

SPACC  
先端錯体工学研究会

The Society of Pure and Applied Coordination Chemistry

# News Letter (June, 2018)



SPACC ニュースレター  
(2018年6月号)

目次

1. 研究紹介

大阪市立大学大学院 佐藤 哲也

金沢大学 川本 圭祐

2. SPACC25 について (11月23日(金)~25日(日) 開催)

3. 今後の行事予定一覧表およびお知らせ

★ 賛助会員からのお知らせ

[「SPACC25 First Circular and Call for Papers」を巻末に掲載しております。](#)

## 1. 研究紹介

### 遷移金属触媒を用いる脱水素カップリング反応の開発

#### ～環境にやさしいクロスカップリングを目指して～

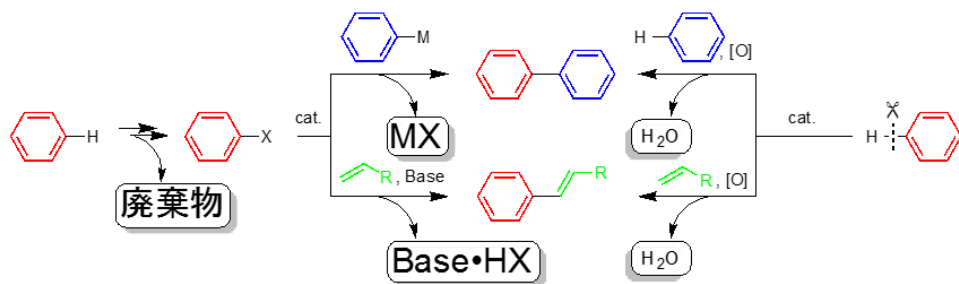
大阪市立大学大学院理学研究科

佐藤 哲也

satoh@sci.osaka-cu.ac.jp

要約：種々の遷移金属触媒を用いる芳香族基質と不飽和化合物との脱水素カップリング反応開発を行っています。従来型クロスカップリングと比べ、廃棄物が著しく軽減された、 $\pi$ 共役分子合成法となります。

クロスカップリング反応は、開発者の鈴木先生、根岸先生、ヘック先生が2010年ノーベル化学賞を受賞されたことで一躍有名になりましたが、パラジウムを始めとする遷移金属触媒を用いて、芳香族ハロゲン化物と有機金属試薬あるいはアルケン等とのカップリングを行うための極めて重要な合成手法です。特定の位置で炭素-炭素結合形成を行えるため、医薬品製造における中間体、あるいは発光体や有機半導体等に利用される $\pi$ 共役分子の合成に広く用いられています。しかし、カップリング段階で金属塩を含む大量の廃棄物（下図のMXやBase•HX）が副生するため、その軽減化が世界中で研究されています。芳香族基質をハロゲン化物や金属試薬等へと変換することなく、炭素-水素結合切断を伴う直接カップリング反応が行えれば、廃棄物も軽減できると考えられます。私たちは、独自に開発した3価ロジウム触媒を用いると、安息香酸を始めとする様々な芳香族基質と不飽和化合物との、炭素-水素結合切断を伴う直接カップリング反応が、効率よく行えることを世界に先駆けて見出しました。このタイプの直接カップリングでは、酸化剤の添加が必要ですが、銅助触媒存在下では最終酸化剤として空気を用いた場合にも反応はスムーズに進行しますので、廃棄物が水のみで、環境にやさしい次世代型クロスカップリング反応と言えます。反応の適用範囲は広く、様々な芳香環や複素環をもつ基質と、多様な不飽和化合物間での直接カップリングが可能です。さらに最近では、炭素-炭素結合だけでなく、炭素-酸素や炭素-窒素結合形成にも有効であることを明らかにしました。現在、この新しいクロスカップリングを用いて、役に立つ様々な機能性分子の合成を行っているところです。



従来型クロスカップリング

環境にやさしいクロスカップリング

# 1,4,7-トリアザシクロノナン錯体保護基による

## 金属酸化物・水酸化物クラスターの安定化

金沢大学理工研究域物質化学系

川本 圭祐

keisuke@se.kanazawa-u.ac.jp

要約: 水溶性 tacn (1,4,7-トリアザシクロノナン) 錯体により V 酸化物クラスターを安定化し、五酸化バナジウム  $V_2O_5$  のディスクリート構造モデルを構築した. 利用する保護基を水溶性にしたことで、クラスター創製のため pH を最適化パラメータとして操作できるようになり、さらにその NH 官能基を起点とする水素結合ネットワークとの共同効果により、クラスター構造が多次元的に安定化されている.

