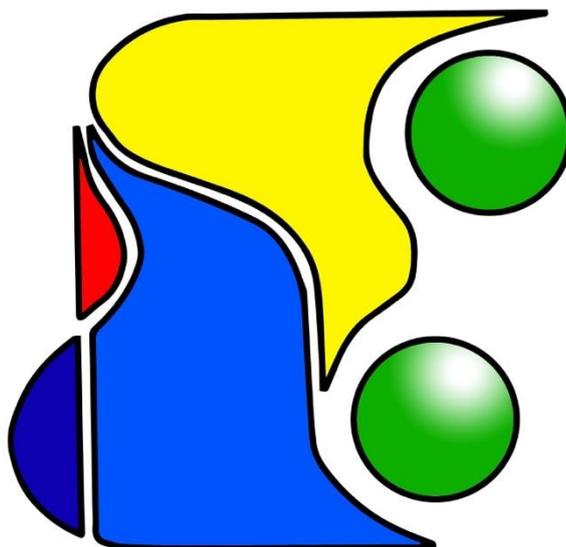


SPACC  
先端錯体工学研究会

The Society of Pure and Applied Coordination Chemistry

# News Letter

## (February, 2021)



SPACC ニュースレター  
(2021年2月号)

目次

1. 研究紹介

「固体電気化学触媒を示す異種金属配位ポリマーの開発」

大阪大学 理学研究科 化学専攻 栗村 直人

2. 各賞受賞者の決定

3. SPACC 年会費納入のお願いと入会のすすめ

4. 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

## 固体電気化学触媒を示す異種金属配位ポリマーの開発

大阪大学 理学研究科 化学専攻  
栗村 直人

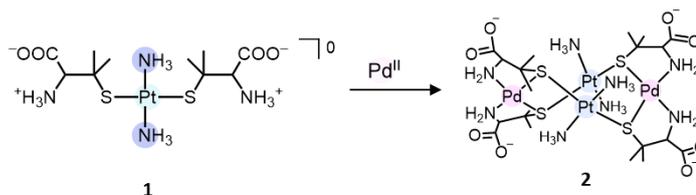
E-mail: kuwamuran12@chem.sci.osaka-u.ac.jp

- 1次元、2次元、3次元のネットワーク構造をもつ異種金属配位ポリマーを合成した
- これらは、水還元 of 電極触媒能を有し、活性が構造の次元性と相関することを見出した

配位ポリマー (Coordination polymer) は、金属イオンと有機配位子が配位結合により連結した多次元ネットワーク構造体のことを言い、1964年に J. C. Bailar によって定義され、以来、多くの研究が発展している<sup>1</sup>。種々の分類方法があるが、ネットワークの次元構造やナノ～サブマイクロ程度の孔やチャンネルの有無で分類されることが多くあり、特に、2または3次元で多孔性のものは、金属有機構造体 (Metal-organic framework; MOF) と呼ばれて広く研究されている。配位ポリマーの構築には、周期表中のほぼすべての金属イオンを用いても良いと思われるが、特に2種類以上の金属イオンを組み合わせた配位ポリマーは、異種金属配位ポリマーと呼ばれて分類される。この場合には、同種金属配位ポリマーでは得られないような構造・性質・反応性が現れることがあり、これは異種金属イオンの幾何構造の違い、異種金属イオン間での電子的・立体的相互作用、異種金属イオンの独立な性質の発現によるものである。しかし、複数種の金属イオンを同じ配位ポリマー内に組み込むことは一概に簡単ではなく、配位ポリマーの主流な合成手法である、ワンポットでの自己集積反応では限界がある。合成後修飾 (Post-synthetic modification) による、2種類目の金属イオンの導入も盛んになされているが、この場合には異なるポリマー構造を得ることは稀であるし、用いられる金属イオンの種類も限定される。私の所属する研究室では、チオラト金属錯体を用いた錯体配位子法を開発してきた<sup>2</sup>。これは、チオラト単核錯体の硫黄のドナー性を利用し、これを配位子として用いて他の金属イオンに配位させることで、硫黄架橋の異種金属多核錯体をつくるものである。さらに最近では、配位子としてアミノ酸の一種であるシステインやペニシラミンを用いて得られる多核金属錯体の構造中に、非配位のカルボキシ基があることに着目し、これを他の金属イオンと配位・連結することで、異種金属配位ポリマーを得る手法を見出している<sup>3</sup>。今回、我々は、ペニシラミンが配位した、白金(II)パラジウム(II) 4核錯体を用いて、他の金属イオンによる連結を試みた結果、1次元、2次元、3次元の異なる異種金属配位ポリマーの構築に成功した。これらの配位ポリマーはパラジウム(II)を中心とした水還元触媒機能を示し、その活性がネットワーク構造の次元性と相関することを見出した。本記事では、これら異種金属配位ポリマーの合成・構造・電極触媒能について紹介する。<sup>4</sup>

