

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

📅 Wed. Mar 26, 2025 3:55 PM - 5:15 PM JST | Wed. Mar 26, 2025 6:55 AM - 8:15 AM UTC 🏛️
[B]A301(A301, Bldg. 1, Area 2 [3F])

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

Chair: Hiroki Takezawa, Hiroyasu Tabe

🇯🇵 Japanese

3:55 PM - 4:05 PM JST | 6:55 AM - 7:05 AM UTC

[[B]A301-1vn-01]

Hybridization of MOFs and Metal Carbonates to Regulate CO₂ Release Reactivity

○Aki Kamiya¹, Kentaro Kadota¹, Satoshi Horike¹ (1. Kyoto Univ.)

🇯🇵 Japanese

4:05 PM - 4:15 PM JST | 7:05 AM - 7:15 AM UTC

[[B]A301-1vn-02]

Synthesis and Photoreaction of Nanoporous Metal Complexes with Anthracene Moieties

○Ryoga Umemura¹, Junichi Usuba¹, Jenny Pirillo¹, Liyuan Qu¹, Shinpei Kusaka¹, Yuh Hijikata¹, Hiroaki Iguchi¹, Ryotaro Matsuda¹ (1. Nagoya Univ.)

🇯🇵 Japanese

4:15 PM - 4:25 PM JST | 7:15 AM - 7:25 AM UTC

[[B]A301-1vn-03]

Synthesis and Properties of Kagomé-type Zn(II)-MOF with Azobenzene Moieties

○Yukimasa Shioda¹, Junichi Usuba¹, Jenny Pirillo¹, Liyuan Qu¹, Shinpei Kusaka¹, Yuh Hijikata¹, Hiroaki Iguchi¹, Ryotaro Matsuda¹ (1. Nagoya university)

🇯🇵 Japanese

4:25 PM - 4:35 PM JST | 7:25 AM - 7:35 AM UTC

[[B]A301-1vn-04]

Ligand Exchange Reactions of Zinc Complexes Bearing Protic Pincer-Type Isoindoline-Bis(pyrazole) Ligands

○Yuki Kajitani¹, Wei-Syuan Lin², Shigeki Kuwata¹ (1. Ritsumeikan University, 2. Science Tokyo)

🇬🇧 English

4:35 PM - 4:45 PM JST | 7:35 AM - 7:45 AM UTC

[[B]A301-1vn-05]

Werner-type Zn complex showing photoinduced guest release

○Nuo CHEN¹, Yuki Saito^{1,2}, Xin ZHENG^{1,2}, Shin-ichiro NORO^{1,2} (1. Graduate School of Environmental Science, Hokkaido University, 2. Faculty of Environmental Earth Science, Hokkaido University)

🇯🇵 Japanese

4:45 PM - 4:55 PM JST | 7:45 AM - 7:55 AM UTC

[[B]A301-1vn-06]

Spherical Zinc(II) assembly as a scaffold of photo-induced electron transfer reactions

○Shungo Yoshimura¹, Shunta Negisi¹, Junpei Yuasa¹ (1. Tokyo University of Science)

🇯🇵 Japanese

4:55 PM - 5:05 PM JST | 7:55 AM - 8:05 AM UTC

[[B]A301-1vn-07]

Development of micro crystalline sponge method using microED

○Yoshihiro Yano¹, Satoshi Yoshida¹, Naruhiko Adachi², Yusuke Yamada³, Sota Sato¹, Makoto Fujita¹ (1. The Univ. of Toyko, 2. Univ. of Tsukuba, 3. Tohoku Univ.)

