

Academic Program [Oral A] | 09. Coordination Chemistry, Organometallic Chemistry : Oral A

📅 Wed. Mar 26, 2025 9:00 AM - 11:30 AM JST | Wed. Mar 26, 2025 12:00 AM - 2:30 AM UTC 🏛️
[B]A301(A301, Bldg. 1, Area 2 [3F])

[[B]A301-1am] 09. Coordination Chemistry, Organometallic Chemistry

Chair: Kei Ota, Takuya Kodama

🇯🇵 Japanese

9:00 AM - 9:10 AM JST | 12:00 AM - 12:10 AM UTC

[[B]A301-1am-01]

Rational synthesis of hierarchical metal-organic framework based on structural transformation reaction

○Reon Teramoto¹, Takaaki Tsuruoka², Kensuke Akamatsu², Yohei Takashima² (1. Konan graduate school, 2. Konan university)

🇯🇵 Japanese

9:10 AM - 9:20 AM JST | 12:10 AM - 12:20 AM UTC

[[B]A301-1am-02]

Ring expansion reaction by Si-O sigma bond metathesis

○Ayano Nakamura^{1,2}, Haruki Nagae¹, Kazuhiro Matsumoto^{1,2} (1. AIST, 2. Graduate School of Science and Engineering, Ibaraki University.)

🇯🇵 Japanese

9:20 AM - 9:30 AM JST | 12:20 AM - 12:30 AM UTC

[[B]A301-1am-03]

Selective Synthesis of Two Structural Isomers of Dihydrosiloles by Non-Catalytic and Catalytic Silylene Transfer Reactions to β -Styrylcycloalkenes

○Miki Inagaki¹, Takeru Torigoe¹, Toshimichi Ohmura¹ (1. Kyoto Institute of Technology)

🇯🇵 Japanese

9:30 AM - 9:40 AM JST | 12:30 AM - 12:40 AM UTC

[[B]A301-1am-04]

Synthesis and Characterization of Dihydrosilyllithium Bearing Bulky Eind Group

○Masaki Morihiro¹, Haruki Takeuchi¹, Kei Ota¹, Masato Nanjo², Tsukasa Matsuo¹ (1. Kindai Univ., 2. Tottori Univ.)

🇬🇧 English

9:40 AM - 9:50 AM JST | 12:40 AM - 12:50 AM UTC

[[B]A301-1am-05]

Open-Shell Transition Metal-Alumanyl Complexes: Physical Properties and Organometallic Reactivity

○Pavel Zatsepin¹, Ka Lok Chan², Zhenyang Lin², Makoto Yamashita¹ (1. Institute of Science Tokyo, 2. Hong Kong University of Science and Technology)

🇯🇵 Japanese

9:50 AM - 10:00 AM JST | 12:50 AM - 1:00 AM UTC

[[B]A301-1am-06]

Synthesis and Photophysical Properties of Tetraphenylbutadiene and Tetraphenylsilole with Trimethylsilyl Groups

○Hiori Sato¹, Tomoki Maede¹, Kei Ota¹, Tsukasa Matsuo¹ (1. Kindai Univ.)

◆ Japanese

10:00 AM - 10:10 AM JST | 1:00 AM - 1:10 AM UTC

[[B]A301-1am-07]

Free-standing MOF membranes produced by the unique structural transformation reaction with Al-MOFs

○Takuya Iba¹, Takaaki Tsuruoka¹, Kensuke Akamatsu¹, Yohei Takashima¹ (1. Konan University)

◆ Japanese

10:10 AM - 10:20 AM JST | 1:10 AM - 1:20 AM UTC

[[B]A301-1am-08]

Synthesis of Three-Membered Silicon Ring Compounds with Bulky xMEind Groups

○Shuma Kurokawa¹, Kei Ota¹, Tsukasa Matsuo¹ (1. Kindai University)

10:20 AM - 10:30 AM JST | 1:20 AM - 1:30 AM UTC

Break

◆ Japanese

10:30 AM - 10:40 AM JST | 1:30 AM - 1:40 AM UTC

[[B]A301-1am-09]

Isolation of a Silyl Cation Bearing a Pentaselenylphenyl Substituent and its Reactivity

○Ryohei Miyazawa¹, Masaichi Saito¹ (1. Department of Chemistry, Graduate School of Science and Engineering, Saitama University)

◆ Japanese

10:40 AM - 10:50 AM JST | 1:40 AM - 1:50 AM UTC

[[B]A301-1am-10]

Double Silylene Transfer to 2-(β -Styryl)benzofurans: Synthesis of Polycyclic Compounds Containing Two Silicon Atoms

○Yoshiki Okamoto¹, Takeru Torigoe¹, Toshimichi Ohmura¹ (1. Kyoto Institute of Technology)

◆ Japanese

10:50 AM - 11:00 AM JST | 1:50 AM - 2:00 AM UTC

[[B]A301-1am-11]

Unexpected coordination behavior of iminophosphonamido chlorosilylene with ruthenium(II) complex

○Ayana Kawanishi¹, Shintaro Takahashi¹, Akihiko Ishii¹, Norio Nakata¹ (1. Graduate School of Science and Engineering, Saitama Univ.)

◆ Japanese

11:00 AM - 11:10 AM JST | 2:00 AM - 2:10 AM UTC

[[B]A301-1am-12]

Synthesis of a chlorohydrosilane bearing a seven-membered ring framework

○Shu Tamai¹, Shintaro Takahashi¹, Naokazu Kano¹ (1. Gakushuin Univ.)

◆ Japanese

11:10 AM - 11:20 AM JST | 2:10 AM - 2:20 AM UTC

[[B]A301-1am-13]

Study of diol compounds that show novel complex formation with the organogermanium compound 3-(trihydroxygermyl)propanoic acid

○Shunya Shibata¹, Yasuhiro Shimada¹, Takashi Nakamura¹ (1. Asai Germanium Research Institute Co., Ltd.)

🇯🇵 Japanese

11:20 AM - 11:30 AM JST | 2:20 AM - 2:30 AM UTC

[[B]A301-1am-14]

Synthesis and Reactivity of Indium(I) Complexes Bearing a Phenalenyl-Based Ligand

○Tomoya Ueda¹, Takuya Kodama^{1,2}, Mamoru Tobisu^{1,2} (1. Graduate School of Engineering, Osaka University, 2. ICS-OTRI, Osaka University)

構造変換反応に基づく階層型 MOF の合理的合成

(甲南大院¹・甲南大²)○寺元 玲音¹・鶴岡 孝章²・赤松 謙祐²・高嶋 洋平²

Rational synthesis of hierarchical metal—organic framework based on structural transformation reaction

(Department of Nanobiochemistry, Frontiers of Innovative Research in Science and Technology, Konan University) ○Reon Teramoto, Takaaki Tsuruoka, Kensuke Akamatsu, Yohei Takashima

Metal-Organic Frameworks (MOFs) have been used in various research fields including gas adsorption/separation, catalysis and so on. To further improve their functionalities, some methods have been developed to introduce hierarchical structures that can accommodate larger number of guests or improve their catalytic activities. We have recently succeeded in synthesizing hierarchical MOFs by the post-modification of a MOF consisting of Al ions and 2-aminoterephthalate ligands with a series of carboxylic acid chlorides, followed by structural transformation reaction. In this work, we aimed to control the pore structure of the hierarchical MOFs by examining in detail the conditions of the structural transformation reaction.