D-ペニシラミン(L)をもつ白金(II)単核錯体 (**1**;  $\text{trans-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{L})_2]^{2+}$ ) は、白金(II)に対

して2分子のD-ペニシラミンがトランス位にチオラト配位した錯体配位子である。これを、パラジウム(II)イオンと反応させると、2分子の**1**が2分子のパラジウム(II)イオンに配位し



スキーム1. 1から2の合成

た、白金(II)パラジウム(II)4核錯体(**2**;  $[\text{Pd}_2\text{Pt}_2(\text{NH}_3)_4(\text{L})_4]$ )が得られた(スキーム1)。**2**はディスクリート構造であり、構造中の2つのパラジウム(II)イオンは、2つの異なる**1**のD-ペニシラミンのチオラトとアミノ基によって配位されて、cis- $\text{N}_2\text{S}_2$ 配位の四角形平面構造をもつ。**2**はねじれ構造をもつため、D-ペニシラミンの非配位のカルボキシ基は非平面に(四面体方向に)配向している。

**2**の非配位のカルボキシ基は、新たに別の金属イオンに配位することができ、これにより様々な異種金属配位ポリマーを得た。ニッケル(II)イオンとの反応では、10族金属イオンがすべて含まれる、1次元白金(II)パラジウム(II)ニッ

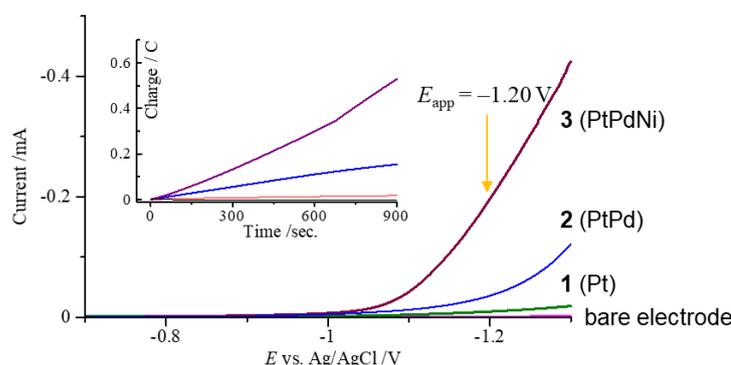


図1. 1, 2, 3のLSV (走査速度10 mV/sec)。インセット: -1.20 V印加電圧による電荷量変化。

ケル(II)配位ポリマー(**3**;  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4(\mathbf{2})]\text{Cl}_2$ )が得られた。ナフィオン溶液に分散させたこの結晶をドロップキャスト法によって電極の表面に塗布して乾燥し、これを作用電極として用い、電解質として0.1 Mの過塩素酸リチウムを、参照電極として銀/塩化銀電極を、対極として白金線を用いた、三電極方式のサイクリックボルタンメトリ(CV)、リニアスイープボルタンメトリ(LSV)およびバルク電解法(BE)によって電気化学触媒能の評価を行った。発生水素ガスの定量はガスクロマトグラフによって行った。**3**のCVでは、オンセット電位 $-0.98\text{ V}$ (vs NHE)において触媒電流を観測した。定電位電解によってその安定度を調査すると、少なくとも数時間は安定に触媒として機能することが分かった。さらに、定電位電解によって生じた気体をガスクロマトグラフィーによって分析したところ、100%のファラデー効率で水素ガスを生じることがわかった。また、錯体**2**および**1**について、同条件で比較すると、**1** (Pt) < **2** (PtPd) < **3** (PtPdNi)の順に、活性が良いことが分かり、3種の金属イオンによる共同効果を初めて見出した(図1)。

