

SPACC
先端錯体工学研究会

The Society of Pure and Applied Coordination Chemistry



News Letter

(November, 2013)



SPACC ニュースレター

(2013年11月号)

内容

- ◎ 先端錯体工学研究会シンポジウム in 横浜のご案内
- ◎ 本会会員が主催するシンポジウム、セッション等
SFRRI2014
- ◎ 第20回 SPACC 国際会議の受賞者の声

2013年12月3日、東京工業大学すずかけ台キャンパスにてシンポジウムを開催致します。
参加ご希望の方は松村 (matsumura@bio.titech.ac.jp) まで Eメールにて御所属、御名前、E-mail
アドレスをお知らせくださいますようお願い致します。
ご多用のところ誠に恐縮でございますが、皆様のご参加を心よりお待ちしております

2013年度 先端錯体工学研究会シンポジウム in 横浜 「ナノ磁気材料：最新の話題」

日時：2013年12月3日（火）15:00 - 17:05

場所：東京工業大学 すずかけ台キャンパス大学会館 2F 集会室1

横浜市緑区長津田町4259

東急田園都市線、すずかけ台駅、徒歩7分

15:00- 会長挨拶（山口 素夫・首都大学東京 都市環境学部）

15:05 - 16:05

「バイオ・医療用磁性微粒子デバイスの開発」

北本 仁孝（東京工業大学 大学院総合理工学研究科）

16:05 - 17:05

「タンパク質-ナノ磁性粒子複合体の in vivo 合成と医療への応用」

吉野 知子（東京農工大学 大学院工学研究院）

17:10- 懇親会（すずかけホール3F ラウンジ）

世話人・問合せ先

東京工業大学 大学院生命理工学研究科

松村有里子 (matsumura@bio.titech.ac.jp)

小倉俊一郎 (sogura@bio.titech.ac.jp)

- ◎ 本会会員が主催するシンポジウム、セッション等
詳細は <http://www.sfrri2014.org/> をご覧下さい。



SFRR 2014

7th Biennial Meeting of Society for Free Radical Research International
<http://www.sfrri2014.org/>

Date: March 23rd (Sun.) - 26th (Wed.), 2014

Venue: Kyoto International Conference Center (ICCKyoto)
<http://www.icckyo.or.jp/>

Chairpersons:
Shinya Toyokuni, M.D., Ph.D.
Nagoya University Graduate School of Medicine
Yuji Naito, M.D., Ph.D.
Kyoto Prefectural University of Medicine

Executive Advisors:
Etsuo Niki, Ph.D.
Health Research Institute
National Institute of Advanced Industrial Science & Technology
Toshikazu Yoshikawa, M.D., Ph.D.
Kyoto Prefectural University of Medicine

President of SFRR Japan (Host Society):
Toshihiko Ozawa, Ph.D.
Yokohama College of Pharmacy

Plenary Lectures:
Disentangling the effects of tyrosine nitration on protein structure and function
Prof. **Rafael Radi**, Universidad de la Republica, Uruguay
Using stable free radicals to obtain unique and clinically useful data in vivo in human subjects
Prof. **Harold M. Swartz**, Geisel Sch. of Medicine at Dartmouth, USA
NADPH oxidases in neutrophil extracellular traps against infection
Prof. **Arturo Zychlinsky**, Max Planck Inst. for Infection Biology, Germany
Redox regulation in cancer stem cells
Prof. **Hideyuki Sawa**, Koto Univ. Sch. of Medicine, Japan

Important Deadlines
Abstract Submission:
September 30, 2013
Early-bird Registration:
December 3, 2013
Online Registration:
January 31, 2014

KYOTO, JAPAN

SFRR2014 Secretariat:
c/o Ueno Congress Service
Yasuda Bldg. 3F., Kawasemachi-Kojinguchi-sagana Kamigyo-ku, Kyoto 602-0825, Japan
Phone: +81-75-213-7057 Fax: +81-75-213-7058 E-mail: office@sfrri2014.org