金属酸化物は、酸化還元触媒や、磁性、光学材料など様々な目的のために注目されている. これらの機能に対し、構造無機化学の観点から注目し、我々は、ディスクリートなモデル化学種として、金属酸化物・水酸化物クラスターの研究を行っている. これらの構造と機能の相互関係を考察していくためには、クラスター構造の精密制御は必要不可欠である. 先行研究として、特に Mo(VI), W(VI), V(V) のような高酸化数前期遷移金属イオンにより形成されるポリオキソメタレートは、Ru(arene) や Rh( $C_5Me_5$ ), Fe( $Me_3tacn$ ) ( $Me_3tacn = 1,4,7$ -トリメチル-1,4,7-トリアザシクロノナン) といった様々な錯体保護基での安定化により多様な構造制御が有機溶媒中で達成されてきた.

本研究では、無置換 tacn 配位子を有する水溶性保護基  $\{Co^{III}(tacn)\}^{3+}$  を用いた. 結果として、金属酸化物クラスターの合成を、本来金属酸化物生成において主戦場たる水中に持ち込むことに成功し、pH を基にした反応最適条件探索が可能となった. また、無置換 tacn 配位子上の NH 基を起点とする水素結合ネットワークが合成化学種の水溶性と安定性に大きな利点をもたらしている.

我々は、水中で pH を最適条件に寄せることで達成した Mo(VI) および V(V) 酸化物クラスターの合成を報告している. そのうち、V 種の  $[\{Co(tacn)\}_4V_4O_{12}(OH)_4]^{4+}$  は、以下に示す興味深い構造特性を持つ. このクラスターは、長短 2 種類のバナジウム(V)間距離を有する (2.978 (1) Å と 3.554 (1) Å) (Figure 1). これは、 $V_4O_4$  キュバン型骨格が、実は  $V_2O_2$  ダイマー構造のスタッキングにより構築されているため、これは、工業的にも重要な  $V_2O_5$  の構造 (グラファイトのようなシート状構造を有する) と類似している. この構造は、(1)  $\{Co(tacn)\}^{3+}$  のクラスター構造保護と (2) 無置換 tacn 配位子上 NH 基による水素結合ネットワーク形成の共同効果により実現されたものである.

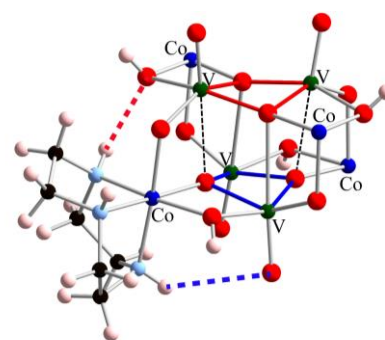


Figure 1.  $V_2O_2$  のスタッキング構造と tacn を起点とする分子内水素結

最近では、興味深いことに、上述の方策に従うと、4 族遷移金属である Ti(IV) および Zr(IV) のディスクリート酸化物クラスターも水中から単離できることがわかってきた. 同様にして、これまで水中での研究を展開しにくかった金属イオン種をも視野に入れ、金属錯体とバルク材料との間に位置する未開拓のオリゴメリックな新規化合物群を鋭意探索している.

[参考文献] Sugiarto; Kawamoto, K.; Hayashi, Y. *Front. Chem.* **2018** in press.

## 2. SPACC25 について (11月23日(金)～25日(日)開催)

場所：琉球大学

会期：2018年11月23日(金)～25日(日)

実行委員長：安里 英治 先生 (琉球大学)

参加登録締切：8月6日

参加登録費振込締切：9月9日

要旨締切：9月9日

\*要旨フォーマットは下記研究会HPよりダウンロードして下さい

[http://spacc.gr.jp/download/SPACC\\_abstract-170724.docx](http://spacc.gr.jp/download/SPACC_abstract-170724.docx)

### 参加登録費

		早期登録 (8月6日まで)	通常登録 (現地登録)
会員	一般	¥15,000	¥20,000
	学生	¥5,000	¥7,000
非会員	一般	¥20,000	¥25,000
	学生	¥8,000	¥10,000

### 懇親会

会費

一般 ¥5,000

学生 ¥3,000

キャンセルについて

9月30日まで：全額返金

10月1日～31日：半額返金

11月1日以降：返金無し

詳しくは巻末の 1st Circular をご参照下さい。

### 3. 今後の行事予定一覧表およびお知らせ

主催

#### The 25th International SPACC Symposium (SPACC25)

場所: 琉球大学

会期: 2018年11月23日(金)~25日(日)

