

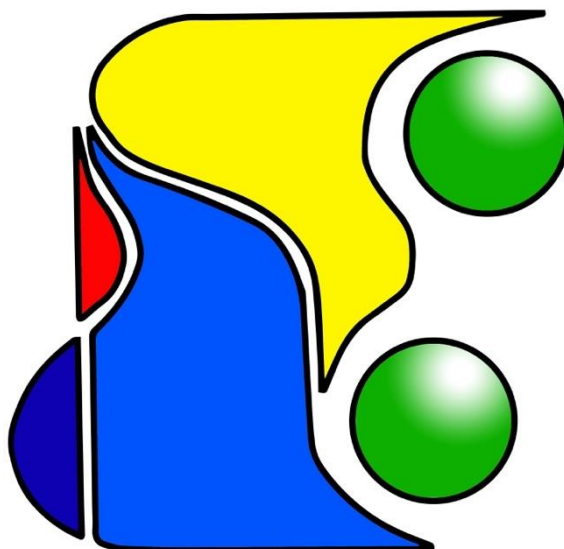
SPACC
先端錯体工学研究会

The Society of Pure and Applied Coordination Chemistry



SPACC News Letter

(February, 2025)



SPACC ニュースレター (SPACC News Letter)
(2025 年2月号)

目次

1. 研究紹介

「対称ジエステルの実用的な選択的モノ加水分解反応」

室蘭工業大学 大学院工学研究科

庭山 聡美

2. SPACC30 のご案内・発表募集

3. SPACC ミニシンポジウムのご案内

4. SPACC 一般会員及び学生会員ご入会のお願い

5. 今後の行事予定及び事務局からのお知らせ

★賛助会員からのお知らせ

Contents of this issue (February 2025)

1. Featured Research

“Highly Efficient and Practical Selective Monohydrolysis of Symmetric Diesters” by Prof. Satomi Niwayama at Graduate School of Engineering, Muroran Institute of Technology

2. Invitation to SPACC30/Call for papers

3. Invitation to the SPACC Mini-Symposium

4. Invitation to join SPACC – General and Student Members–

5. Upcoming Event Information

★ Recommendations from Supporting Companies

対称ジエステルの実用的な選択的モノ加水分解反応

室蘭工業大学 大学院工学研究科

庭山 聡美

e-mail: niwayama@muroran-it.ac.jp

ハーフエステルは対称ジエステルにおける二つの等価な置換基のうち片方のみを選択的に加水分解することによって得られる構造をした化合物群で、例えば天然物、薬物合成のための原料や、種々のポリマー合成のためのモノマーとしてよく利用されている。そのような選択的モノ加水分解は酵素に頼るのが一般的であったが、対称ジエステルの酵素によるモノ加水分解法はそのメカニズムがまだ解明されていないため、結果の予測が難しく、結局はランダムにスクリーンしなければいけないことが多い。古典的なモノけん化反応では、原料のジエステルと両方のエステル基が加水分解されたジカルボン酸とハーフエステルが複雑な混合物として得られてくる事が多い。

筆者は水を主溶媒とする反応を用いることによって、様々な対称ジエステルが高収率で選択的にモノ加水分解することを見いだした (図 1) [1]。本反応は原料の対称ジエステルを、必要な場合は少量の共溶媒に溶かした後に、10 倍量程度の水を入れ、氷水浴中で水酸化ナトリウム水溶液や水酸化カリウム水溶液を氷水浴中で加えるだけという非常に簡単な反応であるが、種々の対称ジエステルから高収率で対応するハーフエステルを得ている。表 1 にいくつかの代表的な例を示す。

図 1 対称ジエステルの選択的モノ加水分解

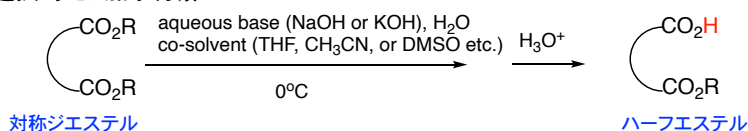


表 1 対称ジエステルの選択的モノ加水分解の代表例

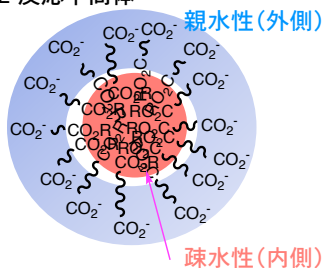
entry	ジエステル	ハーフエステル	収率 (%) ^a	entry	ジエステル	ハーフエステル	収率 (%) ^a
1			80%	6			>99%
2			79%	7			96%
3			95%	8			>99%
4			>99%	9			>99%
5			>99%				