Keywords : Metal-Organic Frameworks; Hierarchical structure; Structural transformation

新規多孔性ナノ材料である金属有機構造体(MOF)は、高い表面積、孔容積を有しており、ガスの吸着・分離、触媒分野への応用に向けた研究が精力的に展開されている。また近年では、MOF のさらなる機能化を指向した階層型 MOF の合成にも注目が集まっている。階層型 MOF とは本来の細孔とは異なるサイズの細孔が導入された MOF のことであり、大きな細孔が導入されたことによるガス吸着量の増加や反応基質の拡散性向上に伴う触媒性能の向上などの効果がこれまで報告されている。このような背景のもと、我々はこれまで、Al イオンと 2-アミノテレフタル酸配位子からなる MOF に連一のカルボン酸塩化物を後修飾し、その後構造変換反応を行うことで階層型 MOF を合成可能であることを明らかにしている。そこで、本研究では構造変換反応の条件を詳細に検討することで階層型 MOF の細孔構造を制御することを目指した。

MIL-101-NH₂ ([Al₃OCl(BDC-NH₂)₃]_n; BDC-NH₂ = 2-aminoterephthalate) を合成し、骨格内の配位子の一部を *n*-オクタノイルクロリド(**C₇H₁₅-COCl**) を用いて後修飾を行った。¹HNMR 測定の結果、修飾後の MOF (**MIL-101-NHCO-C₇H₁₅**) 内には元々の BDC-NH₂ と修飾された BDC-NHCO-C₇H₁₅ の 2 種類の配位子が存在していることが明らかになった。続いて、合成した MIL-101-NHCO-C₇H₁₅ を 5℃ の水に加え異なる時間 (*X* 分) 攪拌し、部分的な構造変換を誘起することで、一連の階層型 MOF (**HP-MIL-101-NHCO-C₇H₁₅-*X***) (*X* = 20, 120, 300) を合成した。XRD 測定と ¹HNMR 測定の結果から HP-MIL-101-NHCO-C₇H₁₅-*X* は MIL-101 の構造を維持していることおよび BDC-NH₂ が選択的に MIL-101 骨格内から除去されていることが明らかになった。また、N₂ 吸着測定から算出した細孔経分布図 (**Figure**) から構造変換反応時間が長いほどメソ孔 (2.5~4.5 nm) が増大することがわかり、階層型 MOF の細孔特性を合理的に設計可能であることが示唆された。

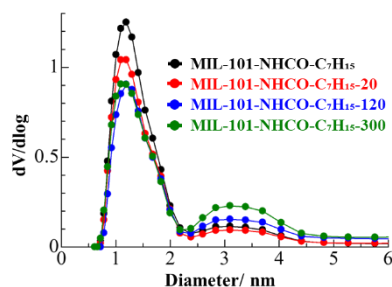


Figure. Pore distribution of MIL-101-NHCO-C₇H₁₅-*X* (*X* = 20, 120, 300)

Si-O シグマ結合メタセシスによる環拡大反応

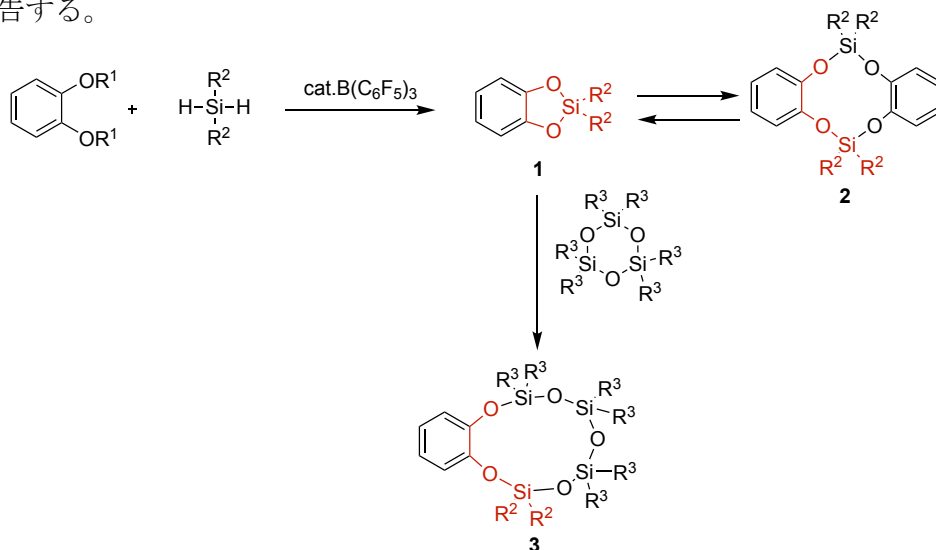
(産総研¹・茨大院理工²) ○中村 彩乃^{1,2}・長江 春樹¹・松本 和弘^{1,2}

Ring Expansion Reaction by Si-O Sigma Bond Metathesis (¹*National Institute of Advanced Industrial Science and Technology*, ²*Graduate School of Science and Engineering, Ibaraki University*) ○Ayano Nakamura,^{1,2} Haruki Nagae,¹ Kazuhiro Matsumoto^{1,2}

Benzodioxasilole **1** spontaneously dimerizes to give the 10-membered ring compound **2** via Si-O sigma-bond metathesis.¹⁾ This ring-expanding dimerization is reversible and the dimer **2** returns to its monomer **1** upon heating. In this study, we developed a novel method for the facile synthesis of benzodioxasiloles from catechol or its ether derivative and hydrosilane in the presence of B(C₆F₅)₃ catalyst. We investigated the possibility of not only Si-O sigma bond metathesis between benzodioxasiloles, but also Si-O sigma bond cross-metathesis of benzodioxasilole with another cyclic compound containing Si-O bond. We report the reaction of benzodioxasiloles with cyclic trisiloxanes giving the unique 11-membered ring compound **3**.

Keywords : Siloxane, Organosilicon Compound

ベンゾジオキサシロール **1** は Si-O シグマ結合メタセシスにより自発的に二量化して 10 員環化合物 **2** を与えることが報告されている¹⁾。この環拡大二量化は可逆反応であり、二量体 **2** は加熱により単量体 **1** へと戻る。本研究では、B(C₆F₅)₃ 触媒の存在下、カテコールまたはそのエーテル体とヒドロシランからベンゾジオキサシロールを簡便に合成する新規手法を開発し、ベンゾジオキサシロール同士の Si-O シグマ結合メタセシスだけではなく、Si-O 結合を含む別の環状化合物との Si-O シグマ結合クロスメタセシスの可能性について調査した。その結果、ベンゾジオキサシロールと環状トリシロキサンとの反応が進行し、特異な 11 員環化合物 **3** を与えることを見出したので報告する。



1) R. B. Lane et al., *J. Organomet. Chem.* **1984**, 270, 25.