担当: 安里 英治 (琉球大学)

お問合せ: [asato@sci.u-ryukyu.ac.jp](mailto:asato@sci.u-ryukyu.ac.jp)

参加登録締切日: 8月6日

振込締切日: 9月9日

要旨締切日: 9月9日

また、SPACC25におきましても、学生会員はポスター賞へご応募できます。**学生会員入会の場合、1研究室あたり1,000円**で(20名様まで)入会・登録していただけます。指導教員の先生方におかれましては、ご指導の学生さんを、ぜひ学生会員にご推薦下さい。

(4月号ニュースレターおよび研究会 HP (<http://spacc.gr.jp/page2f.html>) 参照)

#### 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。

#### SPACCミニシンポジウム主催者募集

会員の皆様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様を募集しております。研究会からの助成がありますので、ご興味のある方は事務局までご連絡ください。

先端錯体工学研究会事務局

E-mail: [jimukyoku@spacc.gr.jp](mailto:jimukyoku@spacc.gr.jp)

東京医療保健大学大学院 松村有里子

### ○ SPACC 年会費納入のお願いと入会のすすめ

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。先端錯体工学研究会 (SPACC) は、随時、会員を募集しております。

正会員をご希望の方は、**年会費 3,000 円** でご入会いただけます。

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！

★ 会員の皆様方には、会員係より年会費納入書類が既に郵送にてお手元に届いていることと存じます。まだお手続きがお済みでない方は、年会費納入手続きのほど、宜しく願い申し上げます。(4月号ニュースレターおよび研究会 HP (<http://spacc.gr.jp/page2e.html>) 参照)

