

アカデミックプログラム [A講演] | 09. 錯体化学・有機金属化学：口頭A講演

2024年3月18日(月) 15:55 ~ 16:35 会 F1234(12号館 [3階] 1234)

**[F1234-1vn] 09. 錯体化学・有機金属化学**

座長：周 泓遙、澤田 知久

## ◆ 日本語

15:55 ~ 16:05

[F1234-1vn-01]

スマネン誘導体から成るかご型錯体の合成と性質

○窪田 信司<sup>1</sup>、焼山 佑美<sup>1,2</sup>、櫻井 英博<sup>1,2</sup> (1. 大阪大学、2. 大阪大学ICS-OTRI)

## ◆ 日本語

16:05 ~ 16:15

[F1234-1vn-02]

ビス(ベンゾイミダゾール)配位亜鉛ジクロリド錯体の結晶内に包摂された*N,N*-ジメチルホルムアミドの他の有機分子への交換反応○石井 萌々<sup>1</sup>、岡崎 雅明<sup>2</sup>、太田 俊<sup>2</sup> (1. 弘前大理工、2. 弘前大院理工)

## ◆ 日本語

16:15 ~ 16:25

[F1234-1vn-03]

芳香環カプセルによるパーフルオロ化合物の選択的内包

○加井 うらら<sup>1</sup>、角田 瑠輝<sup>1</sup>、吉沢 道人<sup>1</sup> (1. 東工大・化生研)

## ◆ 日本語

16:25 ~ 16:35

[F1234-1vn-04]

扁球状芳香環カプセル：単糖類の選択的内包とらせん制御

○岸田 夏月<sup>1</sup>、吉沢 道人<sup>1</sup> (1. 東工大・化生研)

## スマネン誘導体から成るかご型錯体の合成と性質

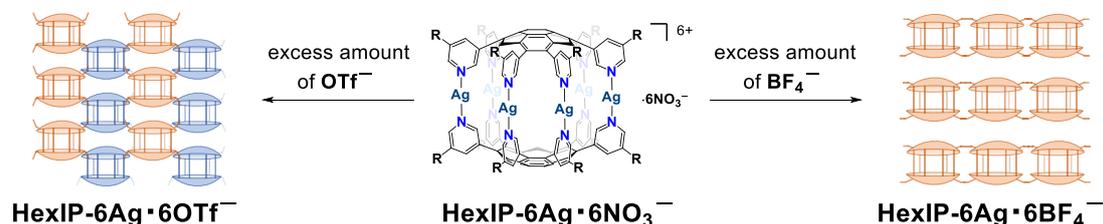
(阪大院工<sup>1</sup>・阪大 ICS-OTRI<sup>2</sup>) ○窪田 信司<sup>1</sup>・焼山 佑美<sup>1,2</sup>・櫻井 英博<sup>1,2</sup>  
 Synthesis and Properties of Sumanene-based Cage Complex (<sup>1</sup>Graduate School of Engineering, Osaka University, <sup>2</sup>ICS-OTRI, Osaka University) ○ Shinji Kubota,<sup>1</sup> Yumi Yakiyama,<sup>1,2</sup> Hidehiro Sakurai<sup>1,2</sup>

The “curved- $\pi$  space”, composed of curved- $\pi$  aromatics is expected to afford unique electronic systems. To construct the “curved- $\pi$  space”, we previously reported porous coordination networks using hexapyridylsumanene with  $\text{Zn}^{2+}$  and  $\text{Cd}^{2+}$ .<sup>1)</sup> Recently, we also achieved the synthesis of a cage-like complex composed of the sumanene ligand and linear bidentate metal ions.<sup>2)</sup> In this study, we present two types of crystal structures of another hexapyridylsumanene **HexIP**-based cage-like complex **HexIP-6Ag**<sup>6+</sup> with  $\text{OTf}^-$  and  $\text{BF}_4^-$ . When  $\text{OTf}^-$  was used as the counter-anion, the cage-like complexes exhibited an alternating arrangement in the packing structure. In contrast, with  $\text{BF}_4^-$ , the cage-like complexes formed a layered pattern, creating a two-dimensional sheet arranged in a triangular lattice pattern.