β -スチリルシクロアルケンへの無触媒および触媒的シリレン移動反応による2種のジヒドロシロールの選択的合成

(京都工芸繊維大学) ○稲垣 実希・鳥越 尊・大村 智通

Selective Synthesis of Two Structural Isomers of Dihydrosiloles by Non-Catalytic and Catalytic Silylene Transfer Reactions to β -Styrylcycloalkenes (*Kyoto Institute of Technology*)

○Miki Inagaki, Takeru Torigoe, Toshimichi Ohmura

It is known that the reaction of (aminosilyl)boronic ester **1** with (*E,E*)-1,4-diphenyl-1,3-butadiene proceeds through carbon skeletal reorganization of the butadiene moiety to afford 2,3-diphenyl-2,3-dihydrosilole. It is also reported that in the palladium-catalyzed silylene transfer from **1**, disubstituted 1,3-butadienes undergo [4+1] cycloaddition to afford 2,5-dihydrosiloles. Herein, we describe scope extension of these non-catalytic and catalytic reactions to trisubstituted 1,3-dienes.

The reactions of **1** with β -styrylcycloalkenes **2** proceeded efficiently in heated *p*-xylene to afford 2,3-dihydrosiloles **3** in good yields. In contrast 2,5-dihydrosiloles **4** were formed in the reaction with a palladium catalyst.

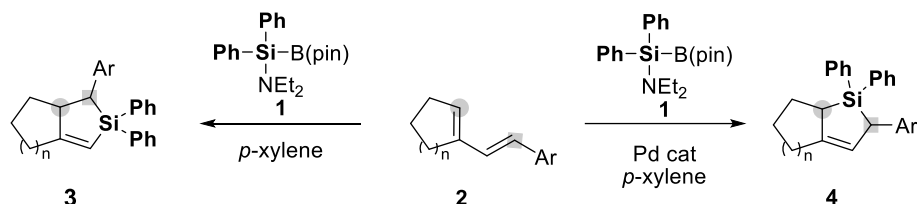
Keywords : Silylene; Silylboronic Ester; Skeletal Reorganization; Cycloaddition; Organosilicon Compound

(アミノシリル)ボランから(*E,E*)-1,4-ジフェニル-1,3-ブタジエンへの無触媒シリレン移動反応は炭素骨格再構築を伴って進行し、2,3-ジヒドロシロールを与えることが明らかにされている¹⁾。しかしながら、2種の異性体が生じる三置換1,3-ブタジエンの選択的変換は達成されていない。また、二置換1,3-ブタジエンに対する触媒的シリレン移動反応では[4+1]環化付加反応が進行し、2,5-ジヒドロシロールが生成することが知られているが²⁾、反応性の劣る三置換1,3-ブタジエンへの適用は行われていなかった。今回、三置換1,3-ブタジエンとして β -スチリルシクロアルケン**2**に着目し、(アミノシリル)ボラン**1**からの無触媒および触媒的シリレン移動反応を検討した。その結果、2種のジヒドロシロールの効率的作り分けを達成したので報告する。

1と**2**を

-キシレン中で加熱したところ、**2**の炭素骨格再構築を伴う含ケイ素環形成反応が進行し、2,3-ジヒドロシロール**3**が選択的に生成した。一方、パラジウム触媒条件下**1**と**2**を

-キシレン中で加熱したところ、[4+1]環化付加反応が進行し、2,5-ジヒドロシロール**4**が良好な収率で得られた。



1) I. Sasaki, A. Maebashi, J. Li, T. Ohmura, M. Sugimoto, *Eur. J. Org. Chem.* **2022**, e202101573.

2) T. Ohmura, K. Masuda, I. Takase, M. Sugimoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16624.

かさ高い Eind 基を有するジヒドロシリルリチウムの合成

(近畿大理工¹・鳥取大学²) ○森廣 公貴¹・竹内 悠貴¹・太田 圭¹・南条 真佐人²・松尾 司¹

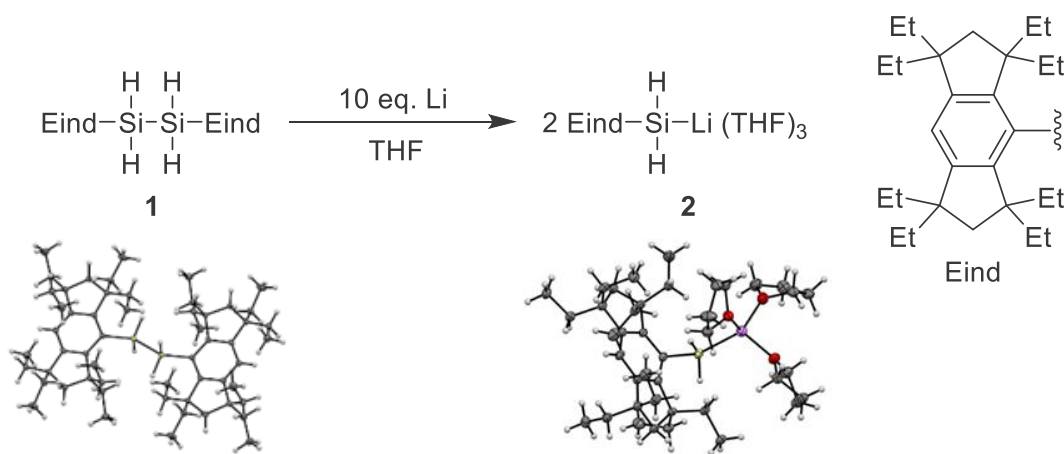
Synthesis and Characterization of Dihydrosilyllithium Bearing Bulky Eind Group
(¹Department of Applied Chemistry, Faculty of Science and Engineering, Kindai University,
²Tottori University) ○Masaki Morihiro,¹ Haruki Takeuchi,¹ Kei Ota,¹ Masato Nanjo,² Tsukasa Matsuo¹

Silyllithium compounds with Si–Li bonds are highly reactive silyl anion species and effective silylating agents for synthesizing various organosilicon compounds. In this study, we focused on developing a novel functional silyllithium species, dihydrosilyllithium, (Eind)SiH₂Li, which features two reactive Si–H bonds and incorporates the fused-ring bulky Eind group. The reductive treatment of the Eind-based tetrahydrodisilane, (Eind)₂Si–SiH₂(Eind), with lithium metal resulted in the formation of the dihydrosilyllithium, (Eind)SiH₂Li, through the cleavage of the Si–Si bond. The resulting dihydrosilyllithium was characterized by NMR spectroscopy and X-ray crystallography. Its reaction chemistry is currently under investigation.