連結金属イオンの効果を調べるため、 $\text{Ni}^{\text{II}}$ イオンの代わりに  $\text{Mn}^{\text{II}}$ についても同様の検討を行った。**2**の水溶液に、 $\text{Mn}^{\text{II}}$ イオンを過剰量加えて結晶化を行ったところ、用いる対イオンの種類(塩化物イオン、臭化物イオン)に応じて、異なる結晶が得られた。塩化物イオンを用いた場合には、塩化物イオンが架橋  $\text{Mn}^{\text{II}}$ イオンに配位することで、2次元シート状の異種金属配位ポリマー(**4**;  $[\text{Mn}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_6(\mathbf{2})]\text{Cl}_2$ )が得られた。一方で、臭化物イオンを用いた場合には、3次元異種金属配位ポリマー(**5**;  $[\text{Mn}_2(\text{H}_2\text{O})_6(\mathbf{2})]\text{Br}_4$ )が得られた(図2)。これらの

構造の違いは、用いる金属イオンのイオン半径の違いと水和エンタルピーの違い、対イオンの配位能の違いによるものと考えている。3と同様にして電気化学触媒能の評価を行ったところ、どちらも水素発生を示し、その触媒頻度(TOF)を算出したところ、4は $0.017\text{ s}^{-1}$ 、5は $0.041\text{ s}^{-1}$ となり、ファラデー効率も、4は83%、5は100%であった。すなわちTOFは、3(1次元) $<$ 4(2次元) $<$ 5(3次元)の順となり、次元性が上がるにつれて、TOFが向上することが分かった。このことは、連結する金属イオンの種類のみならず、錯体フレームワークの次元性と連結金属イオンの幾何構造が水の酸化触媒機能を引き出す上で重要であることを示している。

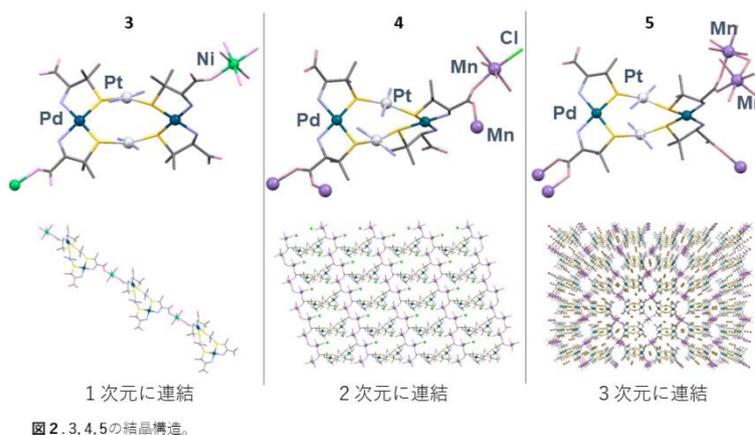


図2. 3, 4, 5の結晶構造。

異種金属配位ポリマーを用いた不均一系電極触媒能の研究は、ここ10年程で急速に発展しており、特にMOFを用いた研究が主流である。これは配位ポリマーの弱点である低伝導性を克服しやすいためであるが、異なる配位幾何構造や次元性などの基礎的な配位化学の情報と触媒能を密接に関連付けた研究はまだまだ少ないように思う。たとえ伝導性が低くても、電極への固着をナフィオンなどの補助剤で適切に行い、伝導性は活性炭などで補い、反応前後の安定性を確認できていれば、アウトプットとして得られる活性値が低くとも、構造と機能の相関は広く研究可能であると考えている。引き続き、新たな異種金属配位ポリマーを開発して、構造と電極触媒能を関連付けて調査していく予定である。

本研究は、大阪大学大学院理学研究科の今野巧教授、吉成信人准教授、小島達弘助教、後期博士課程3年のAnna C. San Estebanさん、卒業生の栗岡秀成さん、明治学院大学の井頭麻子准教授との共同研究によるものである。

- [1] J. C. Bailaer, Jr., *Prep. Inorg. React.* **1964**, 1
- [2] A. Igashira-Kamiyama, T. Konno, *Dalton Trans.*, **2011**, 40, 7249-7263.
- [3] 例えば: N. Oya, M. Yamada, S. Surinwong, N. Kuwamura, T. Konno, *Dalton Trans.*, **2018**, 47, 2497-2500; N. Kuwamura, Y. Kurioka, N. Yoshinari, T. Konno, *Chem. Commun.*, **2018**, 54, 10766-10769; S. Somsri, N. Kuwamura, T. Kojima, N. Yoshinari, T. Konno, *Chem. Sci.*, **2020**, 11, 9246-9253.
- [4] Y. Kurioka, N. Kuwamura, N. Yoshinari, A. Igashira-Kamiyama, T. Konno, *Chem. Lett.*, **2015**, 44, 1330-1332; N. Kuwamura, Y. Kurioka, T. Konno, *Chem. Commun.*, **2017**, 53, 846-849; A. C. San Esteban, N. Kuwamura, T. Kojima, T. Konno, *Inorg. Chem.*, **2020**, 59, 14847-14851.

