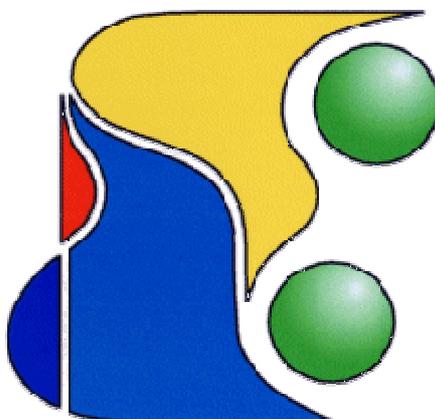


SPACC
先端錯体工学研究会

The Society of Pure and Applied Coordination Chemistry

News Letter
(June, 2016)



SPACC ニュースレター

(2016年6月号)

内容

- ◎ SPACC 23 のご案内
- ◎ 研究紹介
 - 佐藤悠介・磯野拓也・佐藤敏文（北海道大学）
 - 野元昭宏（大阪府立大学）
- ◎ 事務局からの連絡

SPACC 23th に関するご案内

深緑の候、皆様にはますますご静祥のこととお慶び申し上げます。

さて、The 23th International SPACC Symposium が、11月21日から23日の3日間、岡山理科大学に於いて開催されることになりました。多くの方にご参加いただき、学会が大いに盛り上がりますことを願っております。現地実行委員会のメンバー一同、精一杯の準備をして皆様をお待ちいたしております。

The 23th International SPACC Symposium へのご参加をご検討いただきますようお願い申し上げます。

開催日時・開催場所

2016年11月21日（月）～11月23日（水：勤労感謝の日）

岡山理科大学 (http://www.ous.ac.jp/up_load_files/pdf/kakegakuen_map.pdf)

アクセス (<http://www.ous.ac.jp/access.php?jpml=accessmap>)

Important Deadlines

Early-bird registration: July 15

Application of all presentations: July 15

Abstract submission: September 15

ファーストサーキュラーは作成でき次第、皆様にご案内させていただきます。

ご不明の点等ございましたら下記連絡先までお問い合わせいただければ幸いです。

連絡先

赤司治夫

岡山理科大学自然科学研究所 錯体構造機能研究室

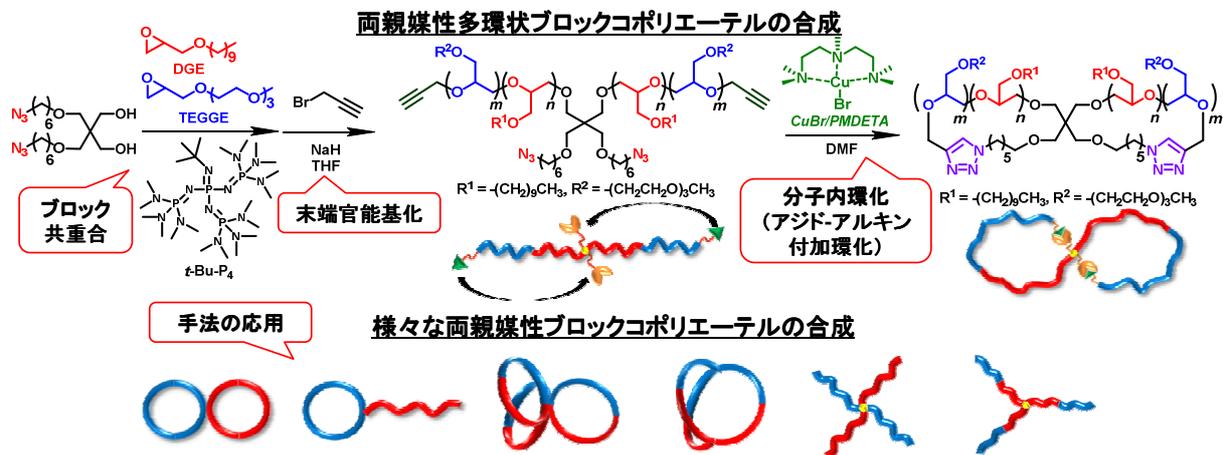
e-mail: akashi@rins.ous.ac.jp

Tel: +81-86-256-9721

銅錯体触媒によるクリック反応を用いた 特殊構造ブロックコポリマーの精密合成

北海道大学 大学院工学研究院 高分子化学研究室
佐藤悠介・磯野拓也・佐藤敏文

主鎖が環状構造や星型構造を有する特殊構造ポリマーは、直鎖状のポリマーに比べて異なる物性や機能性を示すことが報告されている。しかし、これまでに報告されている特殊構造ポリマーの合成に関して、ポリエーテルを主骨格とした特殊構造ポリマーの合成およびその物性に関する知見はわずかなものであり、更なる研究の発展が望まれている。本研究ではポリエーテルを主骨格とした多環状や星型構造を有する特殊構造ポリエーテルの合成手法を確立し、さらに合成手法の応用として特殊構造を持つ両親媒性ブロックコポリマーの合成を試みた。