Keywords : Silyllithiums; Silyl Anions; Silicon; Hydrosilanes; Fused Ring Steric Protecting Groups

シリルリチウムは反応活性なケイ素アニオン種であり、種々の有機ケイ素化合物を合成する上で有用なシリル化剤である¹⁾。我々は、新たな官能性シリルリチウムとして、ケイ素上に2つの水素を有するジヒドロシリルリチウムに着目した。

本研究では、かさ高い Eind 基が置換したテトラヒドロジシラン (Eind)₂Si–SiH₂(Eind) **1** に金属 Li を作用させて、Si–Si 結合の還元的切断反応によりシリルリチウム (Eind)SiH₂Li(THF)₃ **2** を調製したので報告する。また、**2** の結晶構造や種々の基質との反応についても併せて報告する。



1) A. Sekiguchi, V. Ya. Lee, M. Nanjo, *Coord. Chem. Rev.*, **2000**, 210, 11.

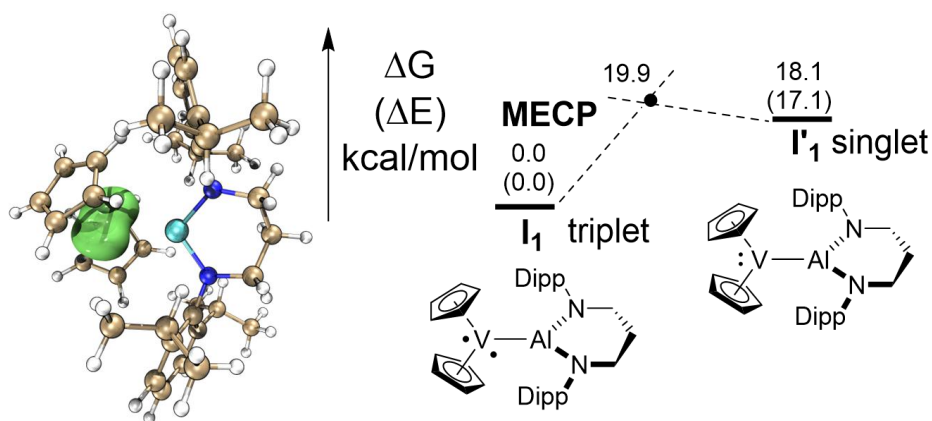
Open-Shell Transition Metal-Alumanyl Complexes: Physical Properties and Organometallic Reactivity

(¹*Institute of Science Tokyo*, ²*Hong Kong University of Science and Technology*) ○ Pavel Zatsepin¹, Ka Lok Chan², Zhenyang Lin², Makoto Yamashita¹

Keywords: Aluminium, Vanadium, Chromium, Metal-metal bonding, Radicals

There has been a rapidly growing interest in transition metal (TM) complexes featuring alumanyl ligands due to the exotic properties of a formally X-type ligand binding with a particularly electropositive element. These species have already been shown to “break the rules” with regards to the role of the TM and ligand centres by imparting nucleophilic character to the TM atom in the activation of small, polar molecules such as CO₂.¹ However, most studies of TM-alumanyls have focused on diamagnetic, closed-shell species with a focus on mid and/or late TMs.

Our recent publication has shown that a d^2 triplet vanadium alumanyl complex was capable of C-H alumanylation of terminal alkenes.² In this report, a combination of theory and experiment are employed to uncover the characteristics of not just the aforementioned vanadium alumanyl but its one-electron-reduced variant as well as its chromium congener. These results provide insight that generally inform our understanding of paramagnetic organometallic systems containing alumanyl ligands and how their reactivity compares to “traditional” diamagnetic organometallic molecules.



1. a) Hicks, J.; Vasko, P.; Goicoechea, J. M.; Aldridge, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, 60, 1702–1713.
b) Coles, M. P.; Evans, M. J. *Chem. Commun.* **2023**, 59, 503–519.
2. Zatssepin, P.; Moriyama, T.; Chen, C.; Muratsugu, S.; Tada, M.; Yamashita, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2024**, 146, 3492–3497.

トリメチルシリル基が置換したテトラフェニルブタジエンおよびテトラフェニルシロールの合成と光物性

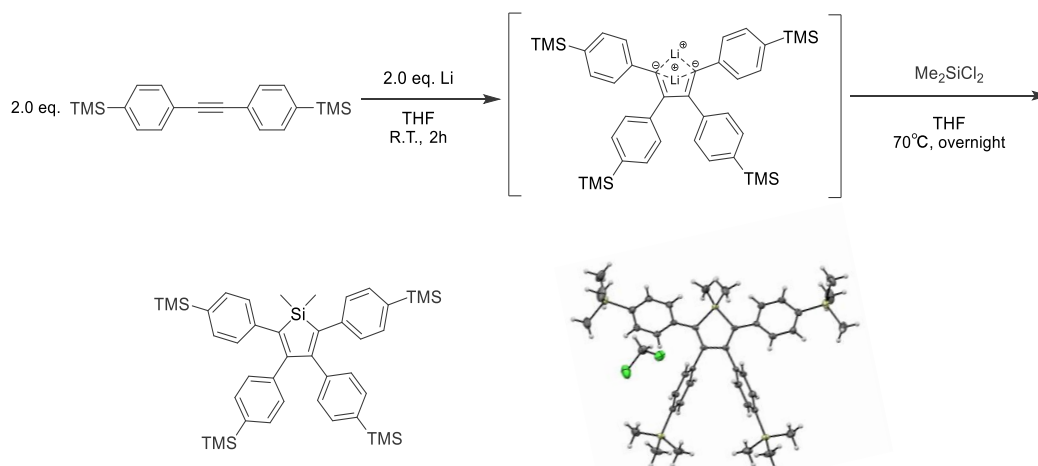
(近畿大理工) ○佐藤 日織栞・前出 智貴・太田 圭・松尾 司

Synthesis and Photophysical Properties of Tetraphenylbutadiene and Tetraphenylsilole with Trimethylsilyl Groups (*Department of Applied Chemistry, Faculty of Science and Engineering, Kindai University*) ○Hiori Sato, Tomoki Maede, Kei Ota, Tsukasa Matsuo

Silole exhibits excellent electron-accepting properties, and its derivatives have been extensively studied as fluorescent and electron-transport materials. In this study, we focused on developing a new tetraphenylsilole derivative with trimethylsilyl groups at the *para* positions of all four phenyl rings. The reductive treatment of 4,4'-bis(trimethylsilyl)diphenylacetylene with lithium metal in THF afforded the corresponding 1,2,3,4-tetraphenylbutadiene dianion via dimerization of the anion radical species. The subsequent reactions with water and dimethyldichlorosilane yielded 1,2,3,4-tetraphenylbutadiene and 1,1-dimethyl-2,3,4,5-tetraphenylsilole derivatives with trimethylsilyl groups, respectively. Their structures were characterized by NMR spectroscopy and X-ray crystallography, and their photophysical and electrochemical properties are currently under investigation.