◆ Japanese

5:05 PM - 5:15 PM JST | 8:05 AM - 8:15 AM UTC

[[B]A301-1vn-08]

Preparation and Application of ZIF Particles Encapsulating Fluorophores

○Shiori Koguchi¹, Yutaka Hitomi¹ (1. Doshisha)

金属－有機構造体と金属炭酸塩の複合化による CO₂ 放出反応性の制御

(京大理¹・京大院理²) ○神谷 愛希¹・門田 健太郎²・堀毛 悟史²

Hybridization of MOFs and Metal Carbonates to Regulate CO₂ Release Reactivity (¹*Faculty of Science, Kyoto University*, ²*Graduate School of Science, Kyoto University*) ○Aki Kamiya,¹ Kentaro Kadota,² Satoshi Horike²

Metal carbonates, which reversibly fix and release CO₂, are an important CO₂ cycle carrier. On the other hand, metal carbonates require high energy to release CO₂ due to the suppressed CO₂ diffusion at the dense structure. In this study, we incorporate metal carbonates into metal-organic frameworks (MOFs) as porous scaffold to improve the CO₂ release reactivity. MIL-101 composed of Cr³⁺ and terephthalate linkers was focused because of its large pore size that allows easy introduction of particles. Metal carbonates were hybridized with Cr³⁺-based MIL-101 by a two-step double solvents method.

Keywords : Metal Carbonates; Metal-Organic Frameworks; CO₂ capture and storage

CO₂を可逆的に固定・放出する金属炭酸塩は、重要な CO₂ 循環キャリアである。一方で、金属炭酸塩には一般的に CO₂ 放出温度が高いという課題がある。密なイオン結晶である金属炭酸塩では物質拡散が抑制され、CO₂ 放出に高いエネルギーが必要となるためである。金属炭酸塩のナノ粒子化により物質拡散の促進を試みた例もあるが、粒子間の凝集により反応性が低下する課題も残る。

本研究では、ナノ細孔を有する金属－有機構造体 (MOFs) に金属炭酸塩を複合化することで、CO₂ 放出反応特性の向上を図った。熱的・化学的に安定で 30 Å以上の細孔サイズを有する、Cr³⁺とテレフタル酸からなる MIL-101 を用いた。MOF へのナノ粒子の導入では、それぞれ疎水性と親水性の二種類の溶媒を用いた導入方法が有効である¹⁾。本研究では、この方法を用いて金属炭酸塩の前駆体である NaHCO₃ と金属硝酸塩を順次反応させ、MIL-101 と金属炭酸塩の複合化を検討した (Fig. 1)。MOF/金属炭酸塩の複合体の CO₂ 放出反応性を議論する。

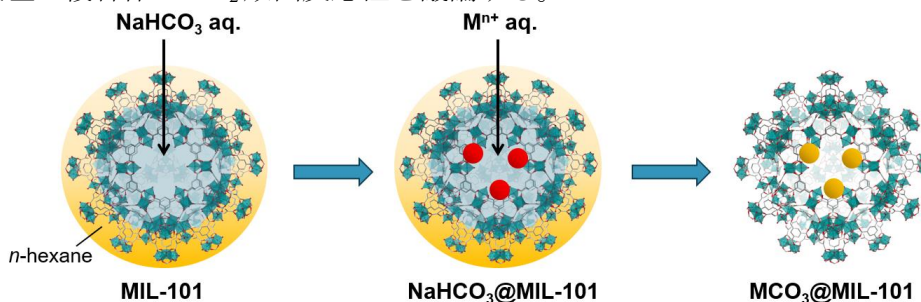


Fig. 1 Schematic illustration of introducing metal carbonates into MIL-101 by a two-step double solvents method.

1) A. Aijaz *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 13926.

アントラセン部位を有するナノポーラス金属錯体の合成と光反応

(名大院工) ○梅村 凌我・薄葉 純一・Jenny Pirillo・Liyuan Qu・日下 心平・土方 優・井口 弘章・松田 亮太郎

Synthesis and Photoreaction of Nanoporous Metal Complexes with Anthracene Moieties.
(Graduate School of Engineering, Nagoya University) ○Ryoga Umemura, Junichi Usuba, Jenny Pirillo, Liyuan Qu, Shinpei Kusaka, Yuh Hijikata, Hiroaki Iguchi, Ryotaro Matsuda

Nanoporous metal complexes (NMC), which are obtained by the self-assembly of metal ions and organic ligands, have numerous nanopores inside. NMCs are capable of expressing the functions of metal ions and organic ligands on the pore surface, and their adsorption and separation functions of various molecules has been investigated. Oxygen is widely used in industry and medical field. However, it is difficult to selectively separate oxygen from nitrogen and argon because of their similar boiling points and molecular sizes. Therefore, there is a need to develop techniques and materials that can selectively separate oxygen from air in a simple and easy manner.