^a 単離収率

反応溶液がクリーンであるため、反応が定量的とまで行かない場合でも TLC によればその反応混合物の中には原料、ハーフエステル、ジカルボン酸の他には何も見ら

れないため、単離精製が簡単である。本反応は米国化学会発行の *Chemical and Engineering News* の「モノ選択的反応」の特集号にカバーストーリーとして掲載されたが、女性である筆者が“he”と呼ばれているのは残念である[2]。

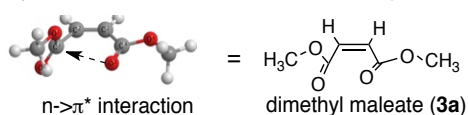
図2 反応中間体



この対称ジエステルのモノ加水分解反応の高選択性のメカニズムについて我々は図2のように、水中において、いったん一つのエステル基が加水分解してモノカルボキシレートとなるとこの置換基は親水性であるが、残ったエステルの基は疎水性基であるため疎水性部分同士が凝集してアグリゲートを形成し、更なる加水分解が防がれると考え、動的な光散乱実験により反応中間体が表面に負の電荷を帯びたアグリゲートを形成することを見出した[3]。さらにこのアグリゲートに到達する前には、表1において特に二つのエステルの基が近傍にあるものについて選択性が高いことから、反応開始前の原料の対称ジエステルにおいて、一方のカルボニル基から他方のカルボニル基に電子密度を供与する $n \rightarrow \pi^*$ 相互作用という非共有結合性の相互作用により、二つの等価なカルボニル基が区別されるという量子化学計算結果を報告した(図3)[4]。この $n \rightarrow \pi^*$ 相互作用は近年特にペプチドやタンパク質の安定化に寄与す

ると提唱されているが、我々の量子化学計算の結果はこの相互作用が小さな有機分子の反応選択性をも説明する事を示した最初の例である。

図3 等価なカルボニル基間の $n \rightarrow \pi^*$ 相互作用



このメカニズムをさらに支持するデータとして、我々は共溶媒が無い条件か高極性水溶性非プロトン性共溶媒は選択性を向上させるが、プロトン性共溶媒は中間体アグリゲートを崩すため選択性を低下させる事を見出した[5]。この溶媒効果は種々の対称ジエステルのモノ加水分解の選択性向上に役立っている。

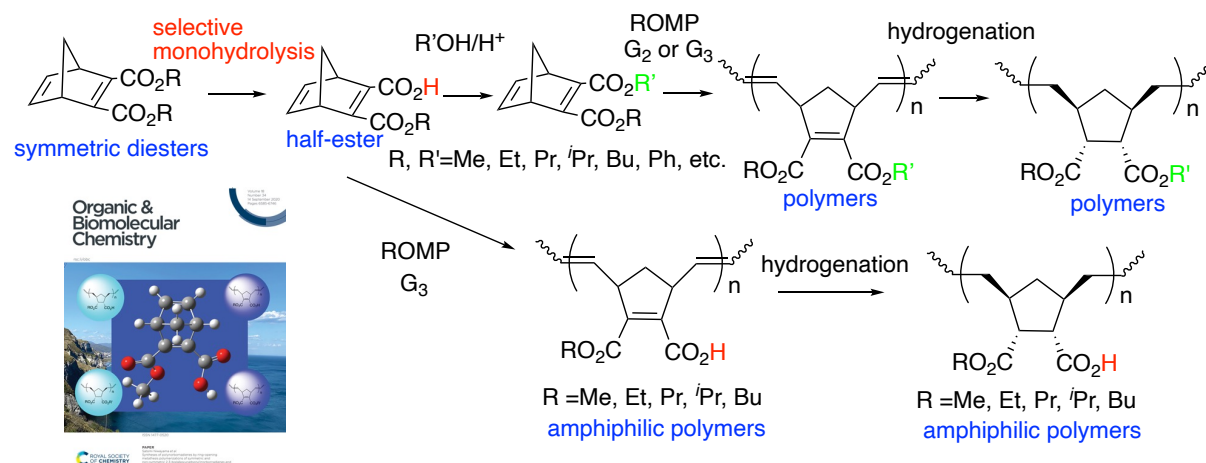
また本反応は酵素反応とは異なりメカニズムが提唱されているため、それをもとに原料の対称ジエステルの構造の違いにより反応条件をチューニングして、本来はモノ加水分解が困難な対称ジエステルも含め、多種類の対称ジエステルのモノ加水分解の選択性を高めることが可能である。実際我々は反応条件のチューニングにより、汎用性が高いがモノ加水分解反応が特に困難であったかさ高い対称ジエステル[6-7] やマロン酸ジエステル[8-9]、シュウ酸ジエステル[10]などのモノ加水分解の選択性の劇的な向上にも成功している。これらのハーフエステルは市販では入手困難であるが、本反応によれば純度が100%に近いハーフエステルの mol スケールでの大量合成も数時間で可能である。

