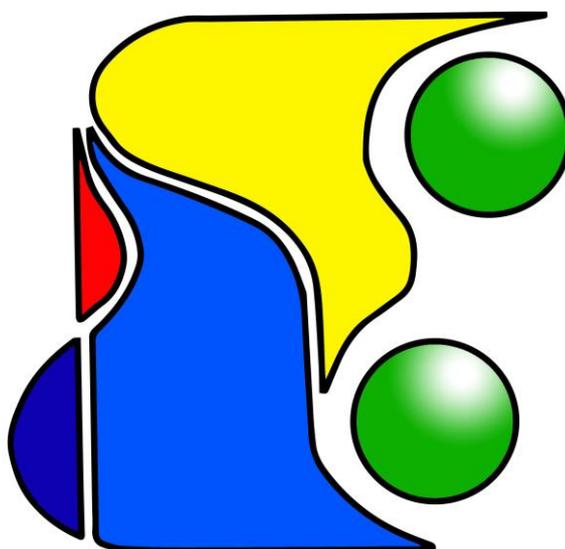


SPACC
先端錯体工学研究会

The Society of Pure and Applied Coordination Chemistry

News Letter (June, 2019)



SPACC ニュースレター
(2019年6月号)

目次

1. 研究紹介

●パドルホイール型ロジウム二核錯体の合成機構の解明および超分子錯体へのボトムアップ化と人工光合成触媒への展開

島根大学大学院 自然科学研究科 片岡 祐介

2. SPACC 年会費納入と学生会員ご入会のお願い

3. 今後の行事予定一覧表および事務局からのお知らせ

★賛助会員からのお知らせ

1. 研究紹介

パドルホイール型ロジウム二核錯体の合成機構の解明および 超分子錯体へのボトムアップ化と人工光合成触媒への展開

島根大学大学院 自然科学研究科 助教

片岡 祐介

E-mail: kataoka@riko.shimane-u.ac.jp

- 酢酸ロジウム二核錯体の合成過程における反応中間体構造は、塩素架橋ロジウム四核構造体である事を単結晶 X 線構造解析から解明した。
- ロジウム二核骨格をジカルボン酸で連結した *Dimer-of-Dimers* 型構造体は、リンカー配位子の構造に起因して特異な吸収特性を示す。
- 酢酸ロジウム二核錯体は、極めて高効率な光水素発生触媒として機能する。

【はじめに】

パドルホイール型ロジウム(II)二核錯体[Rh₂(O₂CR)₄L₂]は、ロジウム二核間にσ²π⁴δ²δ*²π*⁴の軌道相互作用に由来する単結合相当の金属間結合を形成しており、^[1] 様々な有機化学反応における触媒、抗癌剤、化学センサーとして機能することが知られている。また、近年では、その優れた構造対称性と構造安定性から、超分子金属錯体や(多孔性)配位高分子錯体のビルディングブロックとしても応用されている。^[2] 本ニュースレターでは、著者のパドルホイール型ロジウム(II)二核錯体の研究成果から、「酢酸ロジウム二核錯体の合成機構: Twist-box 型ロジウム四核錯体の単離と解析」、「*Dimer-of-Dimers* 型ロジウム四核錯体の開発」、「パドルホイール型ロジウム二核錯体を基盤とした人工光合成システムの開発」について簡易に紹介する。

【酢酸ロジウム二核錯体の合成機構: Twist-box 型ロジウム四核錯体の単離と解析】^[3]

酢酸ロジウム二核錯体は、パドルホイール型ロジウム二核錯体・ロジウム多核錯体を開発する際の前駆体として利用されている。同錯体は、塩化ロジウムを、酢酸/酢酸ナトリウム/エタノールと加熱反応させる事で、ワンポットで容易に合成が可能であるが、如何なる機構を経てロジウム二核骨格を形成しているかは、同錯体が開発されてから 40 年間未解明であった。この背景に対し、著者らは、酢酸ロジウム二核錯体を合成する際に、反応溶液の微小な変化(赤色[塩化ロジウム]→赤褐色→青緑色[酢酸ロジウム二核錯体])が短時間に生じている事に偶然に気づき、同錯体の合成機構において反応中間体錯体が形成されている可能性があると予想した。上記の合成において、エタノールは還元剤として機能すると考え、まずは、酢酸ナトリウムを取り除いた反応溶液の還流を行った所、赤褐色の溶液が得られ、その溶液の分離をカラムクロマトグラフィーによって試みたところ、赤色(塩化ロジウム)と黄褐色のバンドに分取できた。得られた黄褐色粉末の単結晶(結晶化溶媒: MeOH)を作成し、X