In this study, we focused on anthracene, which is reversibly converted to anthracene endoperoxide by addition and desorption of a singlet oxygen. We thought that the incorporation of anthracene into NMC would enable the selective trapping of oxygen at around room temperature through the generation of singlet oxygen and its reaction with anthracene upon photoirradiation. On the other hand, as anthracene to anthracene endoperoxide show large structural change including the interconversion of the carbon atoms at positions 1 and 9 between sp^2 and sp^3 , there should be enough spaces around anthracene. We investigated to develop such NMCs. In fact, a MOF was synthesized using ligands with anthracene moieties, investigated its reaction between the anthracene moieties and oxygen upon photoirradiation experiments in the presence of oxygen.

Keywords : Nanoporous metal complexes, Anthracene, Photoreaction, Singlet oxygen

金属イオンと有機配位子が自己集合することで得られるナノポーラス金属錯体(NMC)は内部に無数のナノ細孔を有している。NMCは金属イオンや有機配位子が有する機能を細孔表面において発現させることが可能であり、これを利用した様々な分子の吸着や分離機能が研究されている。酸素は産業や医療などにおいて幅広く使用されている。しかし、酸素は窒素やアルゴンと沸点や分子サイズが近いため、酸素のみを選択的に分離することは難しい。そのため、簡便な方法で空気から酸素を選択的に分離可能な技術や材料の開発が必要とされている。

本研究で我々は一重項酸素の付加と脱離によりアントラセンエンドペルオキシドとの間で可逆に変化する性質を持つアントラセンに着目した。したがって、アントラセンをNMCに組み込むことで、光照射による一重項酸素の発生とアントラセンとの反応により、室温付近における酸素の選択的捕捉が可能になるのではないかと考えた。一方で、アントラセンがアントラセンエンドペルオキシドへ変化する際には1,9位の炭素原子が sp^2 と sp^3 の間での相互変換を含む大きな構造変化が起こるため、アントラセンの周囲に十分な大きさの空間が必要である。このようなNMCの開発に向けて研究を行った。実際、アントラセン部位を有する配位子を用いてNMCを合成し、酸素存在下での光照射実験によりアントラセン部位と酸素との反応性を調査した。

アゾベンゼン部位を有するカゴメ型 Zn(II)-MOF の合成および物性

(名大工¹・名大院工²) ○塩田 幸誠¹・薄葉 純一²・Jenny Pirillo²・Liyuan Qu²・日下 心平²・土方 優²・井口 弘章²・松田 亮太郎²

Synthesis and Properties of Kagomé-type Zn(II)-MOF with Azobenzene Moieties (¹*School of Engineering, Nagoya University*, ²*Graduate School of Engineering*,) ○Yukimasa Shioda,¹ Junichi Usaba,² Jenny Pirillo,² Liyuan Qu,² Shinpei Kusaka,² Yuh Hijikata,² Hiroaki Iguchi,² Ryotaro Matsuda²

Metal-organic frameworks (MOFs) are crystalline solids obtained by cross-linking metal ions with organic ligands and are expected to be used for gas storage and separation applications due to their high specific surface area. Recently, photo-responsive MOFs, in which functions and properties can be switched at any time, have been studied extensively.

In this study, we synthesized a new Kagomé-type MOF from an isophthalic acid ligand bearing an azobenzene moiety, which exhibits reversible structural changes upon UV and visible light, and a zinc(II) ion, and its structure was determined by single-crystal X-ray crystallographic analysis. Thermogravimetric analysis and gas adsorption measurements were conducted to confirm the gas-adsorbable pores in the MOF. The photoisomerization of azobenzene moieties upon light irradiation was also confirmed.