**Keywords** : Sumanene; Curved- $\pi$  conjugated molecule; Self-assembly; Cage complex; Silver complex

曲面分子から成る空間は、 $\text{C}_{60}$  などの球状分子の選択的包摂を介した特異な電子システムの場として有用である。我々はこれまでに、曲面  $\pi$  共役分子スマネンが構築する「 $\pi$  曲面空間」の構築とその機能の解明を目指して、ピリジン 6 置換スマネンと  $\text{Zn}^{2+}$  や  $\text{Cd}^{2+}$  から成る細孔性ネットワーク錯体や<sup>1)</sup>、最近では直線形二配位金属イオンを用いたかご状錯体の合成を達成してきた<sup>2)</sup>。本発表では、ピリジン 6 置換スマネンの一つである **HexIP** を配位子として、 $\text{Ag}^+$  との錯形成により得られるかご状錯体 **HexIP-6Ag**<sup>6+</sup> について、対アニオンの異なる 2 種類の結晶構造について報告する。

硝酸イオンを対アニオンとする **HexIP-6Ag**・ $6\text{NO}_3^-$  に対して、過剰量の  $\text{NaOTf}$  と  $\text{NH}_4\text{BF}_4$  を作用させることで、**HexIP-6Ag**・ $6\text{OTf}^-$  と **HexIP-6Ag**・ $6\text{BF}_4^-$  をそれぞれ六角形状の単結晶として得た。 $\text{OTf}^-$  を対アニオンとする場合は、かご型錯体が互い違いに配列していた一方、 $\text{BF}_4^-$  体では三角格子状に配列したかご型錯体から成る二次元構造からなる層状構造を構築していた。



1) Y. Yakiyama, T. Hasegawa, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 18099.

2) 窪田信司、焼山佑美、櫻井英博、第 103 回日本化学会春季年会

## ビス(ベンゾイミダゾール)配位亜鉛ジクロリド錯体の結晶内に包摂された *N,N*-ジメチルホルムアミドの他の有機分子への交換反応

(弘前大理工<sup>1</sup>・弘前大院理工<sup>2</sup>) ○石井 萌々<sup>1</sup>・岡崎 雅明<sup>2</sup>・太田 俊<sup>2</sup>

Replacement Reactions of *N,N*-Dimethylformamide by Other Organic Molecules within the Crystal of a Bis(benzimidazole)-coordinated Zinc Dichlorido Complex (<sup>1</sup>*Faculty of Science and Technology, Hirosaki University,* <sup>2</sup>*Graduate School of Science and Technology, Hirosaki University*) ○Momo Ishii,<sup>1</sup> Masaaki Okazaki,<sup>2</sup> Shun Ohta<sup>2</sup>

This study examined the guest exchange reactions of the *N,N*-dimethylformamide (DMF)-solvated crystals of bis(benzimidazole)-coordinated zinc dichlorido complex **1** (**1**·(DMF)<sub>3</sub>). When **1**·(DMF)<sub>3</sub> was exposed to ethanol (EtOH) or acetone vapor, the exchange of DMF with EtOH or acetone proceeded via single-crystal-to-single-crystal transformation processes. The results of guest exchange experiments with other organic vapors will also be reported.

**Keywords** : Zinc Complex, Guest Exchange, Single-crystal-to-single-crystal Transformation, Hydrogen Bond, Single Crystal X-ray Structure Analysis

蒸気への曝露や液体への浸漬により、多孔性分子結晶中のゲストを別の分子へ置き換える手法をゲスト交換と呼ぶ<sup>1)</sup>。例えば、高沸点のゲストから低沸点のものへの交換により、穏和な条件での多孔性結晶の活性化が可能となる。我々は最近、Fig. 1 に示す錯体 **1** が、多孔性結晶を与えることを明らかにした<sup>2)</sup>。しかし、錯体 **1** は高沸点の *N,N*-ジメチルホルムアミド (DMF) やジメチルスルホキシドにしか溶けないため、錯体 **1** を基盤とする多孔性結晶の活性化は達成できていなかった。本研究では、この解決に向けた第一歩として、DMF を含む錯体 **1** の結晶 **1**·(DMF)<sub>3</sub> (Fig. 2) のゲスト交換を検討した。

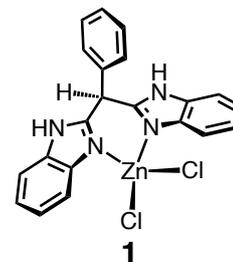


Fig. 1 Structure of complex **1**.

