



News Letter (June, 2017)

SPACC ニュースレター
(2017年6月号)

目次

1. 研究紹介

山梨大学 佃 俊明
岡山理科大学 満身 稔
関西学院大学 三橋 了爾

2. SPACC 年会について(8月21日開催)

3. SPACC24 について(11月22日~25日開催)

First Circular and Call for Papers

4. 今後の行事予定一覧表

★ 末尾に,賛助会員からのお知らせを掲載しております.

1. 研究紹介

銀(I)錯体の発光性メカノクロミズムとそのメカニズム

山梨大学大学院 教育学研究科

佃 俊明

e-mail: ttsukuda@yamanashi.ac.jp

フェニレン架橋を有するジホスフィン dppbz (1,2-bis (diphenylphosphino)benzene) が配位した様々な銀(I)錯体における発光性メカノクロミズム挙動について研究を行った。これらの錯体は共存配位子の種類に関わらず、同じようなメカノクロミズム挙動を示すが、結晶溶媒の有無など、結晶多型が多く存在し、結晶相の相転移を含めた、多彩なクロミズム挙動を示すことが明らかとなった。

近年、すりつぶしなどの物理的刺激により発光色が変化する、発光性メカノクロミズム錯体の報告が相次いでいる。特に、分子間及び金属間相互作用の変化を利用した、金(I)及び白金(II)錯体が多く報告されている。一方、我々は dppbz が配位した Ag-dppbz 型銀(I)錯体 (Fig.1) において、分子間相互作用がほとんどないにも関わらず、すりつぶしによって、青色から緑色へと発光色に変化する現象を見出した[1]。これらの固体は、加熱により元の状態に戻る可逆性のクロミズム挙動を示す。

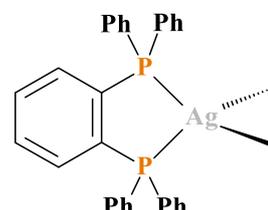


Fig. 1 Ag-dppbz 型錯体

当研究室での研究により、この Ag-dppbz 型錯体は、共存配位子の種類によって、様々な発光性クロミズム挙動を示すことが分かってきた。例えば、ハロゲン架橋二核錯体 $[Ag(\mu-X)(dppbz)]_2$ ($X=Cl, Br, I$) では、再結晶時に、結晶溶媒分子を取り込んだ青色発光固体 (1) と、結晶溶媒を含まないが、495nm 付近 (2: 青緑色) 及び 510 nm 付近 (3: 緑色) に発光極大を持つ二種類の固体が得られ、固体 1 は、溶媒の離脱を伴うメカノクロミズムを示し、XRD の結果から、加熱を経て固体 2 となることが明らかとなっている。熱分析の結果から、これは、結晶溶媒を含まない安定な結晶相と、準安定状態のアモルファス相との間の相転移であることが示された。(Fig.2) また、結晶構造の比較から、Ag-P の配位面とフェニレン基のなす二面角が小さい (= 平面性が高い) 時に低エネルギーの発光となることが分かり、すりつぶしによる、二面角の微細変化がメカノクロミズム挙動の driving force となっていることが示唆された。

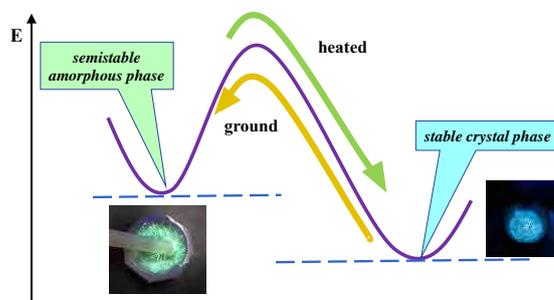


Fig.2 メカノクロミズムの相転移エネルギー準位図

[1] T. Tsukuda, M. Kawase, A. Dairiki, K. Matsumoto, T. Tsubomura, Chem. Comm., 2010, 46, 1905-1907.