Keywords : MOF, Metal organic frameworks, Azobenzene, Kagomé-type MOF

金属有機構造体(MOF)は金属イオンを有機配位子が架橋することによって得られる結晶性固体であり、その高い比表面積からガス貯蔵やガス分離への応用に期待されている。近年、任意のタイミングで機能や物性をスイッチングできる「光応答性 MOF」の研究が精力的に進められている。

本研究では、紫外光及び可視光の光照射により可逆的な構造変化が見られる化合物であるアゾベンゼン部位を持つイソフタル酸誘導体と二価の亜鉛イオンからなる新たなカゴメ型 MOF を合成し、単結晶 X 線構造解析によってその構造を明らかにした。熱重量分析およびガス吸着測定から、得られた MOF がガスを吸着できる空孔を有していることを明らかにした。また、光照射によって MOF 中のアゾベンゼンの光異性化が進行することを明らかにした。

プロテックなイソインドリン-ビス(ピラゾール)配位子をもつピンサー亜鉛錯体の配位子交換反応

(立命館大生命¹・科学大物質理工²) ○梶谷 裕樹¹・林 暉軒²・桑田 繁樹¹

Ligand Exchange Reactions of Zinc Complexes Bearing Protic Pincer-Type Isoindoline-Bis(pyrazole) Ligands (¹College of Life Sciences, Ritsumeikan University, ²School of Materials and Chemical Technology, Science Tokyo) ○Yuki Kajitani,¹ Wei-Syuan Lin,² Shigeki Kuwata¹

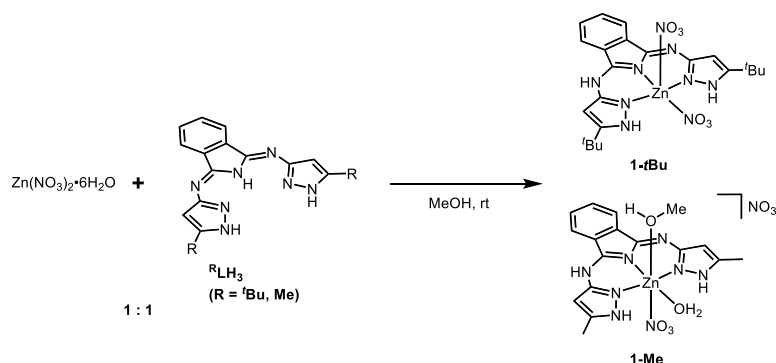
We have recently explored coordination chemistry of polyprotic 1,3-bis(5-*tert*-butylpyrazol-3-ylimino)isoindoline ligand (^RLH₃; R = Me, ^tBu) and their deprotonation reaction on the metal platforms.¹ We report here synthesis of the nitratozinc complexes **1** as new entries of ^RLH₃ zinc complexes.² Their structures and ligand substitution reaction are also described.

Treatment of zinc nitrate hexahydrate with an equimolar amount of ^RLH₃ in methanol at room temperature led to the formation of the cationic complex [Zn(NO₃)(MeOH)(H₂O)(^{Me}LH₃)]NO₃ (**1-Me**) and [Zn(NO₃)₂(^tBuLH₃)] (**1-*t*Bu**). X-ray analysis revealed that **1-Me** contains a methanol and aqua ligands and has a six-coordinate structure, whereas **1-*t*Bu** is five-coordinate compound without any solvent ligand. Addition of ^{Me}LH₃ to **1-*t*Bu** and that of ^tBuLH₃ to **1-Me** resulted in exchange of the pincer ligand.

