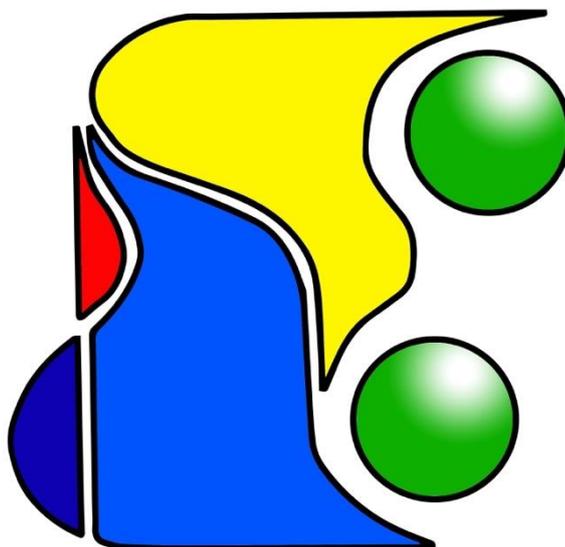


SPACC
先端錯体工学研究会

The Society of Pure and Applied Coordination Chemistry

News Letter (August, 2021)



SPACC ニュースレター
(2021年8月号)

目次

1. 研究紹介

「貴金属-硫黄クラスターの合理的合成と反応開発」

秋田大学 教育文化学部 清野 秀岳

2. SPACC 一般会員および学生会員ご入会のお願い

3. 今後の行事予定および事務局からのお知らせ

★賛助会員からのお知らせ

貴金属-硫黄クラスターの合理的合成と反応開発

秋田大学 教育文化学部

清野 秀岳

e-mail: seino@gipc.akita-u.ac.jp

複数の金属原子が硫黄配位子によって架橋されたクラスター構造は、金属酵素の活性中心に広く見られる。[4Fe-4S]クラスターは典型的な生物的クラスター構造の一つであり、鉄と硫黄4原子ずつが立方体の頂点を交互に占有したキューバン型と呼ばれる骨格を成している。このクラスターは酸化還元中心として電子伝達系やラジカルSAM酵素中に存在し、後者においてはC-H結合開裂のためのラジカル生成を制御している。CO脱水素酵素や窒素固定酵素に特有のさらに多核のクラスターは、キューバン型骨格を土台として異種金属を取り込みながら形成されており、それぞれCO₂やN₂の還元における基質結合部位となる。図1に示したこれらのクラスターは、不活性結合の変換を生体内の温和な条件下において推進する鍵化合物であり、人工的な触媒系での利用も一部検討されている。一方で、生物が利用する遷移金属のほとんどは第一系列のものであり、仮に貴金属元素を用いて対応するクラスターを合成できれば、より高活性な触媒が実現できるかもしれない。筆者はこのような構想に基づいて、東京大学生産技術研究所の故溝部裕司教授の研究室に在籍時(1997-2010)から、貴金属-硫黄クラスターの合成法と触媒反応の開発を継続して行ってきた。¹

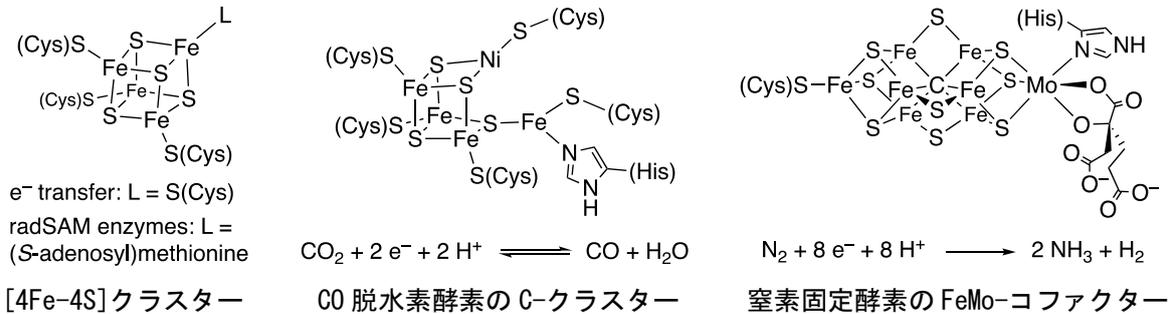


図1. 金属酵素の活性部位に存在する金属-硫黄クラスター

遷移金属化合物と硫黄試薬との反応による金属-硫黄クラスターの合成では、金属硫化物固体の形成を防ぎクラスターの核数を制御するために、補助配位子の役割は重要である。好適な前駆体として半サンドイッチ型錯体はよく利用され、例えば[4Fe-4S]クラスターのルテニウム同族体は図2に示す経路で効率的に合成できる。² このキューバン型クラスターはRu(II)₄の酸化状態を有するが、Ru(III)₄までの4段階の酸化還元波がサイクリックボルタモグラムで観測される。なお、同じルテニウム前駆体に異なるスルフィド源(Na₂SまたはS(SiMe₃)₂)を作用させるとRu₃S₂クラスターが生成することが、他の研究グループにより見いだされている。³