## 2. 各賞受賞者の決定

2019年度 先端錯体工学研究会賞、先端錯体工学研究会奨励賞

2020年度 先端錯体工学研究会学生研究奨励賞 受賞者の決定のお知らせ

先端錯体工学研究会賞、先端錯体工学研究会奨励賞、先端錯体工学研究会学生研究奨励賞の各賞について、受賞者を決定いたしましたので、ご案内申し上げます。

- 先端錯体工学研究会賞は、錯体関連の基礎および応用研究分野で、学術上または産業上、優秀な研究業績をおさめたものに授与されます。前年度の業績に対する受賞となります。
- 先端錯体工学研究会奨励賞は、錯体関連の基礎および応用研究分野で、学術上または産業上、優れた研究業績をあげ、かつ、将来の発展を期待しうる原則として40歳以下のものに授与されます。前年度の業績に対する受賞となります。
- 先端錯体工学研究会学生研究奨励賞は、錯体関連およびバイオ・エンジニアリング関連の基礎および応用研究分野に関して、学術上優れた研究を行い、将来の発展を期待しうる学生会員に授与されます。

2019年度 先端錯体工学研究会賞 受賞者

大阪府立大学 大学院工学研究科 物質・化学系専攻  
野元 昭宏 氏

2019年度 先端錯体工学研究会奨励賞 受賞者

関西学院大学 理工学部 環境・応用化学科  
浦上 千藍紗 氏

2020年度 先端錯体工学研究会学生研究奨励賞 受賞者

関西学院大学 理工学研究科 環境・応用化学専攻 橋本秀樹研究室  
博士後期課程 3年  
行平 奈央 氏

以上

受賞者の方々の研究紹介は、次号以降のニュースレターにて、掲載させていただきます。

### 3. SPACC 年会費納入のお願いと入会のすすめ

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 (月)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。学生様につきましては、2021 年 4 月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

##### ・法人会員 (1 口)

維持会員: 1 0 万円

一般会員: 2 万円

**期限: 4 月 3 0 日**

振込先: 先端錯体工学研究会

##### ・振込用紙を用いた郵便振込

0 0 1 3 0 - 7 - 7 7 3 5 4 9

##### ・銀行からのお振込

ゆうちょ銀行

(金融機関コード: 9 9 0 0)

〇一九店 (店番: 0 1 9)

当座 0 7 7 3 5 4 9

#### [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>

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>

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

4. 今後の行事予定及び事務局からのお知らせ

主催

**The 27<sup>th</sup> International SPACC  
Symposium (SPACC27)**

場所: 高知工科大学永国寺キャンパス  
会期: 2021 年(時期未定)  
(COVID-19 の影響により延期しました)  
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 28<sup>th</sup> International SPACC  
Symposium (SPACC28)**

場所: 台湾  
会期: 2022 年(時期未定)  
(COVID-19 の影響により延期しました)  
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

**Pacificchem2021 シンポジウム(#127)  
" New Directions in Homo/Heterogenous Catalysis of  
Hydrogen Production and CO<sub>2</sub> Utilization "**

会期: 2021 年 12 月 (来年度に変更となりました)  
会場: ハワイ、Hilton Waikiki Beach  
アブストラクト提出締切(再): 日本時間 2021 年 4 月 12 日(月)  
シンポジウム世話人:  
Yutaka Amao, Yusuke Yamada, David E Herbert, Shi Zhang Qiao

協賛

**日本化学会 第101春季年会 特別企画  
「感染症予防技術の構築を目指した化学的アプローチ」  
「Development of progressive chemical technology against infectious disease」**

日時: 2021 年 3 月 22 日(月)(日本化学会第 101 春季年会) 9 時 30 分~11 時 40 分  
会場: オンライン開催  
担当: 望月千尋((株)バイオアパタイト)、松村有里子(東京医療保健大学)

**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