線構造解析を実施した結果、2つのロジウム二核骨格が4つの塩素イオンで架橋されたTwist-box型のRh₄Cl₄骨格を有する[Rh₄Cl₄(O₂CCH₃)₄(MeOH)₄]を構築していることが明らかになった。同錯体に対し、密度汎関数(DFT)計算を実施した結果、ロジウム二核骨格には酢酸ロジウムと類似な軌道相互作用($\sigma^2\pi^4\delta^2\delta^*\pi^4$)が形成されている事が確認できた。つまり、本反応中間体錯体を形成した時点で、ロジウム二核間には、単結合が形成されているという事になる。最後に、上記のロジウム四核錯体と酢酸ナトリウムの反応を行なったところ、反応開始後すぐに反応溶液の色が黄褐色から青緑色へと変化し、酢酸ロジウム二核錯体が形成される事が確認できた。以上の結果から、著者らは、酢酸ロジウム二核錯体は、塩素架橋ロジウム四核錯体を反応中間体として経ていることを明らかにすることに成功した(Figure 1を参照)。

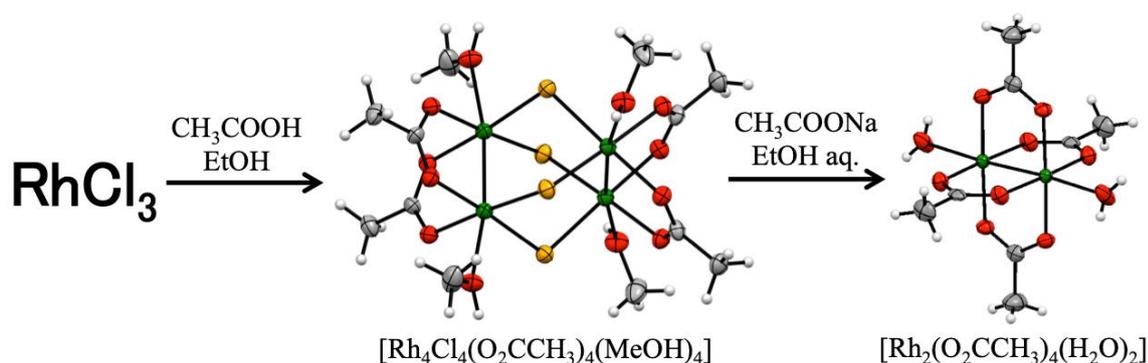


Figure 1. 塩素架橋ロジウム四核錯体を經由した酢酸ロジウム二核錯体の合成機構

【Dimer-of-Dimers型ロジウム四核錯体の開発】^[4]

パドルホイール型ロジウム二核錯体は、エクアトリアル位に配位しているカルボン酸配位子の置換反応を利用する事で、多孔性配位高分子錯体の開発を行うことが可能である。例えば、神奈川大学の森和亮教授は、酢酸ロジウム二核錯体と1,4-ベンゼンジカルボン酸(H₂BDC)を高圧加熱反応させる事により、1次元細孔を有する2次元シート状高分子錯体[Rh₂(BDC)₂]が形成される事を報告している。同錯体は、酢酸ロジウム二核錯体の酢酸配位子の脱離が比較的生じやすい事を利用して、4つの酢酸配位子を全てBDC配位子へと置換している。一方で、著者らは、置換反応が生じ難いピバル酸(Hpiv)が配位したロジウム二核錯体[Rh₂(piv)₄]を前駆体錯体として使用し、それに反応させるH₂BDC配位子の物質量和反応温度・条件を制御する事で、4つあるカルボン酸のうち1箇所のみを選択的に置換したロジウム四核錯体[Rh₄(piv)₆(BDC)] ([1])が開発可能である事を見出した。同様の構造体は、2,3,5,6-テトラフルオロ-1,4-ベンゼンジカルボン酸(H₂F₄BDC)を使用した際にも合成ができ、[Rh₄(piv)₆(F₄BDC)] ([2])を単離する事に成功している。NMR, ESI-TOF-MS, 単結晶X線構造解析の結果から、[1]と[2]は、Figure 2に示すようなDimer-of-Dimers型構造を形成していることが確認できた。さらには、[1]と[2]の2つのロジウム二核骨格の中央に位置するBDCおよびF₄BDC配位子とRh₂(O₂C-)面との二面角には明白な違いが生じており、[1]のC₆H₄基は、ほぼ同一平面状($\varphi = 2.8^\circ$)であったのに対し、[2]のC₆F₄基は、78.3°も傾いた構

