

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]A307(A307, Bldg. 1, Area 2 [3F])

[[B]A307-1am] 09. Coordination Chemistry, Organometallic Chemistry

Chair: Hiroaki Kotani, Yasuhiro Funahashi

🇯🇵 Japanese

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

[[B]A307-1am-01]

Synthesis and Reactions of Low-valent Fe and Co Amides Semi-Stabilized by Aromatic Rings

○Kazuma Tanaka¹, Shinnosuke Otsuka¹, Tsubasa Hatanaka¹, Yasuhiro Funahashi¹ (1. Osaka Univ.)

🇯🇵 Japanese

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

[[B]A307-1am-02]

Synthesis and Catalysis of a Linear Trinuclear Iron Complex Supported by Bis(amido)-1,8-Naphthyridine Ligands

○Yuzuki Seki¹, Takashi Komuro¹, Hisako Hashimoto¹ (1. Tohoku Univ.)

🇯🇵 Japanese

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

[[B]A307-1am-03]

Construction of Iron-Sulfur Clusters Bearing Hydrogen Bonds in the Cavity of a Cage-Type Ligand

○Koki Nagamatsu¹, Tsubasa Hatanaka¹, Yasuhiro Funahashi¹ (1. Osaka Univ.)

🇯🇵 Japanese

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

[[B]A307-1am-04]

Synthesis and Properties of Magnetic Ionic Liquids Using Iron Salts

○Marina Kawata¹, Yumiko Takagi¹ (1. Kagawa University)

🇯🇵 Japanese

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

[[B]A307-1am-05]

Catalytic Dinitrogen Conversion by Heterobimetallic Complexes with 1,1'-Bis(arylamide)metallocene Ligands

○Yu Sato¹, Asahi Suzuki¹, Hinano Kusunose¹, Tsubasa Hatanaka¹, Yasuhiro Funahashi¹ (1. Osaka Univ.)

🇬🇧 English

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

[[B]A307-1am-06]

Synthesis and Properties of Iron Complexes Bearing SiCN-Type Pincer Ligands

○Kaidai Kimoto¹, Takashi Komuro¹, Hisako Hashimoto¹ (1. Tohoku University)

🇯🇵 Japanese

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

[[B]A307-1am-07]

Synthesis and Reactions of Dinuclear Iron Complexes Bridged by Amide and Imide Ligands with a Macrocyclic Ligand Bearing Bis(imino)pyrrole Moieties

○Ami Hirata¹, Keita Yamanaka¹, Tsubasa Hatanaka¹, Yasuhiro Funahashi¹ (1. Osaka Univ.)

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

Break

◆ Japanese

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

[[B]A307-1am-08]

Controlled Synthesis of Solid Solution MOFs Using Polymer Templates

○Masanobu Matsuura¹, Nobuhiko Hosono², Takashi Uemura² (1. School of Engineering, The University of Tokyo, 2. Graduate School of Engineering, The University of Tokyo)

◆ Japanese

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

[[B]A307-1am-09]

New Spectrochemical Series: A Two-Dimensional Approach to Controlling Ligand Field Splitting

○Tomohiko Ishii¹, Kazuyoshi Ogasawara², Genta Sakane³ (1. Kagawa University, 2. Kwansei Gakuin University, 3. Okayama University of Science)

◆ Japanese

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

[[B]A307-1am-10]

Structural change of a Fe-Co tetranuclear complex with chiral amphiphilic anions by mechanical stimuli

○Aiko Fujisawa¹, Soyoka Iitsuka¹, Daiki Nakamura², Nozomi Mihara¹, Takuya Shiga¹, Ayumi Ishii², Masayuki Nihei¹ (1. University of Tsukuba, 2. WASEDA University)

◆ English

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

[[B]A307-1am-11]

Metal-substitution effect on the magnetic properties of an iron(II) octacyanidonitrate(IV) complex

○Itsuki Fukagawa¹, Kenta Imoto¹, Koji Nakabayashi¹, Yuuki Mineo¹, Shin-ichi Ohkoshi¹ (1. The Univ. of Tokyo)

◆ Japanese

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

[[B]A307-1am-12]

Structures and Magnetic Properties of Iron(II) SCO Complexes with Paramagnetic Bis(pyrazolyl)pyridine Ligands