◎ 第20回 SPACC 国際会議の受賞者の声

先端錯体工学研究会奨励賞を受賞して

大阪府立大学大学院工学研究科
野元 昭宏

要旨：この度、先端錯体工学研究会奨励賞を頂戴いたしました。大変な栄誉を賜り、恐縮の至りです。先端錯体工学研究会の皆様、委員会の皆様に篤く御礼申し上げますとともに、小川昭弥教授、植畷陸男客員教授、私の研究チームのメンバー、研究室メンバーに深く感謝します。本稿では受賞対象の「金属錯体の高機能化に基づく環境低負荷型反応の開発」の研究概要と、中国の長春理工大学で開催されました SPACC20の様子につきまして、手短かではございますが併せて紹介させていただきます。

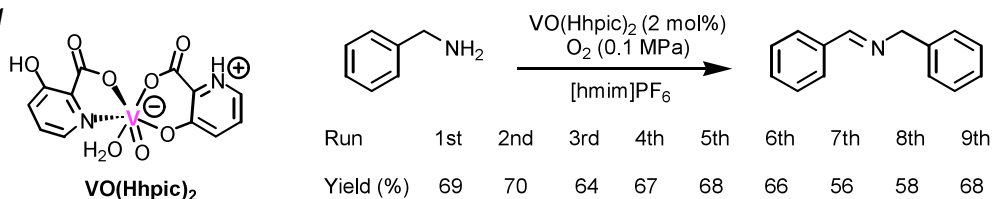
【研究題目】 「金属錯体の高機能化に基づく環境低負荷型反応の開発」

【研究概要】 近年、錯体化学は工業触媒、医療、センサを始め多岐の分野にわたる基盤技術となっており、環境に調和し、かつ社会的ニーズを充たす「真のものづくり」のためには金属錯体の高度利用が重要な課題となっている。そのためには先端的機能性錯体の新規合成が欠くことのできない条件であり、このような観点から、(1) 錯体触媒を用いた環境にやさしい酸化手法の開拓、(2) ヨウ化サマリウム呈色錯体による光駆動型二酸化炭素固定化反応の開発、(3) パラジウム-チオシアン錯体の構造解析に基づく位置及び立体選択的反応機構の解明、について種々の金属錯体の新規合成、および触媒機能の開発を行ってきた。ここでは主に (1) について述べる。

酸化反応は工業化学、医薬・農薬製造における重要な基幹技術であるが、現行の工業的な液相系酸化技術の多くは爆発性や毒性を有する酸化剤の過剰使用や、窒素酸化物の発生が避けられず、次世代の持続的社会的確立の観点から早急な改善が強く求められている。これに対し、バナジウム元素の幅広いレドックス特性に着目し、環境調和型酸化反応触媒として種々の環境低負荷型酸化反応に展開した。

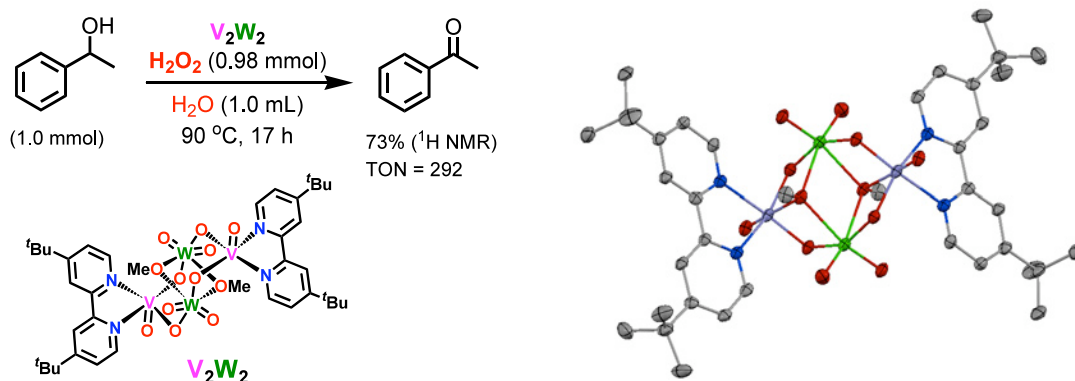
イオン液体中での、1気圧の酸素を酸化剤とするイミン合成では、9回以上のイオン液体-触媒層の再利用が可能であることを明らかにし、リサイクル触媒として高い利用価値があることを見出した (Scheme 1)。