Keywords: *Siloles, Butadienes, Diphenylacetylenes, Trimethylsilyl Groups, Silicon*

シロールは電子受容性に優れており、発光材料や電子輸送材料として研究されている¹⁾。今回、フェニル基のパラ位にトリメチルシリル基が置換したトラン誘導体を、THF 中金属リチウムを作用させて還元的二量化し、生成したブタジエンジアニオン種と水およびジクロロシランとの反応により、新規なテトラフェニルブタジエンおよびテトラフェニルシロール誘導体を合成した。これらの結晶構造や光物性について調査したので報告する。



1) S. Yamaguchi, K. Tamao, *J. Synth. Org. Chem. Jpn.*, **1998**, 56, 500.

Al-MOF が示す特異な構造変換反応を用いた MOF 自立膜の作製

(甲南大) ○伊庭 匠哉・鶴岡 孝章・赤松 謙祐・高嶋 洋平

Free-standing MOF membranes produced by the unique structural transformation reaction with Al-MOFs

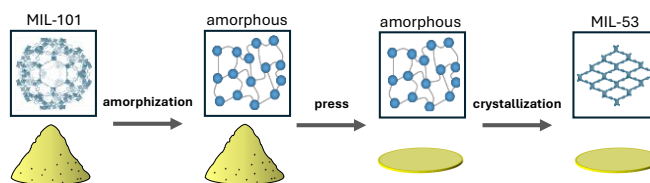
(Department of Nanobiochemistry, Frontiers of Innovative Research in Science and Technology, Konan University) ○Takuya Iba, Takaaki Tsuruoka, Kensuke Akamatsu, Yohei Takashima

Metal-Organic Frameworks (MOFs) composed of metal ions and organic ligands have been used in various research fields including gas adsorption/separation. In the field of gas separation, there are many reports on the composite membranes made from MOF particles and polymers, but few on free-standing MOF membranes. In this work, we propose a new method for generating free-standing MOF membrane by the structural transformation from MIL-101 to MIL-53 via amorphous. We report the fabrication of free-standing MOF membranes by the structural transformation from the disc generated by amorphous.

Keywords : Metal-Organic Frameworks; amorphous; Structural transformation

金属イオンと有機配位子からなる多孔性金属錯体 (Metal-Organic Frameworks: MOFs) は高い表面積、ナノサイズの細孔を有しており、ガスの分離・吸着、触媒分野における応用研究が盛んに行われている。ガス分離の分野においては、MOF 粒子とポリマーからなる複合膜に関する研究が多く報告されているのに対して、MOF 単一の自立膜の報告は少ないのが現状である。本研究では、構造変換反応を用いることによる MOF 自立膜の作製法を提案する。我々はこれまでにアルミニウムをベースとした MOF である MIL-101 を水環境下にて加熱することで、アモルファスを経由し、異なる構造を有する MOF である MIL-53 へと構造変換させることに成功している。本研究では構造変換過程で生成するアモルファスを単離し、プレス成型後 MIL-53 に変換させることにより、MIL-53 自立膜の作製を目指した(Scheme)。

MIL-101-NO₂ ([Al₃OC1(bdc-NO₂)₃]_n; bdc-NO₂=2-nitroterephthalate) の粉末を常温の水と反応させることでアモルファスへと変換させた。得られたアモルファスをプレス成型し、再度水中で変換させることで MIL-53 自立膜を得た。XRD 測定と SEM 観察より、得られた MIL-53 膜が緻密かつ高い結晶性を有していることが示された。しかしながら、膜の表面と内部で粒子形態に違いが見られ、膜表面においてはアモルファスと思われる部分が多く観察された。これは、水中での反応における膜表面の部分的溶解が原因であると考えられる。そこで、その溶解を抑制するために水蒸気条件下にて変換を行ったところ、膜の表面と内部で粒子形態、粒子サイズの違いは見られず、膜の表面から内部まで均一に粒子が成長していることが明らかとなった (Figure)。



Scheme. MIL-53 free-standing membrane generated by structural transformation reaction.

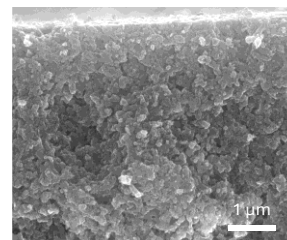


Figure. SEM image of MIL-53 membrane generated by vapor condition.

かさ高い xMEind 基を有するケイ素三員環化合物の合成

(近畿大理工) ○黒川 秀真・太田 圭・松尾 司

Synthesis of Three-Membered Silicon Ring Compounds with Bulky xMEind Groups
(Department of Applied Chemistry, Faculty of Science and Engineering, Kindai University)

○Shuma Kurokawa, Kei Ota, Tsukasa Matsuo

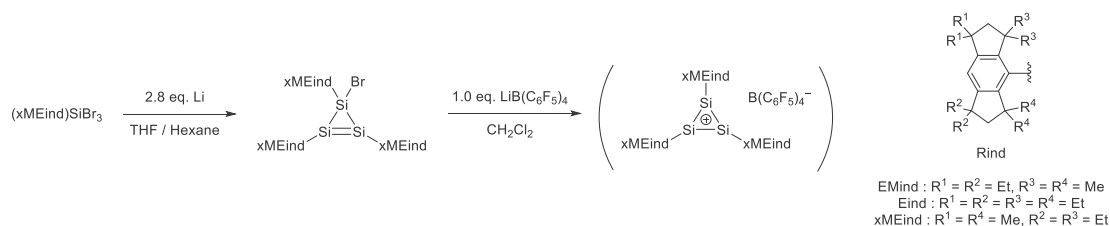
We have been studying silicon unsaturated cyclic compounds supported by the fused-ring bulky Rind groups (Rind = 1,1,3,3,5,5,7,7-octa-R-substituted *s*-hydrindacen-4-yl). Previously, we reported the synthesis, structures, and reactivity of three- and four-membered ring unsaturated compounds of silicon such as bromocyclotrisilene, Si₃Br(Eind)₃, and tetrasilacyclobutadiene, Si₄(EMind)₄.

Herein we report the synthesis of new three-membered ring unsaturated compounds of silicon bearing xMEind groups, bromocyclotrisilene, Si₃Br(xMEind)₃, and cyclotrisilenylium ion, [Si₃(xMEind)₃]⁺. These Si₃ three-membered ring species have been characterized by NMR spectroscopy and X-ray crystallography. We are now investigating the reaction chemistry and performing theoretical calculations to further understand these cyclic silicon compounds.

Keywords : Silicon; Three-Membered Ring Compounds; Cyclotrisilene; Cyclotrisilenylium Ion; Fused Ring Steric Protecting Groups

当研究室では、かさ高い縮環型立体保護基である Rind 基を用いて、ケイ素不飽和環状化合物に関する研究を行っている。これまでに、ケイ素不飽和四員環化合物であるテトラシクロブタジエン Si₄(EMind)₄ やケイ素不飽和三員環化合物であるブロモシクロトリシレン Si₃Br(Eind)₃ を合成し、その構造や反応性について明らかにしてきた^{1),2)}。

今回、かさ高い xMEind 基を有する新奇的なブロモシクロトリシレン Si₃Br(xMEind)₃ およびシクロトリシレンイリウムイオン [Si₃(xMEind)₃]⁺ の合成を行ったので報告する。これらのケイ素三員環化合物は、NMR および X 線結晶構造解析によって構造を明らかにした。現在、これらの環状ケイ素化合物の反応性の調査や理論計算を行っている。



1) K. Suzuki, T. Matsuo, D. Hashizume, H. Fueno, K. Tanaka, K. Tamao, *Science* **2011**, 331, 1306.