○Yoshimasa Noguchi¹, Rina Takano¹, Takayuki Ishida¹ (1. The University of Electro-Communications)

◆ Japanese

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

[[B]A307-1am-13]

Kinetic Studies on Substrate Oxidation Reactions by Compound I model complexes with Hydrophobic Cavity

○Masataka Takeuchi¹, Tomoya Ishizuka¹, Lianyu Wei¹, Shogo Tanaka¹, Takahiko Kojima¹ (1. Univ. of Tsukuba)

◆ Japanese

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

[[B]A307-1am-14]

Preparation and catalytic activity of novel iron-dinitrogen complexes bearing *N*-heterocyclic carbene-based PCP-type pincer ligands

○Kohei Sudo¹, Shogo Kuriyama¹, Yoshiaki Tanabe¹, Yoshiaki Nishibayashi¹ (1. The Univ. of Tokyo)

芳香環による準安定化を利用した低原子価鉄およびコバルトアミド錯体の合成と反応

(阪大院理)○田仲 航馬・大塚 信之介・畑中 翼・船橋 靖博

Synthesis and Reactions of Low-valent Fe and Co Amides Semi-Stabilized by Aromatic Rings
(Osaka Univ.) ○Kazuma Tanaka, Shinnosuke Otsuka, Tsubasa Hatanaka, Yasuhiro Funahashi

To achieve challenging small molecule activation, we are studying low-valent first-row transition metal complexes with highly electron-donating ligands. In this study, we performed synthesis and reactions of Fe(I) and Co(I) amide complexes having aromatic rings as auxiliary coordination sites. Fe(II) and Co(II) precursors **1–4** were prepared with HL^{Ph} or HL^{Mes} , and subsequent reduction yielded the desired Fe(I) and Co(I) amide complexes **1'–4'**. As expected, the complexes **1'–4'** exhibited high reactivity toward organic substrates. For example, reaction of the $\text{L}^{\text{Mes}}\text{Co}^{\text{I}}$ complex **4'** with an enyne resulted in oxidative cyclization of the enyne, forming a cobalacycle complex. Furthermore, these low-valent complexes were found to mediate catalytic hydrogenation and isomerization of olefins.

Keywords : Coordinatively Unsaturated; Amide Complexes; Aromatic Rings; Low-valent Complexes; Reduction

第一遷移系列元素を用いて高難度の小分子活性化を達成するために、電子供与性の高い配位子を有する配位不飽和な低原子価錯体が盛んに研究されている。これらの研究では、錯体の分解を抑制するために、配位子骨格にホスフィンなどの π 酸性の配位部位を導入した例が多いが、我々は金属-芳香環相互作用を利用した準安定化を試みた。本発表では、相互作用可能な部位としてビフェニル部位を持つ2種類のアミド配位子 L^{Ph} および L^{Mes} を用いた、低原子価の鉄およびコバルト錯体の合成と反応を報告する。

配位子 HL^{Ph} に対し、塩基として $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ を作用させた後、0.5 当量の FeCl_2 または CoCl_2 を加えることで $\text{L}^{\text{Ph}}_2\text{M}$ ($\text{M} = \text{Fe}$ (**1**), Co (**2**)) を得た。また、同様の手順で HL^{Mes} を脱プロトン化し、1 当量の FeCl_2 または CoCl_2 を加えることで、 $[\text{L}^{\text{Mes}}\text{MCl}]_2$ ($\text{M} = \text{Fe}$ (**3**), Co (**4**)) を得た。さらにそれぞれの錯体に対し、還元剤として KC_8 を作用させることで、目的する鉄一価およびコバルト一価錯体 **1'–4'** を得た (Figure 1)。以上の錯体はすべて X 線構造解析により構造を決定した。合成した一価錯体は高い反応性を有していることが明らかとなり、例えば $\text{L}^{\text{Mes}}\text{Co}^{\text{I}}$ 錯体 **4'** とエンインとの反応では、酸化的環化反応が進行し、メタラサイクル錯体が生成することがわかった。また、オレフィンの水素添加反応や異性化反応を触媒できることも見出した。