造をとっていた。DFT 計算から得られた[1]と[2]の最適化構造は、単結晶 X 線構造解析の結果と良く一致していた。また、ポテンシャルエネルギー局面(PES)解析から、[1]は、C₆H₄ 基の水素と Rh₂(O₂C-)の酸素間に水素結合が形成されている事が確認できた。この結果は、[2]の C₆F₄ 基のフッ素が Rh₂(O₂C-)の酸素に対し静電・立体反発した事により、二面角が大きく傾いた事に矛盾がない結果である。興味深い事に、[1]は Rh₂(O₂C-)と C₆H₄ 基の間に遷移双極子モーメントが形成され、それに伴う特異な紫外光吸収帯が確認された事に対し、[2]は同様の位置に吸収体は形成されなかった。この特異な[1]の紫外光吸収帯は、時間依存密度汎関数の結果から、MLLCT 遷移[$\delta(\text{Rh}_2)/\pi(\text{BDC}) \rightarrow \pi(\text{BDC})$]であると帰属できた。

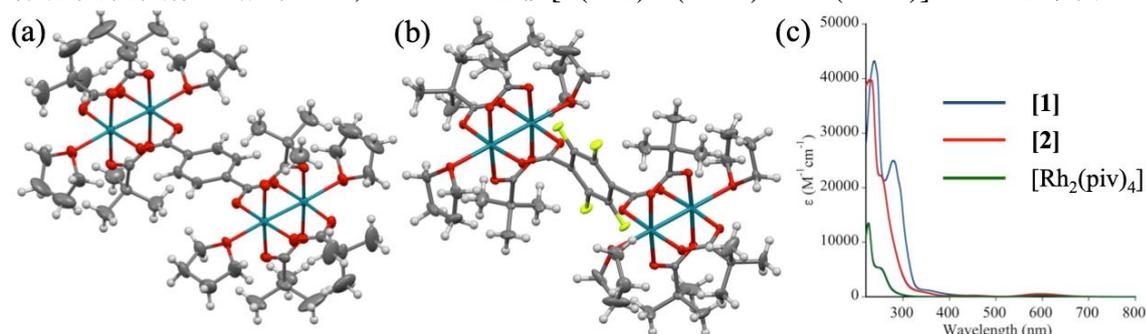


Figure 2. ロジウム四核錯体の構造[(a): [1], (b): [2]]と吸収スペクトル[(c)].

【パドルホイール型ロジウム二核錯体を基盤とした人工光合成システムの開発】^[5]

太陽光と人工光合成システムを用いた水の光分解反応による水素生成反応は、クリーンエネルギー源として期待されている水素を得る為の理想的な手段の 1 つとして強く期待されている。同反応において、カーネギーメロン大学の S. Bernhard 教授は、シクロメタレート型イリジウム錯体[$\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})$] PF_6 (Hppy = 2-phenylpyridine, bpy = 2,2'-bipyridine) を光増感剤、ロジウム単核錯体[$\text{Rh}(\text{dtBubpy})$](PF_6)₃ (dtBubpy = 4,4'-Di-*tert*-butyl-2,2'-bipyridine) を水素発生錯体に使用した人工光合成システムが優れた水素発生を示す事を報告している。しかし、同システムのロジウム単核錯体は、水素発生に伴う価数の変化[Rh(III)→Rh(I)]に起因して、分子構造が容易に崩壊してしまう。この背景に対し、著者らは、上記の人工光合成システムの水素発生触媒に酢酸ロジウム(II)二核錯体を使用する事で安定に水素発生を行う事が可能となる事を明らかにした(Figure 3(a))。トリエチルアミンを犠牲剤として本人工光合成システムに可視光を照射した結果、目視できる水素ガスが溶液から発生することが確認でき、その水素発生は約 12 時間継続した(Figure 3(b))。反応開始 12 時間後の水素発生量の Turnover numbers (TONs)は、3857 に達した。この水素発生効率、同様の光増感剤を用いた既存の最も高効率に水素発生を行う単核ロジウム錯体[$\text{Rh}(\text{dtBubpy})$](PF_6)₃ [2362 TONs]やロジウムコロイド触媒[2119 TONs]よりも優れていた。酢酸ロジウム二核錯体の水素発生機構を調査する為に、酸存在下での電気化学測定と量子化学計算を実施した所、図 3(c)の様に、1 電子還元種[$\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4$]が溶液中のプロトンに酸化的付加される事で、ヒドリド反応中間体[$\text{H-Rh}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4$]が形成され、同中間体が更に 1 電子還元を経