特殊構造ポリエーテルの合成を達成するために、当研究室で報告している有機超強塩基触媒 $t\text{-Bu-P}_4$ を用いたエポキシドの精密重合に着目した。この重合は官能基許容性が高く、開始部位および末端の構造が精密に制御されたポリエーテルを得ることが可能である。また、クリック反応のひとつである銅錯体 (CuBr/PMDETA) を触媒に用いたアジド-アルキン付加環化は、ポリマー鎖同士の結合形成に有用な手法と考えられる。そこで、アジドを有するアルコール開始剤を用いて $t\text{-Bu-P}_4$ 触媒によるエポキシドの重合を行い、末端水酸基のエチニル化、開始点と末端のクリック反応を経ることで特殊構造ポリエーテルを合成する戦略を立てた。結果として、戦略通りの手法により目的とした星型や8の字型、三つ葉型構造を有する様々な特殊構造ポリエーテルの精密合成を達成した。さらに、モノマーに疎水性および親水性のエポキシドを用いてブロック共重合を行うことで、様々なブロック配列を持つ両親媒性の特殊構造ブロックコポリマーの精密合成も達成した。現在、合成した両親媒性ポリマーの物性評価を行っており、特殊構造が物性に与える影響について検討している。

連絡先: satoh@eng.hokudai.ac.jp

エチニル基を有する金属錯体へのイオウおよびセレン置換基の導入

大阪府立大学大学院工学研究科

野元 昭宏

要旨：エチニル基を導入したフェロセン、亜鉛ポルフィリン、白金の各金属錯体に対するヘテロ原子含有置換基の複合導入を試みたところ、反応条件の選択により、カルコゲン置換基の導入に成功した。

本文：近年、錯体化学は広範な領域に進展しており、より多様な錯体の合成法の開発が求められてきている。一般的な有機化合物と異なり、錯体においては配位子の脱離・交換や電子移動による触媒失活など考慮すべきことが増してくる。当研究室では、S、Se、Te、P、I、Fなど、種々のヘテロ原子を含む官能基を簡便に導入可能な、遷移金属触媒反応およびヘテロ原子ラジカル反応を開発しており、今回これらの反応を応用し、金属錯体合成を試みた (Figure 1)。

エチニルフェロセンでは、パラジウム触媒がフェロセンからの電子移動を受けて黒色沈殿を生じ、遷移金属触媒反応は失活したが、光照射ラジカル反応によるカルコゲン複合導入は良好に進行し、PhSe-、PhTe-置換基が導入されたビニルフェロセンが得られた (a)¹。また当研究室では光励起酸化反応触媒としてポルフィリン (Por) 類を利用しており²、エチニル基を導入して検討したところ、フリーベース-Porでは、照射光の吸収や触媒の捕捉により反応は進行せず、亜鉛-Porでは遷移金属触媒反応が進行した (b)³。さらに白金-アセチレン錯体では、末端エチニル基に対していずれの反応も進行し、各々対応するカルコゲン導入共役系白金錯体を与えた (c)⁴。

以上のように、金属錯体に対するヘテロ原子複合導入反応は、適切な反応条件下、良好に進行することが明らかとなり、従来、多段階の合成が必要であった化合物合成を驚くほど短期に達成できるものと期待される。

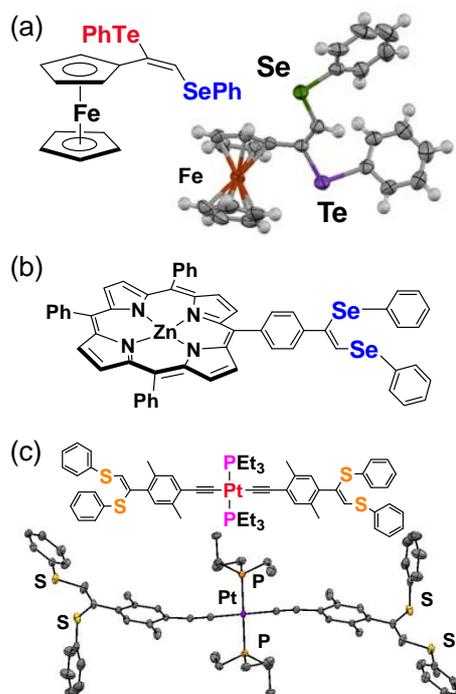


Figure 1. Chalcogen-introduced (a) Ferrocene, (b) Zn-Por, and (c) Pt complexes.

[1] Nomoto, A.; Hayashi, S.; Nakanishi, W.; Ogawa, A. *et al. Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2014**, *87*, 550-552.

[2] Marui, K.; Nomoto, A.; Akashi, H.; Ogawa, A. *Synthesis*, **2016**, *48*, 31-42.

[3] Nomoto, A.; Shiino, G.; Ogawa, A. *Res. Chem. Intermed.* **2009**, *35*, 965-971.

[4] Rahman, M. M.; Nomoto, A.; Muhammad, Y.; Ogawa, A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 2613-2617.

連絡先 (e-mail) nomoto@chem.osakafu-u.ac.jp

◎事務局からの連絡

- ・ **SPACC** パンフレットを作成いたしました。

会員勧誘のために是非ご活用ください。ご入り用の方は事務局まで必要部数をご連絡ください。



- ・ **SPACC** ミニシンポジウム主催者を募集しております。

会員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を募集しております。研究会からの助成がありますので事務局までご連絡ください。

- ・ 日本化学会春季年会特別企画立案者を募集しております。

例年、SPACC では日本化学会春季年会にて特別企画を開催し、多くの方より大変好評を得ております。特別企画を開催していただける会員の方からの連絡をお待ちしております。是非ご検討ください。

- ・ **SPACC** 会員が主催・協賛する研究会・シンポジウムをお知らせください。

ニュースレター等を通して、会員の皆様に周知させていただきます。

- ・ ニュースレター担当

本号よりニュースレター担当が中井美早紀（関西大学）になりました。研究紹介等の記事がありましたら中井（nakai@kansai-u.ac.jp）までご連絡ください。今後ともよろしくお願い申し上げます。

事務局連絡先

jimukyoku@spacc.gr.jp 担当 松村

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