**1**·(DMF)<sub>3</sub> を作製し、単結晶 X 線結晶構造解析を行なった結果、錯体あたり 3 分子存在する DMF の内 2 つが、錯体 **1** のベンゾイミダゾール系二座配位子の NH 部位との間で N-H···O 水素結合を形成していることが分かった。**1**·(DMF)<sub>3</sub> をエタノール (EtOH) またはアセトンの蒸気にさらしたところ、単結晶性を維持したままゲスト交換が進行し、結晶 **1**·(EtOH)<sub>2</sub> または **1**·(acetone) がそれぞれ得られた (Fig. 2)。骨格に水素結合で保持されたゲストの交換が、蒸気にさらすだけで容易に進行したことは興味深い。他の有機分子とのゲスト交換の検討結果も報告する。

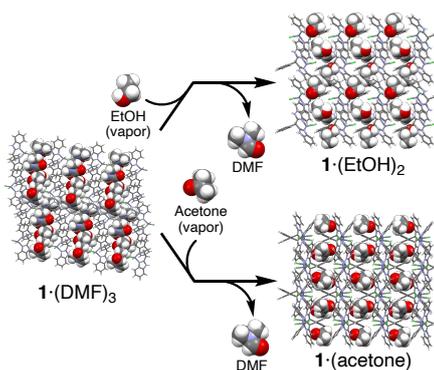


Fig. 2 Guest exchanges from **1**·(DMF)<sub>3</sub> to **1**·(EtOH)<sub>2</sub> or **1**·(acetone).

1) Raymond, K. N. *et al. Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 161–171. 2) Ohta, S. *et al. Inorg. Chem.* **2022**, 61, 19890–19898.

## 芳香環カプセルによるパーフルオロ化合物の選択的内包

(東工大 化生研) ○加井うらら・角田瑠輝・吉沢道人

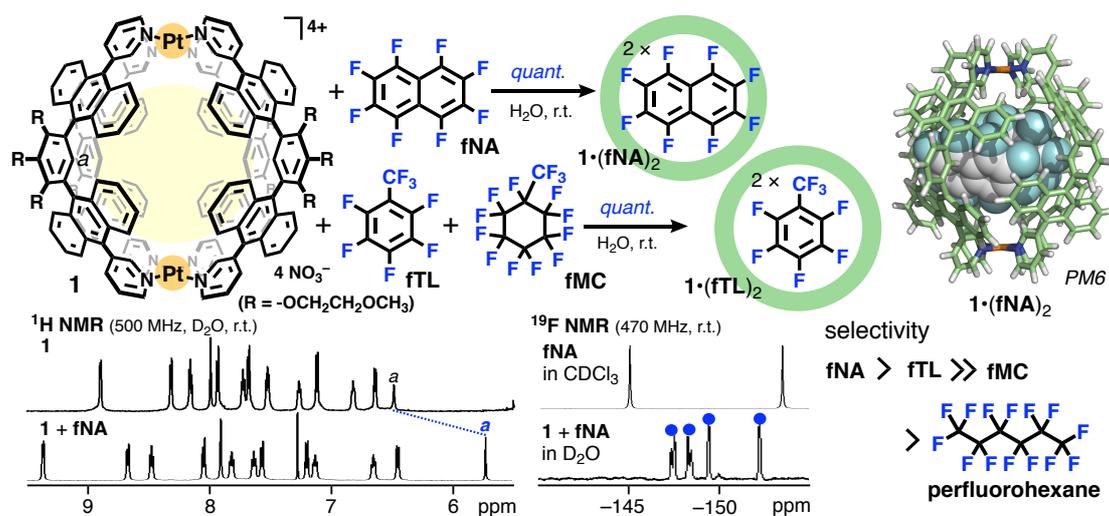
Selective Encapsulation of Perfluoro Compounds by a Polyaromatic Capsule (*Lab. for Chem. & Life Sci., Tokyo Tech*) ○Urara Kai, Ryuki Sumida, Michito Yoshizawa

Whereas perfluoro compounds have attracted attention, their intermolecular interactions remain unclear. Here we report the efficient encapsulation of various perfluoro compounds by a polyaromatic capsule, bearing a spherical nano-cavity surrounded by anthracene panels, in water. For example, two molecules of perfluoronaphthalene are encapsulated at room temperature, while only one molecule of perfluoromethylcyclohexane is encapsulated at elevated temperature. Competition experiments show the selective binding of perfluoro aromatics over perfluoro aliphatics by the capsule, owing to intermolecular electrostatic repulsion.