た後に水素発生が起こることが示唆された。つまり、酢酸ロジウム二核錯体は、Heterolytic 経路の 2 電子還元機構により水素を生成している。

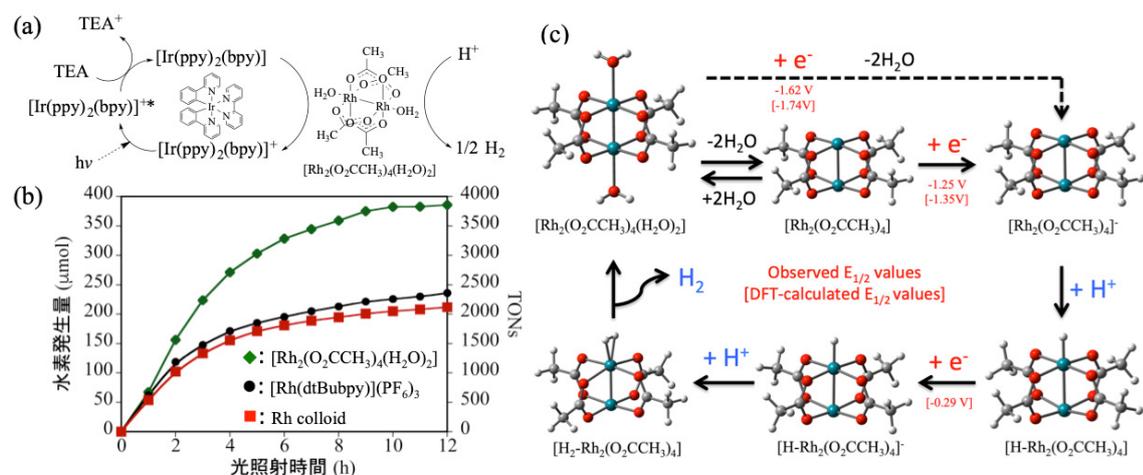


Figure 3. (a) 開発した人工光合成システム, (b) 可視光照射時の水素発生の際時変化, (c) 量子化学計算と電気化学測定から明らかになった水素発生機構

【文献】

- [1] Y. Kataoka, Y. Kitagawa, *et. al. Bull. Chem. Soc. Jpn.* 2010, **83**, 12, 1481.
- [2] Y. Kataoka, *et. al. Chem. Lett.* 2010, **39**, 358.; *Eur. J. Inorg. Chem.* 2016, 803, 92.; *Inorg. Chem. Commun.*, 2016, 803, 92.; *Chem. Sel.*, 2016, **1**, 2571.
- [3] Y. Kataoka, N. Yano, T. Kawamoto, M. Handa, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2015, **34**, 5650.
- [4] Y. Kataoka, K. Arakawa, H. Ueda, N. Yano, T. Kawamoto, M. Handa, *Dalton Trans.*, 2018, **47**, 17233. (*Selected as Back Cover*)
- [5] Y. Kataoka, N. Yano, M. Handa, T. Kawamoto, *Dalton Trans.*, in press.

【謝辞】

本内容は、科研費[新学術領域研究:革新的光物質変換(I⁴LEC)および人工光合成(AnApple), 若手研究]に補助頂き実施した研究成果になります。上記の研究を進めるにあたり、神奈川大学大学院川本達也教授と島根大学大学院半田真教授にご助言を頂きました。また、上記の研究成果は、著者の指導学生、特に矢野なつみ博士(現 島根大学助教)の強力な研究推進力によって成し遂げられた結果であります。

2. SPACC 一般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も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。ご入会いただけますと、SPACCの主催する国際会議、年会にご参加いただけるとともに、学生会員様はポスター賞へご応募いただけます！

[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

3. 今後の行事予定一覧表および事務局からのお知らせ

主催 SPACC 年会 (2019 年)

場所: 岡山理科大学

日時: 2019 年 8 月 9 日 (金)

お問合せ: akashi@ifst.ous.ac.jp

担当: 赤司 治夫 (岡山理科大学)

(別途、メール配信等でお知らせ)

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 26th International SPACC Symposium (SPACC26)

場所: グラスゴー大学(英国)

会期: 2019 年 12 月 12 日(水)~14 日(土)

事前参加登録: 8 月 31 日 (土)まで

発表申し込み: 8 月 31 日 (土)まで

予稿提出締切: 8 月 31 日 (土)まで

参加費払込締切: 9 月 30 日 (月)まで

担当: 橋本 秀樹 (関西学院大学)

お問合せ: hideki-hassy@kwansei.ac.jp

詳細は, 4 月 15 日付で会員の皆様にメール配信しております. また, SPACC の HP (<http://spacc.gr.jp/>) にも, 掲載する予定です.

SPACCミニシンポジウム

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. 本年度開催が決まっている (あるいは開催された) ミニシンポジウムは以下の通りです. **開催にあたり, 研究会からの助成には, 本年度内に, あと数件ご応募いただけます, ご興味のある方は事務局までご連絡ください.**

1. 島根大学

島根大学の半田先生のお世話で, 4 月 13 日 (土) に開催されました.

2. 「高知化学シンポジウム」主催

高知大学の松本先生のお世話で, SPACC が協賛いたします.

お問い合わせ: matsuken@kochi-u.ac.jp

主催

The 27th International SPACC Symposium (SPACC27)

開催時期等は協議中ですが, 2020 年度, 高知大学の松本先生のお世話での開催が決定しております.

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 Milli-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



**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