2) R. Ohno, K. Ota, N. Nishimura, K. Taniguchi, S. Kurokawa, T. Wakabayashi, M. Hatanaka, A. Rosas-Sánchez, D. Hashizume, T. Matsuo, *J. Am. Chem. Soc.* **2024**, 146, 24911.

ペンタセレニルフェニル基を有するシリルカチオンの単離および反応

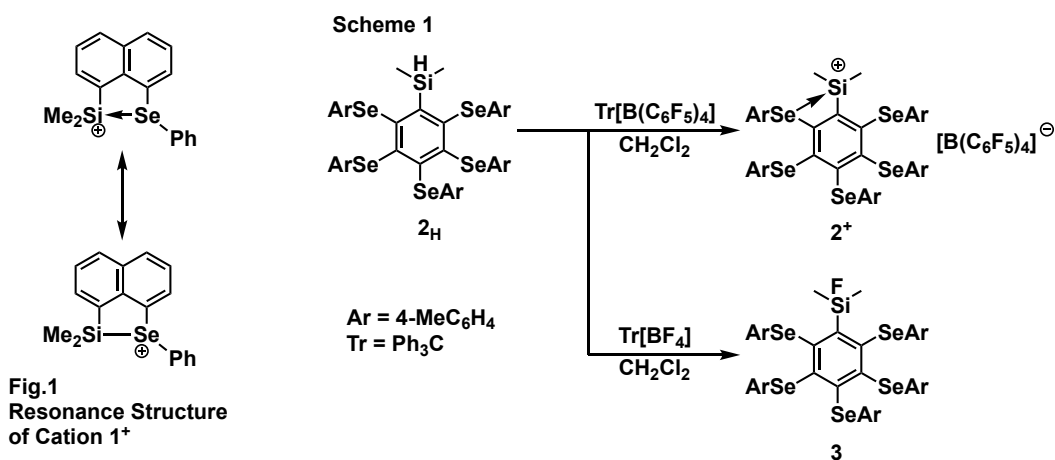
(埼玉大院理工¹) ○宮沢 涼平¹・斎藤 雅一¹

Isolation of a Silyl Cation Bearing a Pentaselenenylphenyl Substituent and Its Reactivity
(¹*Department of Chemistry, Graduate School of Science and Engineering, Saitama University*)
○Ryohei Miyazawa,¹ Masaichi Saito¹

Silylium ions, silicon analogs of carbocations, have received considerable attention as substitutes for transition-metal catalysts, and their Lewis acidity is regulated by coordination of adjacent atoms. Cation **1**⁺, bearing a silicon center coordinated by a selenium atom at the *peri*- position, can catalyze hydrodefluorination reaction.^[1] In this work, we became interested in coordination of a σ -delocalized system to a silyl cationic center and successfully isolated novel silylium borate **2**⁺[B(C₆F₅)₄]⁻, the silicon center of which is coordinated by a σ -delocalized system in the pentakis(*p*-tolylselenenyl)phenyl group. Silylium ion **2**⁺ is stable in the presence of weakly-coordinating counter anions; however, it reacted with tetrafluoroborate to afford fluorosilane **3**. This reactivity is similar to those of non-coordinated silylium ions.

Keywords : Silyl cation, Silylium ion, Lewis-acid catalyst, Selenium, σ -Delocalized system

カルボカチオンのケイ素類縁体であるシリルカチオンは、遷移金属に代わるルイス酸触媒として注目を集めている。そのルイス酸性は隣接原子の配位力によって変化する。カルコゲン原子が配位する例として、ケイ素中心がペリ位のセレン原子による配位を受けたカチオン **1**⁺が知られている^[1] (Fig. 1)。この化合物においては、ペリ位セレン原子の配位が強く、シリルカチオンというよりもセレニウムカチオンとしての性質が大きいと解釈されている。本研究では、 σ 非局在電子系のカチオンケイ素上へ配位が及ぼす影響に興味をもち、ペンタセレニルフェニル基をもつシリルカチオン **2**⁺を設計し、そのボラート塩 **2**⁺[B(C₆F₅)₄]⁻の合成・単離に成功した (Scheme 1)。シリルカチオン **2**⁺は対アニオンの求核性が低いと安定であるが、テトラフルオロボラートとは反応し、フルオロシラン **3**を与えることを明らかにした。これは配位のないシリルカチオンと同様な反応性である。



[1] Müller, T. et al. *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 10068-10079.

2-(β -スチリル)ベンゾフランへのダブルシリレントランスファー： 2つのケイ素原子を含む多環式化合物の合成

(京都工芸繊維大学) ○岡本 良紀・鳥越 尊・大村 智通

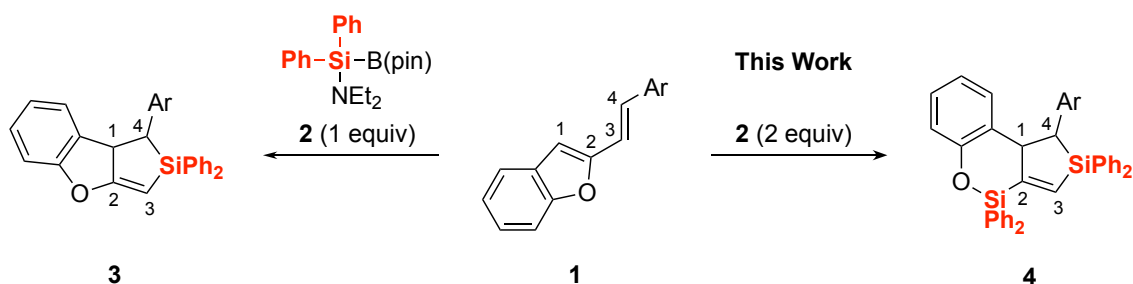
Double Silylene Transfer to 2-(β -styryl)benzofurans: Synthesis of Polycyclic Compounds Containing Two Silicon Atoms (*Kyoto Institute of Technology*) ○Yoshiki Okamoto, Takeru Torigoe, Toshimichi Ohmura

We reported previously that transfer of diphenylsilylene ($\text{Ph}_2\text{Si:}$) from (aminosilyl)boronic ester **2** to (*E*)-2-(β -styryl)benzofurans (**1**) proceeded through carbon skeletal reorganization to afford silicon-containing rings **3**.¹⁾ Herein, we describe double silylene transfer to **1**. The reaction of **1** with **2** (2 equiv) took place in heated *p*-xylene to afford polycyclic compounds **4** containing two silicon atoms. The reaction initially yielded **3** and then the C–O bond of **3** underwent insertion of silylene to give **4**.