Keywords : Zinc; Pyrazole; Isoindoline; Proton-response; Ligand Exchange

当研究室では最近、三つのプロトン応答部位をもつビス(ピラゾール-3-イルイミノ)イソインドリン (^RLH₃; R = Me, ^tBu) の配位挙動と金属上での脱プロトン化について検討している¹⁾。その一環として本研究では、^RLH₃ 配位子をもつ亜鉛錯体²⁾であるニトラト錯体 **1** を合成するとともに、その配位子交換を検討したので報告する。

硝酸亜鉛六水和物に対して 1 当量の ^{Me}LH₃ を加え、メタノール中、室温で攪拌したところ、[Zn(NO₃)(MeOH)(H₂O)(^{Me}LH₃)]NO₃ (**1-Me**) が得られた。単結晶 X 線構造解析の結果、**1-Me** は 1 分子のメタノールと水が配位した 6 配位八面体構造をとることがわかった。一方 ^tBuLH₃ を用いた同様の反応からは、溶媒和のない 5 配位錯体 **1-*t*Bu** が得られた。また **1-*t*Bu** に ^{Me}LH₃ を、**1-Me** に ^tBuLH₃ をそれぞれ加えるとピンサー配位子の交換反応が進行した。当日はその詳細についても述べる。



1) T. Toda, S. Kuwata, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2021**, 647, 1471.

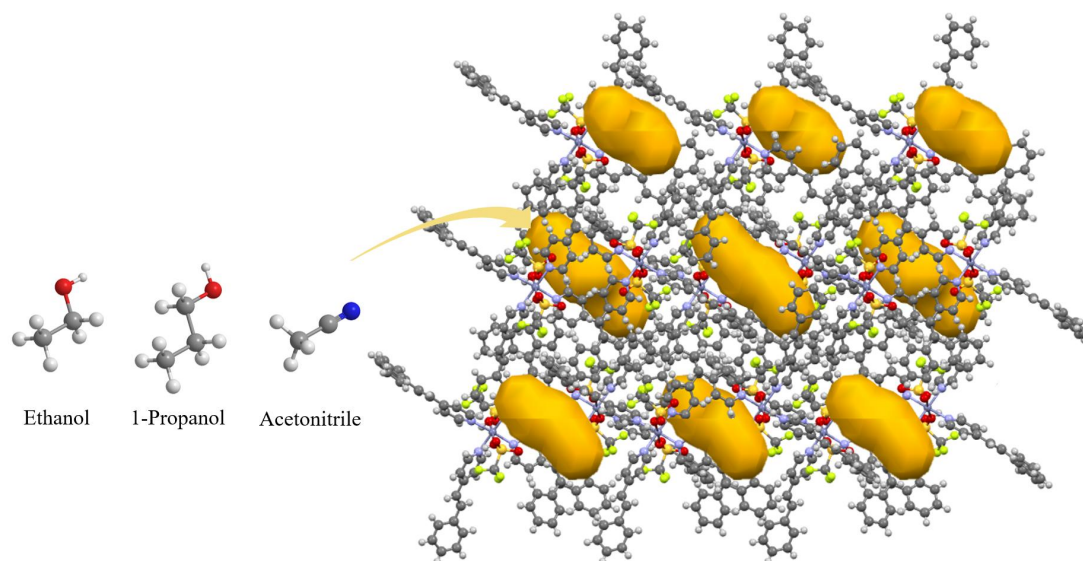
2) 梶谷、林、桑田、第 14 回 CSJ 化学フェスタ、P8-063 (2024).

Werner-type Zn complex showing photoinduced guest release

(¹Graduate School of Environmental Science, Hokkaido University, ²Faculty of Environmental Earth Science, Hokkaido University) ○ Nuo Chen,¹ Yuki Saito,^{1,2} Xin Zheng,^{1,2} Shin-ichiro Noro^{1,2}

Keywords: Werner clathrates, Photodimerization, Photoinduced guest release

Guest-release materials can contribute to applications in medical, food, and materials chemistry. If guest release can be controlled using external stimuli, more advanced release materials could be developed.¹ Among these stimuli, a light stimulus has significant advantages due to easy control of movement and conformation, quick response, and no requirement of additional components.² Previously, we found that the Werner-type Zn complex, $[\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2(4\text{-spy})_4] \cdot 2\text{THF}$ ($1 \cdot 2\text{THF}$, 4-spy = 4-styrylpyridine), exhibited the photodimerization reaction in the solid state and released the THF guest molecules only during light irradiation.³ Herein, we synthesized the Werner-type Zn complexes with different kinds of guest molecules, $[\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2(4\text{-spy})_4] \cdot 2\text{guest}$ ($1 \cdot 2\text{guest}$, guest = ethanol, 1-propanol and acetonitrile). The single crystal X-ray diffraction analysis indicated that all complexes exhibited a similar porous structure with isolated cavities including guest molecules. The photoreactivity and photo-induced guest release properties will be discussed.