**Keywords:** Polyaromatic capsule, Perfluoro aromatics, Perfluoro Aliphatics, Nano-cavity, Electrostatic repulsion

パーフルオロ化合物は炭化水素化合物に無い特異な性質を示すことから注目されているが、その分子間相互作用については未解明なことが多い。そこで、孤立した分子空間内にパーフルオロ化合物を取り込むことで、分子間相互作用の解明を目指した。今回、アントラセン環に囲まれた孤立ナノ空間を持つ芳香環カプセル **1** (*JACS* 2011, 133, 11441) を用いて、水中で様々なパーフルオロ化合物の内包およびその選択性を明らかにしたので報告する。

水中・室温でカプセル **1** とオクタフルオロナフタレン(**fNA**)を混合したところ、 $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$  NMR と ESI-TOF MS から定量的な 2 分子内包体  $1 \cdot (\text{fNA})_2$  の生成が確認された(下図上、左下)。一方、脂肪族のパーフルオロメチルシクロヘキサン(**fMC**)は加熱条件下で 1 分子内包体のみを与えた。オクタフルオロトルエン(**fTL**)と **fNA** の競争実験では、**fNA** が選択的に内包された。また、**fTL** と **fMC** では分子間の静電反発に起因して、芳香族の **fTL** が優先的に内包された(下図中央)。以上のような競争実験より、カプセル **1** のパーフルオロ化合物に対する選択性を明らかにした(下図右下)。



## 扁球状芳香環カプセル：単糖類の選択的内包とらせん制御

(東工大 化生研) ○岸田夏月・吉沢道人

A Spheroidal Polyaromatic Capsule: Selective Binding of Saccharides and Helicity Control (*Lab. for Chem. & Life Sci., Tokyo Tech*) ○Natsuki Kishida, Michito Yoshizawa

A polyaromatic capsule with a spheroidal cavity selectively encapsulates one molecule of aromatic molecules through multiple CH- $\pi$  interactions. Here we report the stereoselective uptake of monosaccharide derivatives by an analogous water-soluble capsule in water. From a mixture of pentamethylated  $\alpha/\beta$ -D-glucoses, one molecule of the  $\beta$ -isomer was encapsulated by the capsule in water (> 80% selectivity). Similarly, the capsule preferentially bound the  $\beta$ -D-glucose over  $\beta$ -D-galactose derivative. These results indicate that the capsule selectively recognizes the equatorial configuration of the substituents on monosaccharides. Interestingly, the CD spectrum of a host-guest complex composed of  $\alpha$ -D-glucose and the capsule showed the intense Cotton effect attributed to the helical host framework.

**Keywords:** Polyaromatic capsule, Spheroidal cavity, Encapsulation, Monosaccharide, Helicity control

扁球状の芳香環カプセルは、CH- $\pi$  相互作用の数に依存して、1分子の芳香族化合物を選択的に内包する (*Chem. Eur. J.* **2022**, *28*, e202202075)。今回、イオン性側鎖を導入した水溶性の芳香環カプセル **1** (図左上) が水中で、多点の CH- $\pi$  相互作用により1分子の単糖誘導体を立体選択的に内包することを明らかにした。

カプセル **1** と、ペンタメチル化した $\alpha$ -D-グルコース ( $\alpha$ Glc) および $\beta$ -D-グルコース ( $\beta$ Glc) を水中で加熱攪拌すると、1:1 内包体 **1**· $\beta$ Glc が80%以上の選択性で得られることを<sup>1</sup>H NMR 測定で明らかにした(図下)。同様に、 $\beta$ Glc とペンタメチル化 $\beta$ -D-ガラクトースの混合物から、**1**· $\beta$ Glc が約90%の選択性で生成し、**1** が糖骨格のエクトリアル置換基を選択的に識別することが明らかになった。さらに、**1**· $\alpha$ Glc は CD スペクトルにおいてカプセル骨格に由来する強いコットン効果を示した。その強度は **1**· $\beta$ Glc の20倍以上であった(図右上)。嵩高い $\alpha$ Glc の内包により、**1** のらせんキラリティーが誘起されたためと考えられる。