Scheme 1



さらに、酸化力の向上を目指して異種金属からなるオキソメタレート錯体を新規に合成し、単結晶 X 線構造解析を行った。バナジウム-タングステン、バナジウム-モ

リブデンの各触媒錯体ではメタノールによる架橋構造が存在し、この部位を反応点とする酸化反応が期待されたことから、水溶媒中でのアルコールの酸化反応を行った。その結果、水溶媒中、過酸化水素水を酸化剤として高収率で目的化合物が得られ、金属錯体を用いた環境にやさしい酸化反応系の構築に成功した (Scheme 2)。



【長春での SPACC20】 本年度、SPACC20 は 9 月 11－14 日の日程で中国の Changchun University of Science and Technology (CUST : 長春理工大学) にて開催されました。長春市は吉林省にある研究学園都市で、多くの大学が見られ、様々なビルが建築進行中でもあり、街全体の勢いを強く感じました。開場は宿泊場所のすぐ近くにあり、大学内の大きくてきれいな会場において、多岐にわたる分野の最先端の研究に関する発表がなされ、盛んなディスカッションが繰り広げられました。Duan 先生始め、スタッフの方々、また多くの学生さんも手伝って下さっていたようで、会期中、ホスピタリティ溢れる歓待を受けました。私個人は、今回、受賞者でもありましたので、会期中の夕食時には中国流の激しいお祝いを頂戴し、しばし学部生に戻ったような、情熱的で楽しい時間を過ごさせていただきました。エクスカッションも思い出深いものとなり、長春理工大の皆様にはこの場をお借りして、改めて御礼申し上げます。

帰国にあたっては、台風のため北京にて足止めされましたが、山口先生、赤司先生、三方先生の御活躍のお陰をもちまして、無事帰国となりました。台風による空港から帰宅までの交通機関の大幅な遅れも、今回の国際会議を、一層、記憶に留めるものとなりました。

この度の素晴らしい機会を頂いたことに対し、先端錯体工学研究会の皆様には御礼申し上げますとともに、このような報告の機会を頂きました編集委員の皆様には、末筆ながら篤く御礼申し上げます。



SPACC の横断幕も見られました。

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

○ポスター賞受賞

環化重合を利用した主鎖型ポリロタキサンのワンポット合成

北海道大学大学院 総合化学院 総合化学専攻
磯野 拓也

要旨：この度、SPACC20にてポスター賞を賜り、ご協力頂きました多くの方々に感謝申し上げます。私のポスター発表題目は“Synthesis of Main-Chain-Type Polyrotaxane by Cyclopolymerization of Diacetylene”で、環化重合という重合法を用いることによってワンポットで主鎖型ポリロタキサンを与える新規合成経路について報告いたしました。以下に、本研究を簡単に紹介させていただきます。

ポリロタキサンはその動的性質や貫通構造に基づいた興味深い物性を示すため、高機能ゲルや分子導線、DDS 用担体などへの応用が期待されている。しかし、その複雑な構造のため合成は一般に多段階の反応を必要とする。さらに、ポリロタキサンの合成には調製が困難な大環状化合物（輪成分）が必須