Keywords : *Skeletal Reorganization; Silylene; Silylboronic Ester; Benzofuran; Organosilicon Compound*

分子骨格の編集は、従来法では合成が容易ではない複雑な構造の分子の創出に役立つことから、近年その開発が加速しつつある。我々は昨年の春季年会において、(アミノシリル) ボラン **2** から (*E*)-2-(β -スチリル)ベンゾフラン **1** へのジフェニルシリレントランスファーが炭素骨格再構築を伴って進行し、含ケイ素環状化合物 **3** を与えることを報告した¹⁾。今回、**1** に対し二重シリレントランスファーが起こり、2回の分子骨格の編集を経て、生成物が得られることを見出したので報告する。

1 と2当量の **2** を *p*-キシレン中で加熱したところ、ジフェニルシリレンが2分子取り込まれ、多環式化合物 **4** が生成した。炭素骨格再構築を伴う含ケイ素5員環形成により **3** が生成した後、**3** の含酸素5員環の C–O 結合に対しシリレンの挿入が進行し、**4** に至ったと考えられる。



1) 岡本, 稲垣, 鳥越, 大村, 日本化学会第 104 春季年会(2024), F1231-2vn-08.

ルテニウム(II)錯体を用いた嵩高いイミノホスホナミドクロロシリレンの予想外な配位挙動

(埼玉大院理工¹⁾) ○川西 絢菜¹、高橋 慎太郎¹、石井 昭彦¹、中田 憲男¹

Unexpected coordination behavior of iminophosphonamido chlorosilylene with ruthenium(II) complex (¹*Graduate School of Science and Engineering*) ○Ayana Kawawnishi,¹ Shintaro Takahashi,¹ Akihiko Ishii,¹ Norio Nakata¹

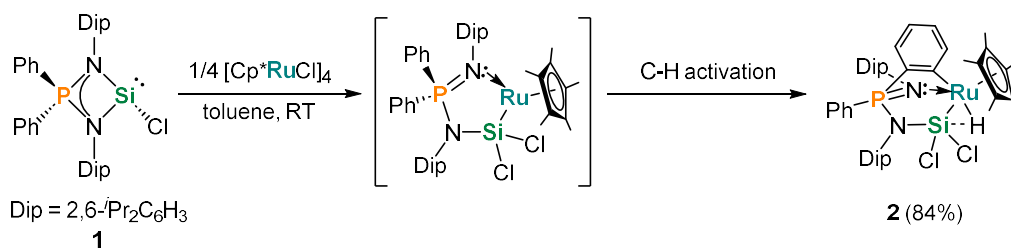
We have previously demonstrated through the reactions of iminophosphonamido chlorosilylene **1**, with various transition metal complexes that **1** not only acts as an L-type ligand but also undergoes a unique ring-expansion reaction.^{1,2)} Here we report the reaction of **1** with coordinatively unsaturated ruthenium (II) complex, [Cp*RuCl]₄, leading to the unexpected coordination behavior.

Treatment of **1** with 0.25 equivalent of [Cp*RuCl]₄ in toluene gave a novel hydride-bridged silaruthenacycle **2**. We also describe the molecular structure of **2** together with its reactivity.

Keywords : silylene, ruthenium, iminophosphonamido ligand, bond activation

すでに、我々は強力なσ-ドナー配位子であるイミノホスホナミドクロロシリレン **1** と種々の遷移金属錯体との反応から、クロロシリレンが L 型配位子として作用するだけでなく、特異な環拡大反応の発現を明らかにしている^{1,2)}。本発表では、**1** と配位不飽和なルテニウム(II)錯体[Cp*RuCl]₄ との反応から、予想外の配位挙動を見出したので報告する。

1 と 0.25 当量の[Cp*RuCl]₄ との反応をトルエン中、室温で行ったところ、環拡大反応とリン原子上の 1 つのフェニル基の C-H 活性化を伴って生成したと考える新規なヒドリド架橋シラルテナサイクル **2** が収率 84%で得られた。本発表では、**2** の分子構造ならびに反応性の調査も行ったので併せて報告する。



1) Takahashi, S.; Sekiguchi, J.; Ishii, A.; Nakata, N. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, 60, 4055.

2) Takahashi, S.; Ishii, A.; Nakata, N. *Chem. Commun.* **2021**, 57, 6728.

7 員環構造をもつクロロシランの合成

(学習院大理) ○玉井柊羽・高橋慎太郎・狩野直和

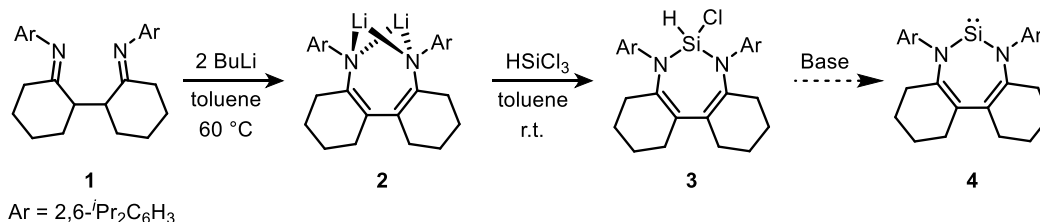
Synthesis of a chlorohydrosilane bearing a seven-membered ring framework (*Faculty of Science, Gakushuin University*) ○Shu Tamai, Shintaro Takahashi, Naokazu Kano

Cyclic diaminosilylenes exhibit high thermal stability, whereas their nucleophilic and electrophilic reactivity is lower than that of acyclic silylenes. In this study, we have designed an *N*-heterocyclic silylene featuring a seven-membered ring to achieve both high thermal stability and high reactivity. 1,4-Butanediimine was dilithiated with BuLi, and the dianion was then reacted with HSiCl₃ to give a chlorohydrosilane featuring a seven-membered ring structure. Conversion of the chlorohydrosilane to silylene with a base will be reported.

Keywords : silylene, seven-membered ring, nitrogen-containing heterocycles, chlorosilane, diimine

環状ジアミノシリレンは高い熱的安定性を示す一方で、求核的および求電子的な反応性は非環状シリレンと比べて低い。そこで、二価ケイ素を7員環に組み込めばケイ素中心の結合角が大きくなり、環状構造に由来する安定性に加えて高い反応性をもつシリレンが合成可能になると考えた。本研究では、7員環内に二価ケイ素を含む *N*-ヘテロ環状シリレンの前駆体として、7員環構造を持つクロロシランの合成を行った。

ジイミン **1** に対して2当量の *n*-BuLi をトルエン中、60 °Cで反応させることでジリチオ体 **2** を合成した。ジリチオ体 **2** の生成は各種 NMR 測定で確認し、最終的に X 線結晶構造解析にて構造を決定した。ジリチオ体 **2** は、二つの窒素原子が二つのリチウム原子にキレート配位する構造をとっていた。単離したジリチオ体 **2** にトリクロロシランをトルエン中、室温で反応させたところ、クロロシラン **3** をジイミン **1** との混合物として得た。クロロシラン **3** の ²⁹Si NMR では ¹H とのカップリングを伴った二重線が−34 ppm (*J*_{SiH} = 285 Hz) に観測された。この化学シフト値は他の環状ジアミノクロロシランの場合と同程度であることから、**3** の生成が確認できた。今後、クロロシラン **3** の単離を行い、塩基を用いた脱塩化水素反応によってシリレン **4** の合成を検討する予定である。



1) Jacobs, B. P.; Wolczanski, P. T.; Lobkovsky, E. B. *Inorg. Chem.* **2016**, 55, 4223.