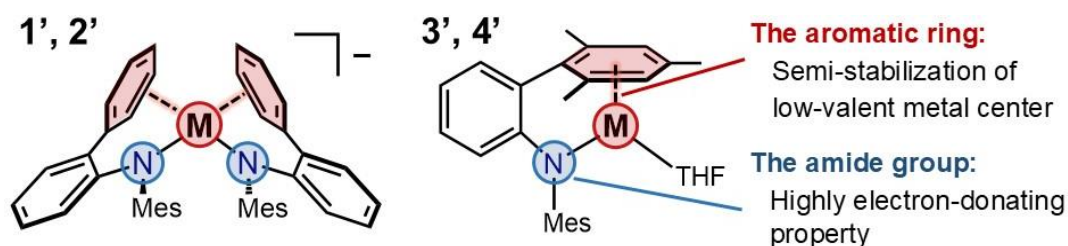


Figure 1. $\text{L}^{\text{Ph}}_2\text{M}^{\text{I}}$ 錯体(左)および $\text{L}^{\text{Mes}}\text{M}^{\text{I}}$ 錯体(右) ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}$)

ビス(アミド)–1,8-ナフチリジン配位子に保持された直線型三核鉄錯体の合成および触媒作用

(東北大院理) ○関 優月・小室 貴士・橋本 久子

Synthesis and Catalysis of a Linear Trinuclear Iron Complex Supported by Bis(amido)–1,8-Naphthyridine Ligands (*Graduate School of Science, Tohoku University*) ○Yuzuki Seki, Takashi Komuro, Hisako Hashimoto

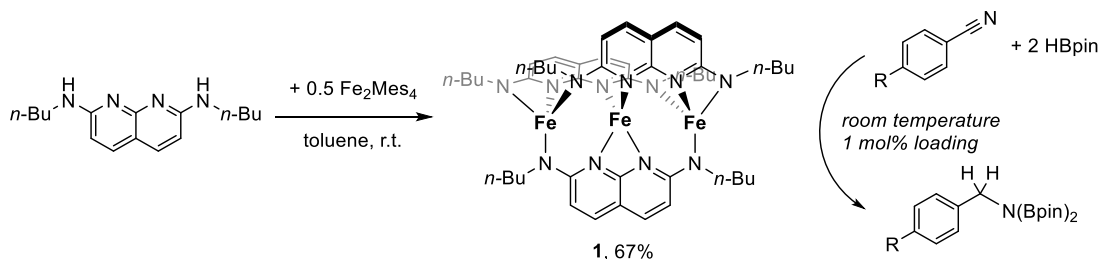
The development of highly active catalysts based on earth-abundant iron is an urgent issue for realizing a sustainable society. In this study, we aimed to develop a multinuclear iron catalyst, which is expected to facilitate activation of substrates via metal–metal cooperation.

The reaction of 2,7-bis(butylamino)–1,8-naphthyridine with Fe_2Mes_4 (Mes = 2,4,6-trimethylphenyl) afforded paramagnetic complex **1** in 67% isolated yield. Single-crystal X-ray diffraction analysis revealed that **1** has a linear triiron core supported by three bis(amido)–naphthyridine ligands. Magnetic susceptibility of **1** was determined by the Evans method, which indicated that **1** has $S = 2$ spin state in solution at room temperature. Complex **1** catalyzed double hydroboration of aryl nitriles at room temperature efficiently.

Keywords : Multinuclear Complex; Iron; Nitrogen-Based Multidentate Ligand; Catalyst; Hydroboration

最も資源豊富な遷移金属元素である鉄を利用した高活性な触媒の開発は、持続可能な社会の実現に向けた優先課題である¹⁾。我々は金属–金属間の協働作用による基質活性化の促進が期待できる多核鉄触媒の開発に取り組んでいる。

今回、2,7-ビス(ブチルアミノ)–1,8-ナフチリジン²⁾と Fe_2Mes_4 との反応により、ヒドロアミノ基の脱プロトン化が起こり、三核鉄錯体 **1** が単離収率 67%で得られた (Scheme 1)。単結晶 X 線構造解析より、**1** は直線状に 3 つの鉄原子が配列した構造をとり、この Fe_3 骨格に 3 つのビス(アミド)–ナフチリジンが四座で架橋配位していることが明らかになった。溶液中の磁化率を Evans 法により求めたところ、室温で **1** は分子全体で $S = 2$ のスピン状態にあることが示唆された。錯体 **1** は、芳香族ニトリルの二重ヒドロホウ素化を室温で高収率で進行させる触媒として働くことが分かった。



Scheme 1. 三核鉄錯体 **1** の合成および触媒作用

1) (a) I. Bauer, H.-J. Knölker, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 3170. (b) D. Wei, C. Darcel, *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 2550. 2) J. Taubitz, U. Lüning, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 5922.