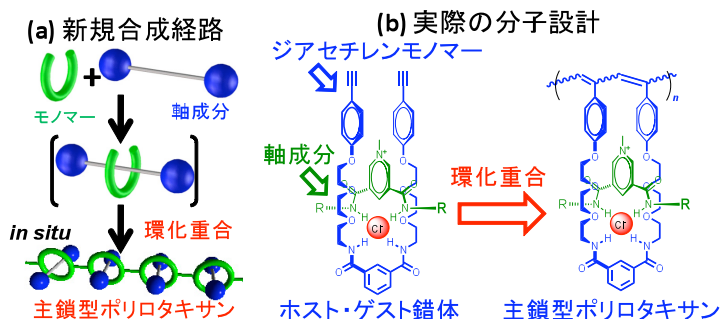


Figure 1. 主鎖型ポリロタキサンのワンポット合成法

となり、その合成をより困難なものとしている。そこで本研究では、ポリマー主鎖と大環状構造を同時に形成する環化重合法を用いることで大環状化合物を必要とせず、ワンポットでポリロタキサンを得ることの出来る新規合成経路の開発を目的とした。二官能性モノマーが軸成分を包接した状態を保ちながら環化重合すると、ポリマー主鎖上の環状ユニットに軸成分が貫通した構造を持つ主鎖型ポリロタキサンを与えると考えた (Figure 1a)。この考えに基づき、塩化物イオンとの水素結合を介して 1:1 のホスト・ゲスト錯体を形成するように分子設計したジアセチレンモノマー（二官能性モノマー）と軸成分を新規に合成し、ロジウム触媒を用いた環化重合を行った (Figure 1b)。重合生成物の構造を各種 NMR 測定等により詳細に解析し、予想通りの主鎖型ポリロタキサンが得られたことを明らかにした。軸成分の置換基 R や重合触媒、重合条件、モノマーに対する軸成分の比などを最適化することで、ポリマー中の全モノマーユニットに対するロタキサン構造の導入割合は最大で 25%に達した。¹⁾ 今後はさらなるロタキサン導入率の向上を目指し、新たなモノマーの分子設計を行う予定である。

Ref. 1: Isono, T.; Satoh, T.; Kakuchi, T. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2011**, *49*, 3184.

連絡先 (e-mail) : isono@poly-bm.eng.hokudai.ac.jp

SPACC-20 優秀ポスター賞を受賞して

工学院大学大学院工学研究科化学応用学専攻
二階堂徹平

工学院大学大学院修士2年の二階堂徹平と申します。今回は、SPACC-20で私の研究を発表させていただき、また優秀ポスター賞にお選びいただきありがとうございます。今回受賞したルテニウム錯体触媒[RuH₂(CO)(PPh₃)₃]を用いた水素移動ラクトン化反応についてこの場を借りて少しご紹介します。

錯体触媒によるジオールの水素移動ラクトン化は長年研究されており、錯体と水素受容体の組み合わせや、キラルな錯体を用いた不斉ラクトン化の検討が行われてきました。その際、水素受容体には不飽和ケトンや不飽和炭化水素を用いた水素付加反応を利用したラクトン化が盛んです。^[1]一方、我々の研究で用いる水素受容体は、アシルメチルカーボネートです。ラクトン化の際の水素化分解反応後に生じるメタノール、二酸化炭素、プロペンのうち2つは気体として反応系から無くなります。^[2]これによりラクトン化反応も不可逆的かつ速やかに進行します。

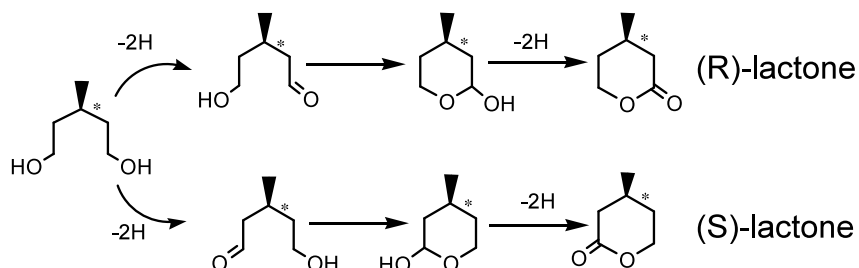


図1 水素移動ラクトン化反応

この触媒系にキラルなキレート配位子を添加することで、そのまま不斉ラクトン化反応に利用することが可能であると考えました。キラルなキレートが配位したジヒドリドルテニウム錯体は、トリフェニルホスフィン錯体からの配位子交換反応では合成・単離の効率が悪いので、単に添加するだけで選択性が生じると非常に有用です。現在はラクトンを立体選択的に得るために反応に用いる配位子の検討を行っています。