1) J. Liang, Y. B. Zulkifli, S. Choy, Y. Li, M. Gao, B. Kong, J. Yun, K. Liang, *Environ. Sci. Technol.* **2020**, *54*, 11356. 2) S. Yamada, N. Uematsu, K. Yamashita, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12100. 3) Y. Zhang, X. Zheng, Y. Saito, T. Takeda, N. Hoshino, K. Takahashi, T. Nakamura, T. Akutagawa, S. Noro. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2024**, *63*, e202407924.

亜鉛集積球状錯体の合成と光誘起電子移動反応場としての利用

(東理大理) ○吉村 駿吾・根岸 駿太・湯浅 順平

Spherical Zinc(II) assembly as a scaffold of photo-induced electron transfer reactions

(*Fac. Sci., TUS*) ○Shungo Yoshimura, Shunta Negishi, Junpei Yuasa

Here, we have synthesized a spherical $\text{Zn}_{12}\text{L}_{12}$ complex from a C_3 -symmetric ligand with three imidazole binding sites and Zn^{2+} ions. The spherical structure was directly determined by X-ray diffraction analysis.

Keywords : zinc, C_3 -symmetric ligand, supramolecular complex, photoinduced electron transfer

体心立方格子は面心立方や六方最密充填などの最密充填と比べて大きな空隙率をもつ。従ってナノスケールの大きさをもつ球状の超分子を「巨大な原子」として見立て体心立方格子型に配列することができれば、その特異な内部空隙を利用したユニークな化学反応場を提供できると考えられる。一方で、ナノメートルサイズの半径をもつ球状超分子構造を合理的な設計指針によって溶液系で形成させ、さらにこれらを非最密充填構造である体心立方格子型に配列し結晶化することは極めて困難である。本研究では、1.1 nm の半径をもつ $\text{Zn}_{12}\text{L}_{12}$ 型の球状錯体を合成し、これらを体心立方格子型に配列させた結晶の作成に成功した。この体心立方格子型の球超分子配列を光酸化反応の場として利用した結果について報告する。

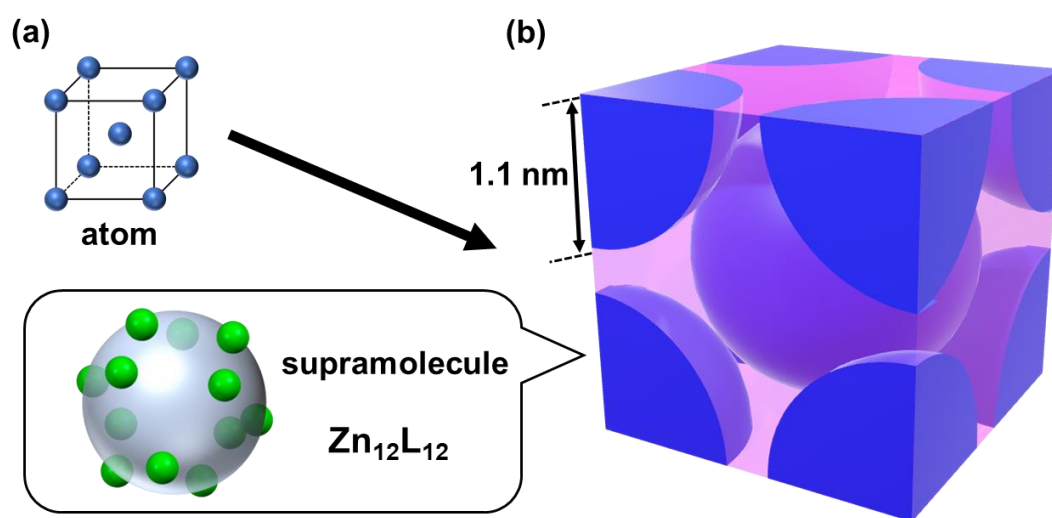


Figure. (a) A body-centered cubic lattice (porosity : 32%) be composed of atoms, and (b) the body-centered cubic lattice be composed of supramolecules (blue cube) and reaction field (pink space).