籠型配位子の内部空間を用いた水素結合を有する鉄硫黄クラスターの構築

(阪大院理) ○長松 幸輝・畑中 翼・船橋 靖博

Construction of Iron–Sulfur Clusters Bearing Hydrogen Bonds in the Cavity of a Cage-Type Ligand (*Osaka Univ.*) ○Koki Nagamatsu, Tsubasa Hatanaka, Yasuhiro Funahashi

In order to construct iron-sulfur clusters with unique frameworks, we employed a cage-type ligand containing three bis(imino)pyrrole moieties. A [2Fe–2S] cluster was synthesized by reaction of the cage-type ligand with $\text{Fe}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$, 4- $t\text{BuC}_6\text{H}_4\text{SH}$, and S_8 , followed by addition of H_2O . The [2Fe–2S] cluster was found to feature a hydrogen bond between the bridging sulfide and the pyrrole moiety. Furthermore, the hydrogen bond distance was shown to vary depending on the charge and the oxidation state of the cluster.

Keywords : Model Complexes; Iron–Sulfur Clusters; Cage-Type Ligands; Hydrogen Bonds; Redox Behavior

生体内に存在する金属クラスターの中には特異な構造や性質を持つものが数多く知られているが、タンパク質内部の空間の形状やアミノ酸残基の配置により、それらのクラスターは構築され、興味深い機能を発現していると予想される。本研究では、天然に見られる鉄硫黄クラスターの特異な機能の再現に向けて、籠型配位子 $\text{H}_3\text{L}^{\text{Pr}}$ を用いて鉄硫黄クラスターの構築と反応を行った。

籠型配位子 $\text{H}_3\text{L}^{\text{Pr}}$ に対して $\text{Fe}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$ 、4- $t\text{BuC}_6\text{H}_4\text{SH}$ 、 S_8 、および H_2O を順次作用させることにより、[2Fe–2S]クラスター**1**を得た(Figure 1)。得られた錯体の X 線回折から、ピロリル部位とイミン部位がそれぞれ 1 つずつプロトン化されていること、またそのピロール部位が架橋スルフィドと水素結合を形成していることが明らかとなった。なお、電荷の釣り合いから鉄の形式酸化数は $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ であると推定された。つづいて、 NaO^tBu または KO^tBu を錯体**1**に作用させることで、イミン部分のプロトンが脱離した**2**および**3**を得た。さらに、 FcPF_6 を用いて**3**の化学酸化を行うことで、1 電子酸化体**4**を得た。得られたクラスターの構造を比較したところ、錯体の電荷や鉄の酸化数の変化に応じて、水素結合の距離が変化することが明らかとなった。