また本反応は酵素反応とは異なりメカニズムが提唱されているため、それをもとに原料の対称ジエステルの構造の違いにより反応条件をチューニングして、本来はモノ加水分解が困難な対称ジエステルも含め、多種類の対称ジエステルのモノ加水分解の選択性を高めることが可能である。実際我々は反応条件のチューニングにより、汎用性が高いがモノ加水分解反応が特に困難であったかさ高い対称ジエステル[6-7] やマロン酸ジエステル[8-9]、シュウ酸ジエステル[10]などのモノ加水分解の選択性の劇的な向上にも成功している。これらのハーフエステルは市販では入手困難であるが、本反応によれば純度が100%に近いハーフエステルの mol スケールでの大量合成も数時間で可能である。

我々はこの反応生成物のハーフエステルから、構造が高度に制御された高分子のライブラリーを構築した(図4)[11-12]。構造が少しずつ異なった高分子ライブラリー

は企業等での応用に重要であるが、報告例は限られている。しかし本反応は容易に多種の誘導体が合成できるという点でそのような高分子ライブラリー構築のためには強力なツールとなる。疎水性基と親水性基を共に持つハーフエステルをモノマーとしているため、本来は合成の困難な両親媒性高分子も本反応により効率的に合成できる。

図4 ハーフエステルを利用した高分子合成



酵素を用いない水中での対称化合物の非対称化反応は、2000 年以降に報告例が出てきたばかりの比較的新しい研究分野であるが、この意味で本反応はこの分野のパイオニア的反応である [13]。本反応は高価な試薬や毒性の高い試薬を要することなく、環境に優しいグリーンケミストリーとして、産官学会を問わずすでに世界中で広く利用されているが、今後も広く利用していただければ幸いである。

<謝辞>

本研究に参加していただいた米国オクラホマ州立大学、テキサステック大学、室蘭工業大学の学生、研究員の方々に感謝します。

<参考文献>

- [1] S. Niwayama, *J. Org. Chem.* **65**, 5834 (2000)
- [2] *Chemical and Engineering News*, pp92-94 (January 22, 2001)
- [3] S. Niwayama, Y. Hiraga, *ACS Omega* **8**, 33819 (2023)
- [4] H. Cho, B. R. Alexander, S. Niwayama, *Curr. Org. Chem.* **16**, 1151(2012)
- [5] S. Niwayama, H. Wang, Y. Hiraga, J. C. Clayton, *Tetrahedron Lett.* **48**, 8508(2007)
- [6] J. Shi, S. Niwayama, *Tetrahedron Lett.* **59**, 799(2018)
- [7] J. Shi, T. Zhao, S. Niwayama, *Tetrahedron* **74**, 6815(2018)
- [8] S. Niwayama, H. Cho, C. Lin, *Tetrahedron Lett.* **49**, 4434(2008)
- [9] S. Niwayama, H. Cho, *Chem. Pharm. Bull.* **57**, 508(2009)
- [10] T. Barsukova, T. Sato, H. Takumi, S. Niwayama, *RSC Adv.* **12**, 25669(2022)
- [11] J. Shi, Y. Hayashishita, T. Takata, Y. Nishihara, S. Niwayama, *Org. Biomol. Chem.* **18**, 6634(2020)
- [12] X. Lin, J. Shi, S. Niwayama, *RSC Adv.* **13**, 3494(2023)
- [13] S. Niwayama, *Symmetry*, **13**, 720(2021)