水素結合型 *p*-ベンゾセミキノン錯体のプロトンダイナミクスと誘電性

岡山理科大学理学部化学科

満身 稔

mitsumi@chem.ous.ac.jp

本研究では、2,3,5,6-テトラメチル-1,4-ベンゾセミキノン(HBSQ-Me₄) を配位子に用いて新規に合成した水素結合型 *p*-ベンゾセミキノン錯体[Cp*Rh(HBSQ-Me₄)]PF₆ (**1**) について、237 K 付近での構造相転移とプロトンの無秩序-秩序転移に伴う反強誘電-常誘電相転移を見出したので報告する。

我々は、水素結合内のプロトンのダイナミクスやプロトンの双安定性に基づく強誘電性だけでなく、プロトン移動に伴う中性—イオン性転移やセミキノンラジカルあるいは金属イオンによる磁性を発現できる特異な電子系の構築を目指して研究を行っている。本研究では、2,3,5,6-テトラメチル-1,4-ベンゾセミキノン(HBSQ-Me₄) を配位子に用いて新規に合成した水素結合型 *p*-ベンゾセミキノン錯体 [Cp*Rh(HBSQ-Me₄)]PF₆ (**1**) について、237 K 付近での構造相転移とプロトンの無秩序-秩序転移に伴う反強誘電-常誘電相転移を見出したので報告する¹。

錯体 **1** は、比熱測定から $T_c = 237.1$ K で二次相転移を起こすことを明らかにした。この錯体の 256 K と 83 K における中性子線結晶構造を図 1 と 2 にそれぞれ示す。この錯体は、配位子 HBSQ-Me₄ の間での強い水素結合 (O(H)⋯O 距離 = 2.492(8) Å) によって繋がった一次元ジグザグ鎖状構造を形成している。室温相では、水素結合内のプロトンは二カ所で熱的にディスオーダーしているのに対し、低温相では、プロトンは O1 酸素原子に近寄り、オーダーしていた。単結晶を用いて各軸方向について測定した交流誘電率 ϵ' では、水素結合鎖方向における室温での ϵ' が 120 と高い値を示し、他の二つの軸に比べて大きく、水素結合が誘電率に寄与していることを示唆する (図 3)。この転移は、Cp*環と PF₆⁻ イオンのディスオーダーを伴ったプロトンの秩序-無秩序転移による反強誘電-常誘電相転移であると考えている。さらに、固体高分解能 ¹³C NMR より、室温相 (240–270 K) におけるプロトンの交換速度定数 k は 10^{-4} – 10^{-6} s であり、非常に高速でプロトンの交換が起きていることを明らかにした。このプロトンの交換について、プロトニックソリトンに基づくモデルを提案した。

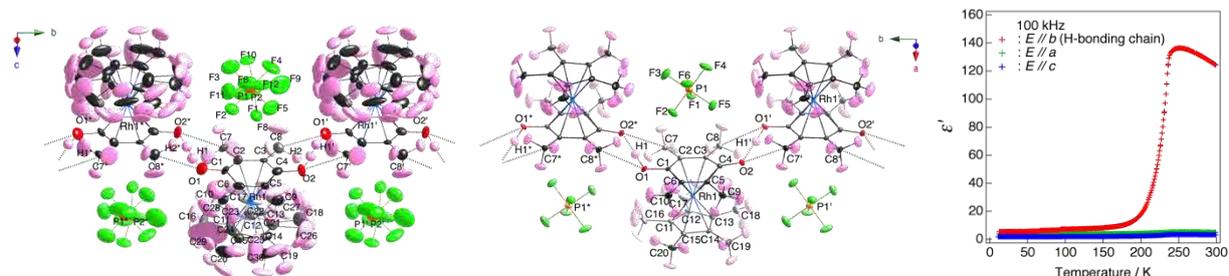


図 1. 室温相 (256 K) の構造. 図 2. 低温相 (83 K) の構造. 図 3. 交流誘電率 ϵ' の温度依存性.

1. M. Mitsumi et al., *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 9682–9696.

分子間水素結合を利用した Co(III) トリスキレート錯体における

超分子構造の構築および *mer/fac* 相互変換

関西学院大学 理工学部

三橋 了爾

e-mail: mitsuhashi@kwansei.ac.jp

分子間水素結合形成可能な部位を有する非対称二座配位子を用いて Co(III) トリスキレート錯体を合成した。溶液中では *mer* 体が選択的に生成した。一方、メタノール中では *fac* 体へ異性化し、分子間水素結合により *fac* 体のみが結晶化することが明らかになった。また、*fac* 体は DMSO 中でも安定であったが、加熱することで *mer* 体に再異性化することがわかった。

非対称二座配位子を用いたトリスキレート錯体には2種類の幾何異性体が可能である。これらの異性体間では、配位子および配位数が同じであるが対称性が異なるため大きく異なった性質を示す。しかし、二座配位子内の2つのドナーが異なる場合、一般的に片方の異性体のみを与える。そのため、同一の配位子を用いて *mer* 体および *fac* 体双方を合成し、その性質を比較することは難しい。そこで、本研究では分子間水素結合により超分子構造を構築することで熱力学的に不利な異性体を単離し、*mer/fac* 異性体の相互変換を試みた¹。