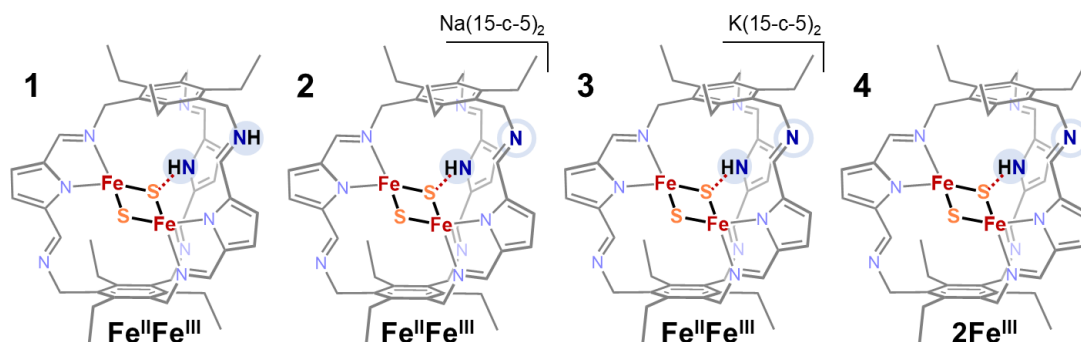


Figure 1. 水素結合を有する[2Fe–2S]クラスター**1–4**の構造

鉄塩を用いた磁性イオン液体の合成及びその特性

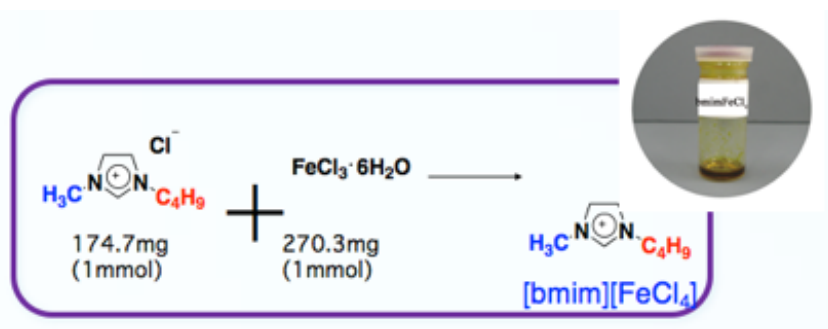
(香川大教育) ○川田 菜里奈・高木 由美子

Synthesis and Properties of Magnetic Ionic Liquids Using Iron Salts (*Faculty of Education, Kagawa University*) Marina Kawata, Yumiko Takagi

When an equimolar amount of crystals of 1-butyl-3-methylimidazolium chloride and crystals of iron(III) chloride hexahydrate were mixed, an endothermic solid-state reaction occurred, and a dark brown liquid of tetrakis(chloro)iron(III)-1-butyl-3-methylimidazolium was formed in the lower layer, while water formed the main layer in the upper layer. However, when the mixing ratio was changed, it was confirmed that there were cases where the layers of magnetic ionic liquid and the layers of water did not separate, and cases where layers with weak magnetism were formed.

Keywords : *Ionic Liquids; Teaching Materials; Ionic Liquid Gel*

イオンは、中学校で学習する項目の重要な内容である。本研究は強磁性体である金属塩と溶媒和することが可能であるイオン液体に着目し、磁性流体に変わる新たな物質として注目されている磁性イオン液体の合成を行った。1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムクロリドの結晶と塩化鉄(Ⅲ)六水和物の結晶を等モルで混合したところ、吸熱固相反応が起こり、暗褐色のテトラキスクロロ鉄(Ⅲ)-1-ブチル3-メチルイミダゾリウムの液体と水が生成した。この混合割合を変えると、磁性イオン液体の層と水が主の層が分離しない場合や、磁石応答の弱い層ができる場合などが生じた。そこで、混合比を変えて、磁性イオン液体を種々作成し、合成した磁性イオン液体について、熱的特性を調べ、それぞれの層の熱重量分析(TG)曲線、示差熱分析(DTA)曲線及び示差熱走査熱量測定(DSC)曲線の形状を比較し、熱的安定性や含有物質の推定を行った結果について述べる。



- 1) Review. C. Biao, L. Quan, Z. Baozhong, *Progress in Chemistry*, **2012**, 24, 225-234.
- 2) J. Wang, H. Yao, Y. Nie, L. Bai, X. Zhang, J. Li, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, 51, 3776-3782.
- 3) Y. Takagi, Y. Kusunoki, Y. Yoshida, H. Tanaka, G. Saito, K. Katagiri, T. Oshiki. *Aust. J. Chem.*, **2012**, 65, 1557-1560.
- 4) Y. Takagi, *Chemistry Teacher International*, **2025** asap.

1,1'-ビス(アリールアミド)メタロセン配位子を有する異種金属二核錯体による触媒的窒素分子変換反応

(阪大院理) ○佐藤 優・鈴木 朝陽・楠瀬 ひなの・畑中 翼・船橋 靖博

Catalytic Dinitrogen Conversion by Heterobimetallic Complexes with 1,1'-Bis(arylamide)metallocene Ligands (*Osaka Univ.*) ○ Yu Sato, Asahi Suzuki, Hinano Kusunose, Tsubasa Hatanaka, Yasuhiro Funahashi

In order to achieve more challenging activation of small molecules, we are studying complexes of first-row transition metals featuring highly electron-donating ligands. In this study, we employed vanadocene and chromocene bisamides as ligands, and we performed synthesis of iron and cobalt complexes, and dinitrogen conversion using the synthesized complexes as a catalyst. As a result, various heterobimetallic complexes were synthesized by reaction of FeCl_2 or CoCl_2 with alkali metal salts of the ligands. We were also able to obtain iron(I) and cobalt(I) complexes by reduction of the complexes with potassium graphite, respectively. Importantly, using each heterobimetallic complex as a catalyst, we accomplished dinitrogen conversion to obtain $\text{N}(\text{SiMe}_3)_3$ from N_2 . The influence of the substituents on the nitrogen atoms and the kind of the metal center on the yield of amine will be discussed.