The 30th International SPACC Symposium

June 5th–7th, 2025

National University of Singapore



Invitation to SPACC30/Call for papers

The 30th International Symposium of the Society for Pure and Applied Coordination Chemistry (SPACC30) will be held at the National University of Singapore from 5 to 7 June 2025. The International SPACC Symposium is held annually with the aim of promoting young researchers, including students, who can be active internationally, and pioneering new research fields beyond established fields together with leading scientists. The 30th anniversary symposium will be more meaningful than ever with a plenary lecture by Prof. Domen. In addition to this special lecture, the symposium will also feature keynote speeches, invited lectures, and oral presentations. The symposium tours starting from Tokyo and Osaka, and publication of a special issue on the symposium in the “Functional Materials Letters” are organized. The Organizing Committee and the International Advisory Board look forward to your participation.



Plenary Lecture Prof. **Kazunari Domen** has devoted his research career in catalysis to the development of water splitting. In photocatalysis, layered oxide photocatalysts and oxynitride and oxysulfide photocatalysts with visible-light response have been developed. Prof. Domen has been named a 2024 Clarivate Citation Laureate in Chemistry. As is well known, Clarivate Analytics has been presenting top candidates for the Nobel Prize every year since 2002 based on analysis of citation data from academic publications.

Important Dates

REGISTRATION: **April 30**

ABSTRACT SUBMISSION: **April 30**

Please visit <https://sites.google.com/view/spacc-30th/home> for detail information, registration, and abstract submission. If you have any inquiries, feel free to contact us at jimukyoku@spacc.gr.jp



FUNCTIONAL MATERIALS LETTERS
Volume 17 · Number 8 · November 2024

Editor-in-Chief
Li Lu

Associate Editors
Andreas Rüdiger
Rüdiger-A. Eichel
Hiroki Nagai



CALL FOR PAPERS
Submission deadline: July 2025

Special Issue

Editors:
Dr. Hiroki Nagai
Dr. Mitsunobu Sato

World Scientific

This special issue of Functional Materials Letters focuses on the latest and most promising advances in functional materials derived from coordination compounds under the theme “**Functional Materials Utilizing Coordination Compounds for a Sustainable Society.**”

We cordially invite your active participation and discussion in this symposium as well as your submissions to this special issue.

<https://www.editorialmanager.com/fml/Default.aspx?pg=login.asp&username=>

Please note, however, that participation in this symposium and paper submission to this special issue will be subject to a review process.

This issue highlights cutting-edge research on advanced composite systems and other valuable materials based on coordination compounds.

Topics include bio-systems, bioactive metal complexes, metalloproteins, sensors, photoenergy conversion systems, and optically active materials utilizing functional complexes, along with polymers and ceramics.

The issue aims to showcase how coordination compounds can drive the development of next-generation materials essential for a sustainable future. The 30th International Symposium (SPACC30) organized by the Society of Pure and Applied Coordination Chemistry will be held in National University of Singapore on Jun 5-7, 2025 (<https://sites.google.com/view/spacc-30th/home>).