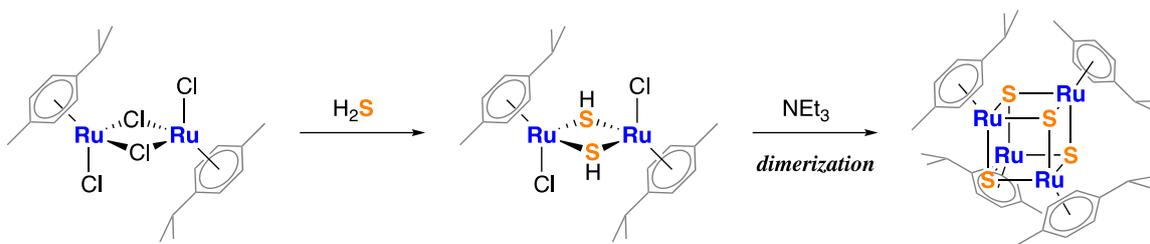


図2. キュバン型 Ru₄S₄ クラスターの合成

図2の経路でキュバン骨格構築の土台となった Ru₂S₂ テンプレートやその類縁錯体は、異種金属を含むクラスターの合成においてもきわめて有用である。図3に示すように、硫黄またはセレン架橋の9族二核錯体を Mo₂S₂ ユニットと交差縮合することによって、混合金属-混合カルコゲニドクラスターを合成した。⁴ これらのキュバン型クラスターを触媒として有機ヒドラジンの還元 ((1)式) を行うと、M=Ir, E=Se のときに収率が最高となった。

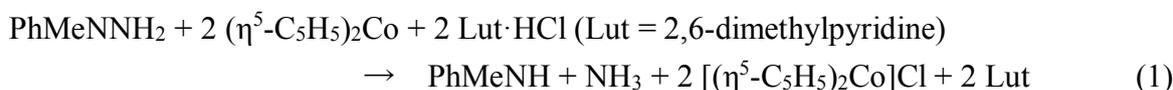


図3. 混合金属-混合カルコゲニドキュバン型クラスターの合理的合成

キュバン型骨格から金属が1つ欠けた不完全キュバン型クラスターもまた良好な合成前駆体であり、Mo₃S₄ または W₃S₄ クラスターへの異種金属の取り込みは岡山理科大学の柴原先生のグループによる研究をはじめ豊富な例がある。⁵ 筆者らは貴金属のイリジウムからなる不完全キュバン型クラスターを開発し、⁶ そこに様々な金属を導入する研究を行ってきた。その中から数例を図4に示している。取り込まれたパラジウムが形式2価のクラスターでは、この金属頂点が平面四配位を好むためキュバン骨格が開いた構造となっており、CO 脱水素酵素の活性部位と幾何学的に類似している。⁷

図4のクラスターにおいてイリジウムは形式3価で配位飽和であるため、異種金属核に向かって電子密度を押し出す効果がある。反応条件によってはキュバン型クラスター中の鉄は高原子価の Fe(IV)になるが、イリジウムとの結合的相互作用が単結晶 X線構造解析において認められ、安定化に寄与していると考えられる。⁸ ルテニウムをキュバン型骨格に導入した後に配位子交換を行うことによって、Ru(II)上に分子状窒素が安定に結合したクラスターを得ることができた。⁹ 配位窒素の伸縮振動が Ru(II)錯体としてはきわめて低い 2019 cm⁻¹ にシフトしていることは、クラスター骨格からルテニウムへの大きな電子供与があることを反映している。なお、金属-硫黄クラス

