考資料（論文、総説、特許等）の別刷りまたはコピー（5報以内、各5部、電子メールでの提出の場合は、pdf ファイル）

2. 推薦の締切

2022年10月31日（月）必着のこと。

3. 推薦書類送付先

〒141-8648 東京都品川区東五反田 4-1-17

東京医療保健大学 大学院 医療保健学研究科

先端錯体工学研究会 事務局

松村有里子

電話: 03-5421-7685

e-mail: y-matsumura@thcu.ac.jp

2022年度 学生研究奨励賞募集のお知らせ

先端錯体工学研究会では、次世代を担う若い学生の研究を奨励するため、2019 年度より「学生研究奨励賞」を設け、本会分野である錯体関連およびバイオ・エンジニアリング関連の基礎および応用研究分野に関して、学術上優れた研究を行い、将来の発展を期待しうる学生会員を表彰することとなりました。本賞は、先端錯体工学研究会が関連する研究分野において、博士前期課程（修士課程）または博士後期課程（博士課程）において学生がそれぞれの立場で行った質の高い主体的な研究活動を積極的に評価、奨励するものです。学生の皆様には、下記要領で奮ってご応募されますようご案内申し上げます。

記

1. 賞の趣旨

先端錯体工学研究会に属する学生会員の研究を奨励するために、学術上優れた研究を行い、将来の発展が期待できる学生を表彰する。

2. 受賞者の決定方法

応募者の中から受賞者（若干名）を決定する。

3. 応募者の資格

応募者は、申請締切りまでに本会学生会員であり、過去に先端錯体工学研究会において、1 回以上口頭発表またはポスター発表（共同演者可）を行った学生とする。ただし、2022 年度は新型コロナウイルス感染症蔓延による特別措置として、本研究会の全学生会員を対象とする。

4. 応募方法

応募用紙に所定の事項を記入後、SPACC 事務局宛、指導教員を同報（cc）として、応募用紙の電子ファイルをお送りください。なお、指導教員の署名欄がありますので、自筆にて署名いただいたものを電子ファイル化（スキャナでの取り込み、写真撮影して画像ファイルとしたもの等）してください。応募が受領されますと、応募者と指導教員に受領通知を電子メールでお送りいたします。提出後、7 日経過しても受領通知の電子メールが届かない場合は、応募先までお問い合わせください。

5. 応募締切

2022 年 10 月 16 日（日） ※延長致しました。

6. 応募先及び問い合わせ先

先端錯体工学研究会事務局 松村有里子
jimukyoku@spacc.gr.jp

以上

4. SPACC 一般会員および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。学生様につきましてもご入会を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。SPACC が主催する国際会議において、ポスター賞の審査には、必ず学生会員登録が必要です。

[年会費]

・個人正会員

賛助会員: 50,000 円, 正会員 : 3,000 円

・法人会員 (1 口)

維持会員: 10 万円

一般会員: 2 万円

・学生会員 (1 口) 1,000 円

(1 研究室で 1 口につき 20 名まで)

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。**また、登録学生およびメールアドレスは、忘れずに事務局宛にお知らせください。**

[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

5. 異動報告

異動のご報告

工学院大学 教育推進機構

桑村 直人

e-mail: kuwamura@cc.kogakuin.ac.jp

この度、大阪大学 大学院理学研究科を8月31日に退職し、9月1日より工学院大学 教育推進機構 准教授に着任いたしました。会員の皆様には、これまで公私にわたり一方ならぬご厚情を賜りましたこと、心より御礼申し上げます。

新任地では、学部四年生の研究指導と学部一年生の初等教育に従事する事となります。研究の面では、学生時代から好きで追究している錯体のボルタンメトリーの波形解析や、大阪大学で始めた固体状態での電気化学触媒をさらに研究してだけでなく、新たな研究対象にも積極的にチャレンジし、錯体工学の研究分野に少しでも貢献できるよう、一層精進する次第です。

もとより微力ではありますが、研究・教育に精一杯努力する所存でございますので、今後とも一層のご指導ご鞭撻を賜りますようお願い申し上げます。

6. 今後の行事予定及び事務局からのお知らせ

主催

The 27th International SPACC
Symposium (SPACC27)

場所: オンライン開催

会期: 2022年12月10~11日(土・日)

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)
詳細は、追ってご連絡致します。

主催

The 28th International SPACC
Symposium (SPACC28)

場所: 台湾

会期: 2023年(時期未定)

担当: 天尾 豊 (大阪市立大学)
Kevin C.-W. Wu
(National Taiwan University)
詳細は、追ってご連絡致します

編集後記

本号では北里大学の神谷先生にご寄稿いただきました。先生は私と同じ大阪市大出身で、早くから独立したグループをマネジメントされ、顕著な成果を挙げておられます。賢く努力家であつお人柄も良い上に若い、、、全く否の打ち所がありません。今回もお忙しいなか二つ返事でご寄稿を快諾頂き、鉄錯体の触媒活性について最近の画期的な成果をご紹介いただきました。誠に有難う御座いました。

2歳の子どもが何故か太陽の塔が好きで、ずっと Youtube でその関連動画をみています。すると最近「岡本太郎」を覚え、この前は、三波春夫の「こんにちは～」を歌いだしました(外出先で)。自分が興味を持ったことを大事に深掘りすることは結構大事だよなあ、などと子供を見ながら思っています。(桑村(工学院大))

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