Homepage: <https://viewstripo.email/9f74e342-fcad-40a8-ac87-1d80351cecd11739145002953>

先端錯体工学研究会

ミニシンポジウム



日付 2025年3月17日(月)

時間 14:00~16:30

場所 工学院大学新宿校舎A-0762

〒163-8677 東京都新宿区西新宿1-24-2

<https://www.kogakuin.ac.jp/campus/shinjuku.html>



-
- 14:00-14:10 開会/シンポジウム趣旨説明
14:10-14:50 岐阜大学工学部 萬関 一広
「ワイドバンドギャップ金属酸化物・窒化物ナノ材料の低温合成と応用」
14:50-15:30 工学院大学先進工学部 山口 智広
「ミスト化学気相成長法による酸化物半導体・窒化物半導体の薄膜製作」
15:40-16:20 星和電機株式会社 呉 向容
「分子プレカーサー膜への光照射によるCu₂O薄膜形成: 半導体・抗ウイルス機能」
16:20-16:30 閉会
-

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。SPACC は、来る3月1日(土)をもちまして、新年度へと切り替わります。会員の皆様方には、会員係より年会費納入書類が郵送にてお手元に届きますので、そちらに従いまして年会費納入手続きのほど、何卒宜しくお願い申し上げます。学生の皆様につきましては、2025年4月頃にご案内いたします。

[年会費]

・個人正会員

賛助会員: 50,000 円, 正会員 : 3,000 円

・学生会員 (1口) 1,000 円

(1研究室で1口につき20名まで)

・法人会員 (1口)

維持会員: 10万円

一般会員: 2万円

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. 今後の行事予定及び事務局からのお知らせ

主催

The 30th International SPACC Symposium (SPACC30)

場所: Singapore (National University of Singapore) 会期: 2025年6月5日~7日

要旨投稿〆切: 2025年4月30日

担当: 佐藤光史、永井裕己 (工学院大学)、Li Lu (National University of Singapore)

HP: <https://sites.google.com/view/spacc-30th/home>

主催

2025 SPACC 年会

場所: 琉球大学

会期: 2025年11月上旬 予定

要旨投稿〆切: 2025年9月下旬 予定

担当: 福本 晃造 (琉球大学)

詳細は、追ってご連絡致します

主催

SPACC ミニシンポジウム

場所: 工学院大学 新宿校舎 A-0762

会期: 2025年3月17日(月)

14:00~16:30

担当: 永井裕己 (工学院大学)

詳細は、本号をご覧ください。

共催

Pacifichem 2025 シンポジウム

" New Approaches to Large Molecular Architectures "

会期: 2025年12月17日(水)

会場: ハワイ, Hilton Hawaiian Village

アブストラクト提出締切: 2025年4月2日(水)

シンポジウム世話人: Hiroyuki Nakamura; Vladimir Gevorgyan; Andrei Yudin

編集後記

本号では室蘭工業大学の庭山先生に研究紹介を頂きました。ミセルのようなアグリゲートを巧みに設計してジエステルを選択的な加水分解を達成されております。さも簡単に行っているようにご紹介されておられますが、シンプルで難しい反応を非常にクリーンに制御されており、また多方面に応用展開がなされております。ご紹介ありがとうございます。また、SPACC30の詳細が公開されました。Plenary Lectureには水の分解の第一人者の堂免先生にお引き受けいただきました。今からとても楽しみです。(桑村)

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

高速液体クロマトグラフ質量分析計

Liquid Chromatograph Mass Spectrometer

LCMS-8060NX



Enhanced performance

Sensitivity and Robustness

- 世界最高クラスの感度と測定速度
- ダウンタイムを最小化する高い頑健性
- ワークフロー全体を効率化する操作性



高速液体クロマトグラフ質量分析計

Liquid Chromatograph Mass Spectrometer

LCMS-2050



SIMPLY EFFORTLESS

LCMS-2050は、装置サイズの大幅な小型化と、分析の高速化・高感度化の両立を実現したシングル四重極質量分析計です。極限まで小さくなったボディの中には、島津の技術が凝縮されています。LC検出器としての使いやすさとMSの優れた能力を掛けあわせて、完璧なユーザビリティを追求した質量分析計、それがLCMS-2050です。



LCMS-2050の特長や動画をWebでご紹介



Analytical Intelligenceは、島津製作所が提案する分析機器の新しい概念です。システムやソフトウェアが、熟練技術者と同じように操作を行い、状態・結果の良し悪しを自動で判断し、ユーザーへのフィードバックやトラブルの解決を行います。また、分析機器に対する知識や経験の差を補完し、データの信頼性を確保します。

Analytical Intelligence logoは、株式会社島津製作所の商標です。