メタノール中で Co(III) トリスキレート錯体を合成し、¹H NMR スペクトルをみると、*mer* 体が選択的に生成したことがわかった。このメタノール溶液を室温で1ヶ月静置することで得られた単結晶を用いて構造解析を行った。その結果、分子間水素結合により六角格子構造を形成することで *fac* 体のみを選択的に結晶化することがわかった(Figure 1)。また、*mer* 体のメタノール溶液を加熱することでも選択的に *fac* 体が得られることが明らかになった。一方、*fac* 体は DMSO 溶液中でも安定であったが加熱すると *mer* 体に変換された。さらに、DFT 計算による *mer/fac* 異性体の生成エネルギーの比較から、*mer* 体の方が熱力学的に 25.6 kJ/mol 安定であることが示唆された。以上の結果から、熱力学的に不利な *fac* 体を分子間水素結合によって安定化することで、*mer/fac* 異性体間の相互変換が可能であることを示した。

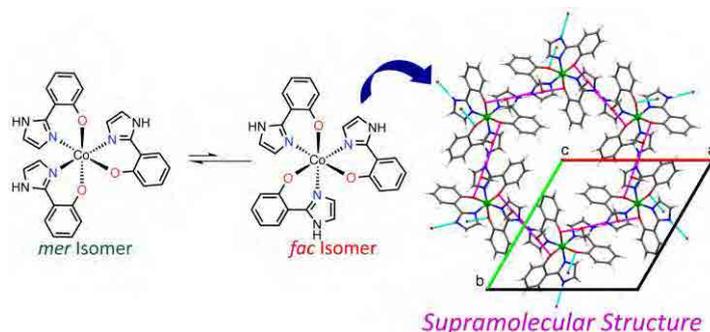


Figure 1. トリスキレート錯体における *mer/fac* 異性化と結晶中での *fac* 体の水素結合相互作用。

1. R. Mitsuhashi, T. Suzuki, S. Hosoya, and M. Mikuriya, *Cryst. Growth Des.*, **2017**, *17*, 207.

2. 2017 年度 SPACC 年会のご案内(8 月 21 日開催)

今年度から、International SPACC Symposium が海外で開催される年には、国内で SPACC 年会を開催することになりました。今年は、下記の要領で大阪市立大学にて開催いたします。プログラムは、基調講演、招待講演、ポスター発表(ポスターショートトーク含む)を予定しております。皆様のご参加をお待ちしております。

日時:8月21日(月) 13時半～18時

場所:大阪市立大学

懇親会:18時～20時

発表申込:7月上旬開始、7月下旬締切予定

詳細は6月中にお知らせいたします。

The 24th International SPACC Symposium
– Metal Complexes for Green and Sustainable Development –

November 22–25, 2017
Auckland, New Zealand

First Circular and Call for Papers

Organized by
The Society of Pure and Applied Coordination Chemistry
The University of Auckland



INVITATION

Dear Colleagues,

The 24th International SPACC (The Society of Pure and Applied Coordination Chemistry) Symposium will be held at The University of Auckland, New Zealand, from November 22 to November 25, 2017. 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 “Metal Complexes for Green and Sustainable Development.” The symposium will focus on greener processes using unique metal complexes and sustainable development toward new functional materials, as well as basic research on organic, inorganic, and biological chemistry for future inventions.

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 series of symposia was initiated in Tokyo about 20 years ago by the SPACC fellow Prof. Yano, and has been held annually at different venues around the world. It is our great pleasure to host this 24th Symposium in Auckland, New Zealand.

Presentations will consist of four categories – plenary lectures, invited lectures, oral presentations, and poster presentations. Prizes will be awarded for the best presentations, especially for those given by 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 Auckland, New Zealand.

Important Deadlines

Early-bird registration: **July 31**

Application of all presentations: **July 31**

Payment for registration fee (domestic participants only^{*1}): **August 31**

Abstract submission: **July 31**

^{*1} Only bank transfer will be available for early-bird payment.