1) Ogata, D.; Koide, S.; Kishi, H.; Yuasa, J. *Nat. Commun.*, **2024**, *15*, 4412.

microED を用いた極微小結晶スポンジ法の開発

(東大¹・筑波大²・東北大³) ○矢野 義紘¹・吉田 知史¹・安達 成彦²・山田 悠介³・佐藤 宗太¹・藤田 誠¹

Development of micro crystalline sponge method using microED

(¹The Univ. of Tokyo, ²Univ. of Tsukuba, ³Tohoku Univ.) ○Yoshihiro Yano¹, Satoshi Yoshida¹, Naruhiko Adachi², Yusuke Yamada³, Sota Sato¹, Makoto Fujita¹

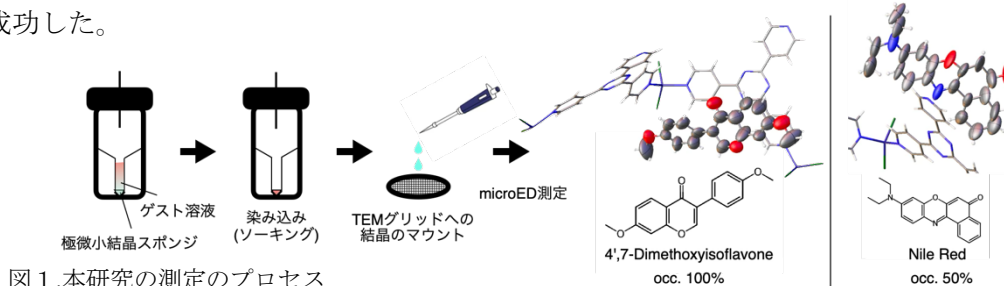
The crystalline sponge (CS) method is a technique for the 3D structural analysis of organic molecules without the need for crystallization and has contributed to the efficient analysis of small amounts of samples. This technique enables single-crystal X-ray structural analysis of samples in μg scale by using CS crystals encapsulating guest molecules.

However, there is a strong demand for analysis with even smaller sample volumes, both in industry and academia. Conventional CS crystals are in the tens to hundreds of μm size range, but it is expected that the amount of soaked sample can be significantly reduced by reducing the crystal size. In this study, a new crystalline sponge method was developed with micro-size CS crystals of less than $1\ \mu\text{m}$. As the photon flux is insufficient for this crystal size using synchrotron radiation X-ray sources, the microED method, which uses electron beams with stronger interaction with molecules, was used. By acquiring and integrating electron diffraction data from some micro CS crystals encapsulating guest molecules, the host framework of micro CS and the structures of the encapsulated 4',7-Dimethoxyisoflavone and Nile Red were successfully observed.

Keywords : Crystalline sponge method, microED, Molecular structure analysis, Microcrystals

結晶スポンジ法は、結晶化を必要とせずに有機分子の三次元構造解析を可能にする技術であり、微量試料の効率的な解析に貢献してきた。この手法では結晶スポンジにゲスト分子を染み込ませることにより、 μg スケールの試料で単結晶 X 線構造解析が可能である。

しかし、さらに微量な試料量での解析の要望は産学問わずに高い。従来の結晶スポンジは数十から数百 μm 程度のサイズであるが、結晶サイズを小さくすると染み込ませる試料量を大きく低減できると期待される。本研究では、 $1\ \mu\text{m}$ 以下の極微小サイズの結晶スポンジを用いた構造解析法を開発した。このサイズでは放射光 X 線源を使用しても輝度が不十分であるため、より物質との相互作用の強い電子線を利用する microED 法を利用した。ゲスト分子を染み込ませた複数の極微小結晶スポンジから電子回折データを取得し、統合することで、結晶のホスト骨格と、包接されている 4',7-Dimethoxyisoflavone および Nile Red の構造の観測に成功した。