有機ゲルマニウム化合物 3-(trihydroxygermyl)propanoic acid との新たな相互作用性を示すジオール化合物の探索

(株式会社浅井ゲルマニウム研究所¹⁾ ○柴田 峻也¹・島田 康弘¹・中村 宜司¹
 Study of diol compounds that show novel type complex formation with the organogermanium compound 3-(trihydroxygermyl)propanoic acid (Asai Germanium Research Institute Co., Ltd.¹⁾ ○Shunya Shibata¹, Yasuhiro Shimada¹, Takashi Nakamura¹

The organogermanium compound, 3-(trihydroxygermyl)propanoic acid (THGP), can interact with molecules having a vicinal *cis*-diol in the cyclic structure. On the other hand, it has not been confirmed whether THGP can interact with compounds having a vicinal diol on the linear chain. In this study, we used molecules containing glycolic acid and citric acid to investigate the interaction with THGP by ¹H-NMR Spectroscopy. The results showed that THGP interacts with vicinal diols in the α -hydroxy acid structure, and the interaction is sensitive to pH, with the intensity of the interaction depending on the type of functional group. **Keyword** : Organogermanium compound; Intermolecular interactions; Complex formation; Vicinal diol; Glycolic acid

有機ゲルマニウム化合物 3-(trihydroxygermyl)propanoic acid (THGP)は、水溶液中においてビスナルシスジオールを持つ分子と相互作用して複合体を形成する¹⁾。この作用によって、THGP は細胞レベルで抗炎症作用やメラニン産生抑制作用といった、様々な生理活性を発揮することが報告されている²⁾³⁾。これまで、THGP との相互作用が確認されている分子のほとんどは、環状構造上にビスナルシスジオールを有する分子であった。一方で、自由回転が可能な直鎖上にビスナルジオールを持つ分子の調査は、未だ行われてこなかった。

本研究では、直鎖上にビスナルジオールを持つ非環状分子と THGP の相互作用を¹H-NMR を用いて調査した。結果、THGP が α -ヒドロキシ酸(AHA)とビスナルジオールを介して相互作用することを明らかにした。また、従来の環状構造上にビスナルシスジオールを持つ分子では、pH が酸性になるにつれて作用性が減衰したが、AHA に対しては pH が酸性になるほど非常に強化された(図 1)。加えて、AHA 誘導体別に相互作用の強弱を調査した結果、側鎖に付く官能基の種類によって相互作用の強さに差が見られたので、その詳細についても報告する。

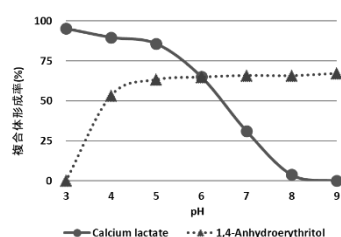


図 1 pH による複合体形成率の変化

- 1) Nakamura, T., Shimada, Y., Takeda, T., Sato, K., Akiba, M., & Fukaya, H. (2015). *Future medicinal chemistry*, 7(10), 1233–1246.
- 2) Azumi, J., Shimada, Y., Takeda, T., Aso, H., & Nakamura, T. (2022). *International Journal of Molecular Sciences*, 23(21), 13364.
- 3) Azumi, J., Takeda, T., Shimada, Y., Aso, H., & Nakamura, T. (2019). *International Journal of Molecular Sciences*, 20(19), 4785.

フェナレニル型二座配位子を有するインジウム 1 価錯体の合成と反応性

(阪大院工¹・阪大 ICS-OTRI²) ○植田友也¹・兒玉拓也^{1,2}・鳶巢守^{1,2}

Synthesis and Reactivity of Indium(I) Complexes Bearing a Phenalenyl-Based Ligand

(¹Graduate School of Engineering, Osaka University, ²ICS-OTRI, Osaka University)

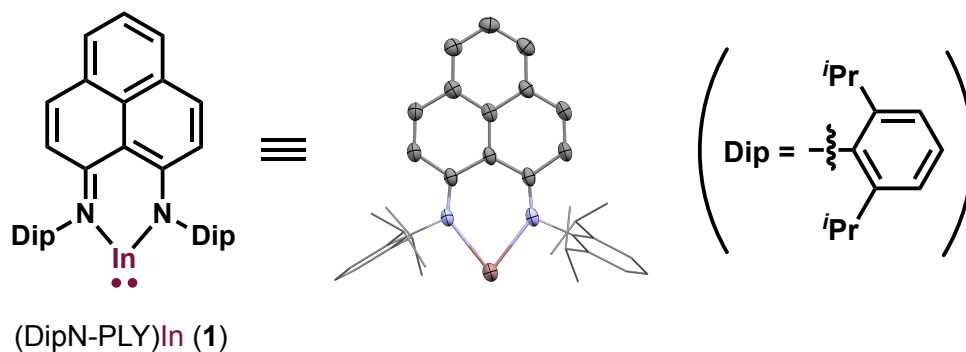
○Tomoya Ueda,¹ Takuya Kodama,^{1,2} Mamoru Tobisu^{1,2}

Group 13 metallylenes (:ER, E = group 13 element), a series of monovalent group 13 compounds, have played a crucial role in the development of modern main group element chemistry because of their unique molecular structures, electronic properties and reactivities.¹

We recently reported gallylenes bearing a phenalenyl scaffold.^{2,3} Herein, we applied the above ligand to indylene, which is a heavier analog of gallylene. We report on the synthesis, properties and reactivities of (DipN-PLY)In **1**, with comparison to its gallylene counterpart.

Keywords : Main Group Elements, Low Valent Complex, Indium, Indylene, Phenalenyl

13 族メタリレンは、+1 価の酸化状態をとる 13 族化学種であり、低原子価中心に由来する特異な反応性を示すことから注目を集めている¹。最近われわれの研究グループでは、窒素上にかさ高い Dip 基を有するフェナレニル²型配位子 DipN-PLY を用いたガリウム 1 価錯体を報告した³。今回われわれはガリレンの高周期類縁体であるインジレンに上記配位子を適用した。本発表では、インジレン **1** の合成、物性、および反応性についてガリレンとの比較を交え報告する。



1) He, M.; Hu, C.; Wei, R.; Wang, X.-F.; Liu, L. L. *Chem. Soc. Rev.*, **2024**, 53, 3896.

2) Mukherjee, A.; Sau, S. C.; Mandal, S. K. *Acc. Chem. Res.* **2017**, 50, 1679.

3) Kodama, T.; Mukai, N.; Tobisu, M. *Inorg. Chem.* **2023**, 62, 6554.