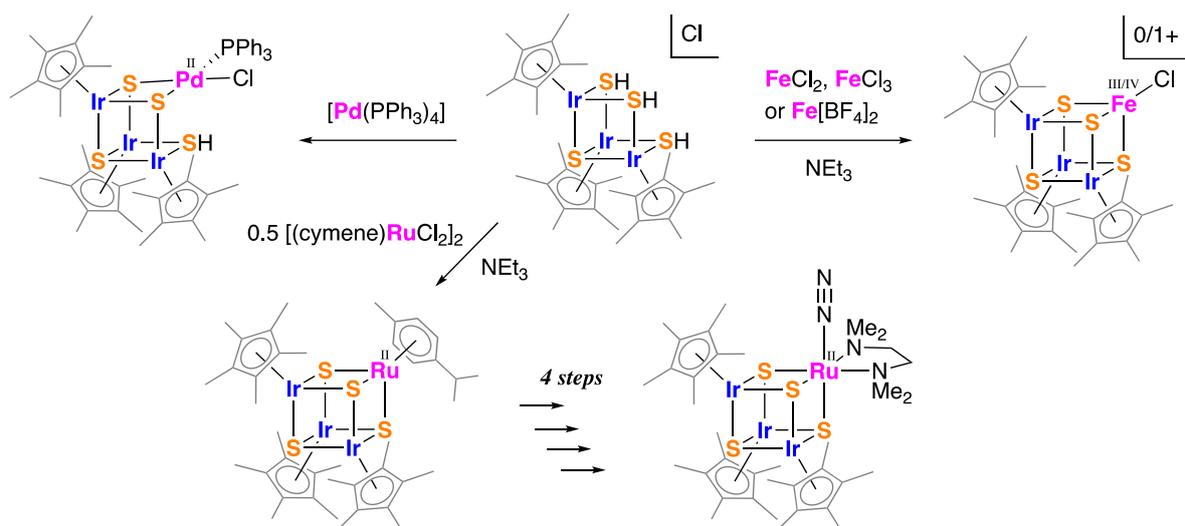


図4. 不完全キューバン型 Ir_3S_4 クラスタから混合金属骨格

ターに分子状窒素が配位したものの単離はこれが最初の例であり、未だに限られている。¹⁰ この窒素配位クラスターやその類縁体を用いて窒素分子を変換することはできていなが、そこから誘導された RuIr_3S_4 クラスタはヒドラジンの還元において高活性な触媒 ($\text{TOF} > 90 \text{ h}^{-1}$) となる ((2)式)。¹¹



以上のように、小型の金属-硫黄錯体を合成テンプレートとして用い、クラスター骨格を計画的に拡張することによって、多様な混合金属クラスターを合理的に合成できた。これらのクラスターを用いた今後の研究では、金属酵素の機能に倣った触媒反応の開発や、クラスターの集積化による高次構造の構築に取り組みたいと考えている。

【参考文献】

- 1) H. Seino, M. Hidai, *Chem. Sci.* **2011**, 2, 847–857.
- 2) H. Seino, Y. Mizobe, M. Hidai, *New J. Chem.* **2000**, 24, 907–911.
- 3) J.R. Lockemeyer, T.B. Rauchfuss, A.L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 5733–5738.
- 4) H. Seino, T. Masumori, M. Hidai, Y. Mizobe, *Organometallics* **2003**, 22, 3424–3431.
- 5) T. Shibahara, *Coord. Chem. Rev.* **1993**, 123, 73–147; M. Hidai, S. Kuwata, Y. Mizobe, *Acc. Chem. Res.* **2000**, 33, 46–52; R. Hernández-Molina, M.N. Sokolov, A.G. Sykes, *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 223–230.
- 6) F. Takagi, H. Seino, Y. Mizobe, M. Hidai, *Organometallics* **2002**, 21, 694–699.
- 7) A. Shinozaki, H. Seino, Y. Mizobe, M. Hidai, *Organometallics* **2003**, 22, 4636–4638.
- 8) H. Seino, H. Mori, A. Shinozaki, Y. Mizobe, *J. Organomet. Chem.* **2010**, 695, 1878–1882.
- 9) H. Mori, H. Seino, M. Hidai, Y. Mizobe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 5431–5434.
- 10) Y. Ohki, K. Uchida, M. Tada, R. E. Cramer, T. Ogura, T. Ohta, *Nat. Commun.* **2018**, 9, 3200.
- 11) H. Seino, K. Hirata, Y. Arai, R. Jojo, M. Okazaki, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2020**, 1483–1489.

2. 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。学生様につきましてもご入会を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。SPACC が主催する国際会議において、ポスター賞の審査には、必ず学生会員登録が必要です。

[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

3. 今後の行事予定及び事務局からのお知らせ

主催

The 27th International SPACC
Symposium (SPACC27)

場所: 高知工科大学永国寺キャンパス

会期: 2022 年(時期未定)

(再延期しました)

担当: 小廣和哉 (高知工科大)

伊藤亮孝 (高知工科大)

松本健司 (高知大学)

詳細は、追ってご連絡致します。

主催

The 28th International SPACC
Symposium (SPACC28)

場所: 台湾

会期: 2023 年(時期未定)

(再延期しました)

担当: 天尾 豊 (大阪市立大学)

Kevin C.-W. Wu

(National Taiwan University)

詳細は、追ってご連絡致します

共催

Pacifichem2021 シンポジウム(#127)

" New Directions in Homo/Heterogenous Catalysis of
Hydrogen Production and CO₂ Utilization "

会期: 2021 年 12 月 15 日~20日

会場: ハワイ、Hilton Waikiki Beach

シンポジウム世話人:

Yutaka Amao, Yusuke Yamada, David E Herbert, Shi Zhang Qiao

編集後記

連日、オリンピックで感動しています。努力の成果を出し切る姿もそうですが、最高の舞台でライバルと競い、讃え合う姿が、コロナ禍で希薄にさせられた人の繋がりを取り戻す姿に重なって見えます。研究でも、語らう時間が欲しいですね。(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

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