蛍光団を内包した金属有機構造体の作製と応用

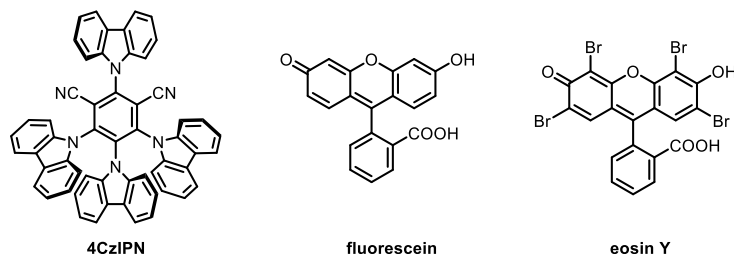
(同志社大理工) ○小口 詩織・人見 穰

Preparation and Application of ZIF Particles Encapsulating Fluorophores (*Department of Science and Engineering, Doshisha University*) ○Shiori Koguchi, Yutaka Hitomi

Fluorescein does not exhibit fluorescence in its solid state. However, when encapsulated within the pores of ZIF-8 (Zeolitic Imidazole Frameworks-8), a metal-organic framework synthesized from zinc ions and 2-methylimidazole, it has been reported to exhibit a high fluorescence quantum yield of up to 98% in its solid state.¹ Additionally, it has been reported that when 4CzIPN (2,4,5,6-tetrakis(carbazol-9-yl)isophthalonitrile), which exhibits thermally activated delayed fluorescence (TADF), is encapsulated in ZIF-11, a framework synthesized from benzimidazole and zinc ions, its fluorescence lifetime significantly extends from 2.37 ns to 14.8 ns.² In this study, we synthesized ZIF-8 and ZIF-11 encapsulating fluorescein, 4CzIPN, and Eosin Y individually, as well as ZIF-8 and ZIF-11 encapsulating two types of fluorophores simultaneously. The fluorescence properties of fluorescein, 4CzIPN, and Eosin Y encapsulated within the ZIF pores were thoroughly investigated. Furthermore, the possibility of fluorescence energy transfer (FRET) between two fluorophores within the same ZIF structure was also explored in detail, and the results are presented here.

Keywords : Fluorophore; MOF; ZIF

固体状態の fluorescein は蛍光を示さないが、亜鉛イオンと 2-メチルイミダゾールから合成可能な金属有機構造体である ZIF-8 (Zeolitic imidazole frameworks-8) の空孔に内包された場合、固体状態においても、高い蛍光量子収率 (最大 98%) を示すことが報告されている[1]。また、熱活性化遅延蛍光を示す 4CzIPN を、ベンズイミダゾールと亜鉛イオンから合成可能な ZIF-11 に内包した場合、4CzIPN の蛍光寿命が 2.37 ns から 14.8 ns に大幅に延長されることも報告されている[2]。本研究では、fluorescein、4CzIPN、eosin Y をそれぞれ内包した ZIF-8 および ZIF-11 粒子の合成に加え、二種類の蛍光団を内包する ZIF-8 および ZIF-11 粒子を合成した。これらの ZIF 粒子について、ZIF 空孔に内包された単独の蛍光団の蛍光特性を調べるとともに、二種類の蛍光団間における蛍光エネルギー移動の可能性についても検討したので報告する。



- 1) T. Xiong, Y. Zhang, L. Donà, M. Gutiérrez, A. F. Möslein, A. S. Babal, N. Amin, B. Civalleri, J.-C. Tan, *ACS Appl. Nano Mater.* **2021**, 4, 10321-10333.
- 2) H. Takeda, M. Takeda, H. Yoshioka, H. Minamide, Y. Oki, C. Adachi, *Opti. Mater. Express*, **2019**, 9, 1150-1160.