ADVISORY AND ORGANIZING COMMITTEE

Chairperson:

James Wright The University of Auckland

Christian Hartinger The University of Auckland

Co-chairperson:

Takanori Nishioka Osaka City University/ President of SPACC

Shigenobu Yano Fellow of SPACC

Committee member:

Tetsuo Nagano The University of Tokyo

Ichiro Okura Tokyo Institute of Technology

Toshihiko Ozawa Showa Pharmaceutical University

Mitsunobu Sato Kogakuin University

Haruo Akashi Okayama University of Science

Toshifumi Satoh Hokkaido University

Motowo Yamaguchi Tokyo Metropolitan University

Yutaka Amao Osaka City University

Hideki Hashimoto Kwansai Gakuin University

Yuji Mikata Nara Women's University (Secretary)

Yuko Sugai Kwansai Gakuin University

Yuriko Matsumura Tokyo Healthcare University

Chihiro Mochizuki Kogakuin University

Hiroki Nagai Kogakuin University

Keisuke Kawamoto Kanazawa University

Yuri Maeda Nagoya Institute of Technology

Local committee member:

James Wright The University of Auckland

Christian Hartinger The University of Auckland

Erin Leitao The University of Auckland

Muhammad Hanif The University of Auckland

Muneebah Adams The University of Auckland

Stefan Schwarz The University of Auckland

International Advisory Board

Li Lu National University of Singapore

Cheng-Hsin Chuang Southern Taiwan University of Science and Technology

Xiao-Yuan Li Hong Kong University of Science and Technology

Shenguo Wang Chinese Academy of Science

Ouyang Jie Tianjin Institute of Technology

Terrence J. Collins Carnegie Mellon University

Chris Orvig University of British Columbia

James Wright	The University of Auckland
Shie-Ming Peng	National Taiwan University
Xiangshi Tan	Fudan University
Handong Yin	Liaocheng University
Jianmin Dou	Liaocheng University
Tim Storr	Simon Fraser University

CORRESPONDENCE

All correspondence concerning the Symposium should be addressed to:

Yuji Mikata (Secretary of SPACC 24th Symposium)

Nara Women's University

Nara 630-8506, Japan

Tel/Fax: +81-042-20-3095

E-mail: mikata@cc.nara-wu.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 the oral and poster presentations will be held at The University of Auckland.

Wednesday, November 22

16:00----20:30 Arrival and Registration

18:00----19:00 Opening Ceremony

Thursday, November 23

8:30---- Registration

9:00----9:30 Opening Remarks

Morning Session

9:30----12:00

12:00----13:00 Lunch

Afternoon Session

13:00----17:20

17:20----17:30 SPACC Award Ceremony

17:30----18:00 SPACC Award Lecture

18:30----20:30 Symposium Dinner

Friday, 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 & Poster Awards

Saturday, November 25

9:00----12:00 Networking Session for Future Collaboration

REGISTRATION FORM

Registration should be made via email. Please use the following form, complete it, and send the form via e-mail to Yuji Mikata (mikata@cc.nara-wu.ac.jp) with “Presentation SPACC24 and your name” as the subject.

The deadline for early-bird registration is **July 31**, and transfer the registration fee through Bank Transfer only from a bank account in Japan, by **August 31**.

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 “SPACC24” before your name.

Registration fee

Registration Type		Early-Bird Fee* (Deadline: July 31)	Regular Fee (at symposium site)
Member	General	¥ 25,000	¥ 30,000
	Student	¥ 12,000	¥ 17,000
Non-member	General	¥ 30,000	¥ 35,000
	Student	¥ 15,000	¥ 20,000

Banquet fee: General ¥ 5,000; Student ¥ 3,000.

The refund policy for cancellations is as follows:

- For cancellations received on or before August 31, 2017: Full refund.
- For cancellations received on or after September 1 until September 30, 2017: 50% refund.
- For cancellations received on or after October 1, 2017: 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 Yuji Mikata (mikata@cc.nara-wu.ac.jp) with “Presentation for SPACC24” as the subject, by **July 31**. The deadline for abstract submissions is **July 31**.

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 (mikata@cc.nara-wu.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> and http://hartinger.blogs.auckland.ac.nz/spacc-24/scientific_programme). The abstract should be sent via e-mail (mikata@cc.nara-wu.ac.jp) to Yuji Mikata with “Presentation for SPACC24” as the subject, and “your name” as the file name. Only Acrobat PDF files will be accepted. The deadline for abstract submission is **July 31**. Authors will be informed within a week 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 during the afternoon of Friday, **November 24**, 2017. However all posters will be placed on the viewing boards from Wednesday, November 22, 2017, morning and will therefore be available for viewing during coffee breaks and lunch for the duration of the conference. A poster space (approximately 90 cm wide, 160 cm high) will be available.

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> and http://hartinger.blogs.auckland.ac.nz/spacc-24/scientific_programme).