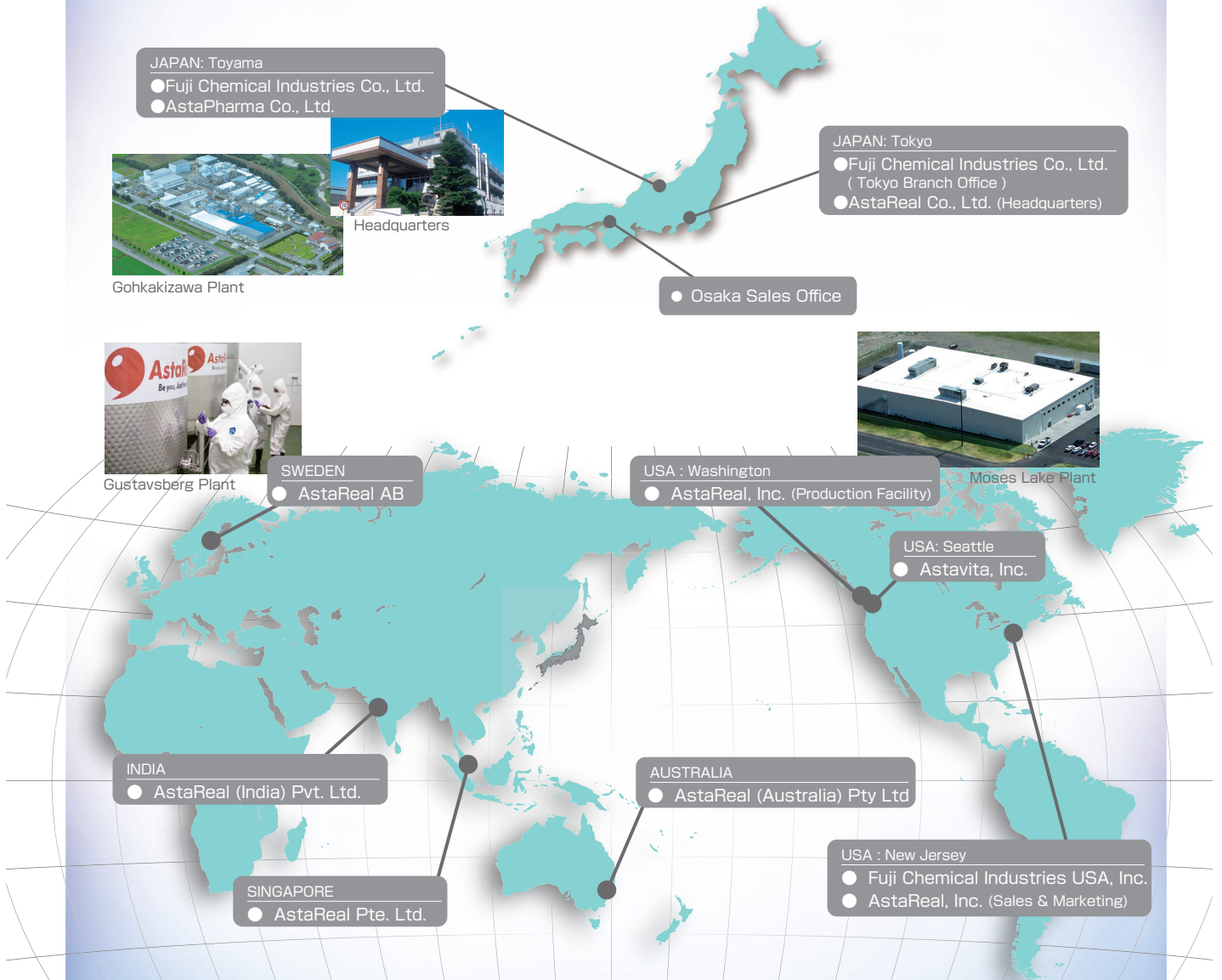


**Fuji Chemical  
Industries**



**AstaReal**  
Be you, Just healthier

## For People, Society, and the Future



Striving for Better Health Around the World

Pursuing Innovation to Create New Products and Services

- Contract Pharmaceutical Ingredients
- Contract Spray Drying Service
- Pharmaceutical Manufacturing and Contract Manufacturing
- Excipient Manufacturing and Sales
- Natural Astaxanthin

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



The 25<sup>th</sup> International SPACC Symposium  
–Functional complexes leading fusion of multiple scientific fields–

November 23–25, 2018  
Okinawa, Japan

First Circular and Call for Papers

Organized by  
The Society of Pure and Applied Coordination Chemistry  
University of the Ryukyus



## **INVITATION**

Dear Colleagues,

The 25<sup>th</sup> International SPACC (The Society of Pure and Applied Coordination Chemistry) Symposium will be held at University of the Ryukyus, from November 23 to November 25, 2018. The International Advisory and Organizing Committee cordially invite you to attend the Symposium and participate in its scientific and social programs. The main theme of the Symposium will be “Functional complexes leading fusion of multiple scientific fields” The Symposium will focus on the chemistry of novel and useful application of coordination chemistry that can open the novel area, afford novel materials, and find insight of the organic, inorganic, and biological system for the new sustainable feature.

As with previous SPACC Symposia, it is intended that this Symposium will provide a platform for young scientists to exchange scientific information among themselves and with the selected leading scientists. This challenging symposium began in Tokyo 25 years ago by the SPACC fellow Prof. Yano, and has being held annually and consecutively in the world. It is our great pleasure to hold this 25<sup>th</sup> Symposium in Okinawa.

Presentations will consist of three categories, several invited lectures, oral presentations, and poster presentations. Prizes will be awarded for the best presentations, especially for students. The International Advisory and Organizing Committee hope all registrants will present a paper, but acceptance of papers will be at the discretion of the Committee. The official language of the symposium will be English.

In the following pages, you will find details concerning the Symposium. We look forward to meeting you in Okinawa, Japan.

### **Important Deadlines**

Early-bird registration: August 6

Application of all presentations: August 6

Payment for registration fee (domestic participants only<sup>\*1</sup>): September 9

Abstract submission: September 9

<sup>\*1</sup> Only bank transfer will be available for early-bird payment. Participants from overseas must pay the fee at the symposium site by JPY.



Jianmio Dou	Liaocheng University
Ouyang Jie	Tianjin Institute of Technology
Xiao-Yuan Li	Hong Kong University of Science and Technology
Li Lu	National University of Singapore
Shenguo Wang	Chinese Academy of Science
Chris Orvig	University of British Columbia
Shie-Ming Peng	National Taiwan University
Tim Storr	Simon Fraser University
Xiangshi Tan	Fudan University
James Wright	Auckland University
Handong Yin	Liaocheng University

#### **CORRESPONDENCE**

All correspondence concerning the Symposium should be addressed to:

Kozo Fukumoto (Secretary of SPACC 25<sup>th</sup> Symposium)

University of the Ryukyus

1 Senbaru, Nishihara,

Okinawa 903-0213, Japan

Tel: +81-98-895-8339

E-mail: [k-fuku@edu.u-ryukyu.ac.jp](mailto:k-fuku@edu.u-ryukyu.ac.jp)

## **SCIENTIFIC PROGRAM (Tentative)**

The Scientific Program will include plenary lectures, invited lectures, oral and poster presentations. The official language of the Symposium is English. Registration, all lectures and oral and poster presentation will be held at University of the Ryukyus.