SPACC-20は、私にとって初めて参加した国際学会でしたので非常に緊張しました。このたび優秀ポスター賞に選んでいただいたことで、自分の研究に自信がついたような気持ちです。今回のことを励みとして研究をよりいっそう頑張っていきます。

[1] M. Ito, A. Shiibashi, T. Ikariya, *Chem, Commun.*, 47, 2134-2136(2011) and references cited therein. [2] I. Minami, J. Tsuji, *Tetrahedron*, 43, 3903-3915(1987).

連絡先 bm12045@ns.kogakuin.ac.jp

環境負荷の少ない光酸化反応を目指した金属錯体触媒の開発

岡山理科大学大学院 理学研究科 材質理学専攻

森脇 和弘

我々は、非常に高い一重項酸素発生能を有しているフッ素クロリン誘導体を配位子とする亜鉛錯体(Zn(TFPC))の合成に成功し、その錯体が、ベンジルアミン誘導体を対応する *N*-ベンジリデンベンジルアミン誘導体へ効率よく酸化する触媒になることを明らかにした。さらに、水に難溶な Zn(TFPC)に糖鎖を連結して、水溶性の錯体(Zn(TFPC)-Sugar)を合成した。

私は、中国(長春)で開催された SPACC20 (20th International SPACC Symposium, September, 2013.)で発表させていただいた「Synthesis and Properties of Zinc(II) Complexes of Sugar-conjugated Chlorin Derivatives」でポスター賞を頂きました。多くの優れた研究成果が発表された SPACC20 において、私の研究発表が、このような名誉ある賞の一つに選んで頂けたことは、大変ありがたいことと感謝しております。

今回私は、非常に高い一重項酸素発生能を有している、フッ素クロリン誘導体を配位子とする亜鉛錯体(Zn(TFPC))の合成に成功し、その性質と構造について発表しました(Figure 1)。その中で、Zn(TFPC)は、酸素共存下で光照射することで、ベンジルアミン誘導体を対応する *N*-ベンジリデンベンジルアミン誘導体へ酸化する反応の良い触媒になること、さらに、水に難溶な Zn(TFPC)に糖鎖を連結すると水溶性を示すようになることなどの研究成果について報告しました。今後、この錯体を用いて、水系における光と酸素のみを利用した環境負荷の低い酸化反応の開発を目指した研究を行なっていきたいと考えております。

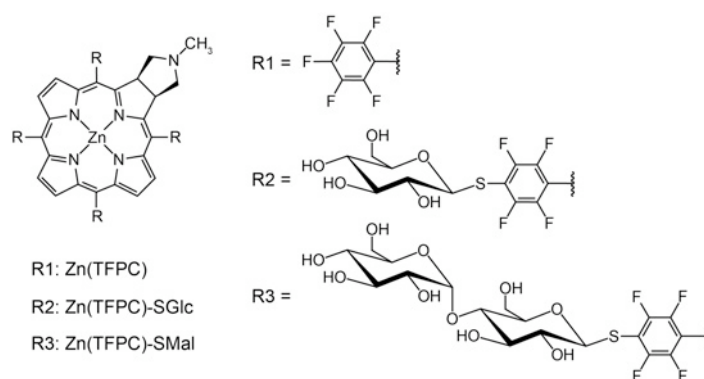


Figure 1. フッ素クロリン誘導体を配位子とする亜鉛錯体

今回発表した研究を実施するにあたり、ご指導いただいた赤司治夫教授（岡山理科大学）、矢野重信教授（奈良先端科学技術大学院大学）、錯体の酸化反応に関する検討を行っていただきました、小川昭弥教授（大阪府立大学）、野元昭宏講師（大阪府立大学）に感謝致します。

連絡先 (e-mail): s12rd05mk@std.ous.ac.jp