4. 今後の行事予定一覧表

主催

SPACC 年会 2017

場所: 大阪市立大学

アクセス:

日時: 2017年8月21日(月)

担当: 天尾 豊 (大阪市立大学)

お問合せ:

★ 詳細は未定です。少々お待ちください。

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。

主催

The 24th International SPACC Symposium (SPACC24)

場所: オークランド大学 in NZ

会期: 2017年11月22日(水)~25日(土)

担当: Prof. James Wright (オークランド大学)

Prof. Christian Hartinger (オークランド大学)

担当 (日本側): 三方 裕司 (奈良女子大学)

お問合せ: mikata@cc.nara-wu.ac.jp

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

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

いわぎ営業所 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

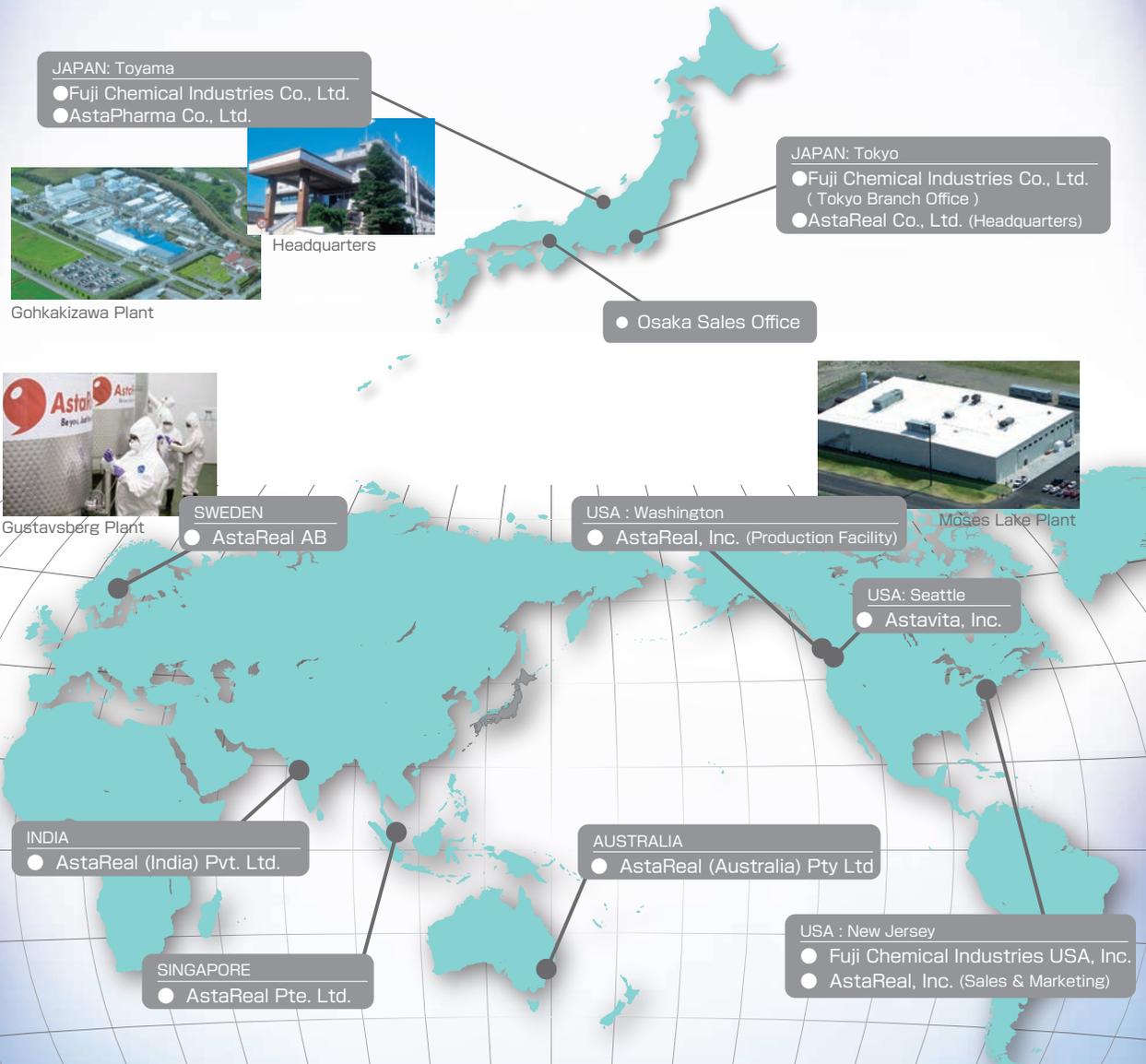


Fuji Chemical Industries



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