### **Friday, November 23**

8:30--- Registration  
9:00---9:10 Opening Remarks

#### Morning Session

9:10---12:00

12:00---13:00 Lunch

#### Afternoon Session

13:00---17:20

17:20---17:30 The rites of SPACC-awards

17:30---18:00 SPACC-award lecture

18:30---20:30 Symposium dinner

### **Saturday, November 24**

#### Morning Session

9:30---13:00

13:00---14:00 Lunch

#### Afternoon Session (Poster Session)

14:00---15:45

15:45---16:00 Closing Ceremony & the rites for poster awards

### **Sunday, November 25**

9:00---12:00 Laboratory Tour for Future Collaboration

## REGISTRATION FORM

Registration should be made via email. Please use copy and paste the following form, complete it, and send the form via e-mail to Professor Kozo Fukumoto (k-fuku@eve.u-ryukyu.ac.jp) with “Registration SPACC25 + your name” as the subject. The deadline for early-bird registration would be **August 6**, through Bank Transfer only from a bank account in Japan, by **September 9**. For participants from overseas, the registration fee should be paid at the symposium site by JPY, and no payment by credit card would be useful. However, the early-bird registration for participants from overseas should be made.

Registration form

Name:

Title:

Affiliation:

SPACC member (yes or no):

Student (yes or no):

Grade (if you are a student):

Banquet (yes or no):

E-mail:

Telephone number:

Name(s) of accompanying person:

To Pay by Bank Transfer (only from a bank account in Japan), please send your payment to:

Bank Name: Japan Post Bank (ゆうちょ銀行)

Branch name: 019

Account name: The Society of Pure and Applied Coordination Chemistry (先端錯体工学研究会)

Account number: 0773549 (当座)

Please input the registration “SPACC25” before your name.

## Registration fee

Registration Type		Early-Bird Fee* (Deadline: August 6)	Regular Fee (at symposium site)
Member	General	¥15,000	¥20,000
	Student	¥5,000	¥7,000
Non-member	General	¥20,000	¥25,000
	Student	¥8,000	¥10,000

**Banquet** General ¥ 5,000 Student ¥ 3,000

The refund policy for cancellations is as follows:

- For cancellations received on or before September 30, 2018: Full refund
- For cancellations received on or after October 1 until October 31, 2018: 50% refund
- For cancellations received on or after November 1, 2018: no refunds.

## APPLICATION FORM FOR PRESENTATIONS

Please use copy and paste the following form, complete it, and send the form via e-mail to Professor Kozo Fukumoto (k-fuku@eve.u-ryukyu.ac.jp) with "Presentation for SPACC25 + your name" as the subject, by **August 6**. The deadline for abstract submission would be **September 9**.

Presentation (oral/poster):

Title of the presentation:

Author's Name(s):

Affiliation(s):

Address:

Presenter:

Grade (if the presenter is a student):

Student Award (Lecture, Poster, or not apply):

E-mail:

Registrations will only be made via e-mail (k-fuku@eve.u-ryukyu.ac.jp).

### **ORAL PRESENTATIONS:**

Abstracts should be prepared according to the Abstract Preparation Guidelines described below. Authors can download the abstract template from the website (<http://spacc.gr.jp>). The abstract should be sent via e-mail ([k-fuku@eve.u-ryukyu.ac.jp](mailto:k-fuku@eve.u-ryukyu.ac.jp)) to Kozo Fukumoto with “Presentation for SPACC25” as the subject, and “your name” as the file name. Only Acrobat PDF files will be accepted. The deadline for abstract submission would be September 9. Authors will be informed within 3 weeks, if their contribution has been accepted for a poster presentation rather than an oral presentation. Standard facilities for PC presentations will be available at the Symposium site.

### **POSTER PRESENTATION:**

Poster presentations will be very welcome as well. Authors should submit the same information (including an abstract) as listed for oral presentations above by the same deadlines. The poster presentation session will be held on afternoon, November 24, Saturday. However all posters will be placed on the viewing boards from the Saturday morning and will therefore be available for viewing during coffee breaks and lunch for the duration of the conference. A board (approximately 90 cm width, 160 cm height) will be available for posting each presentation.

### **ABSTRACT PREPARATION GUIDELINES**

1. The abstract should be submitted in English, the official language of the symposium.
2. As the submitted abstract will be printed and reproduced directly without any editing, special care should be taken to ensure high quality of text and diagrams.
3. Authors can download the abstract template from the website (<http://spacc.gr.jp/>).