Keywords : Low-valent Complexes; Metallocene; Amide Ligands; Catalytic Dinitrogen Conversion; Heterobimetallic Complexes

我々は電子供与性の高いアミド配位子を導入した第一遷移系列錯体の合成と小分子活性化を行っている。本研究では、バナドセンまたはクロモセンを骨格内に有するビスアミド配位子を用いて鉄およびコバルト錯体を合成し、得られた錯体を触媒として用いた窒素分子変換反応を行った。アミド配位子を有する低原子価の鉄およびコバルト錯体は通常不安定であるが、上記の配位子を用いた場合には、金属中心がメタロセン部位との相互作用により準安定化されることで分解を抑制できると期待される。

窒素原子上の置換基としてメシチル基、フェニル基、または *t*-ブチルフェニル基を有するメタロセンビスアミド配位子に FeCl_2 または CoCl_2 を作用させることで、対応する二核錯体をそれぞれ合成した(Figure 1)。さらに、一部の錯体に関しては、 KC_8 との反応により、Fe(I)や Co(I)錯体へと誘導できることを確認した。合成した一連の錯体を用いて窒素分子変換反応を行ったところ、対応するアミン誘導体を得ることができた。アミンの収量に対して窒素原子上の置換基や金属中心の種類が与える影響について議論する予定である。

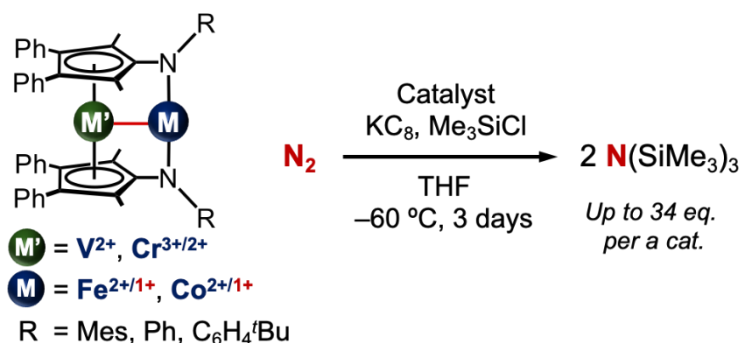


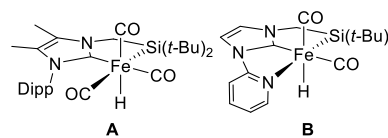
Figure 1. 合成した二核錯体と触媒的窒素分子変換反応

Synthesis and Properties of Iron Complexes Bearing SiCN-Type Pincer Ligands

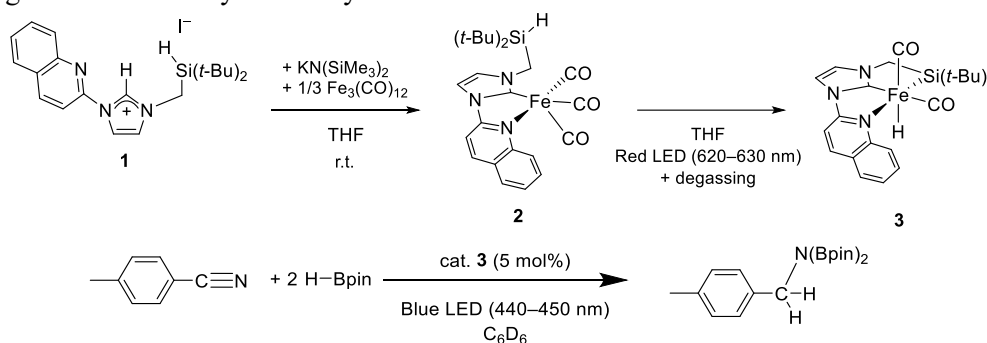
(Graduate School of Science, Tohoku University) ○Kaidai Kimoto, Takashi Komuro, Hisako Hashimoto

Keywords: Iron Catalyst; Silyl Ligand; N-Heterocyclic Carbene; Pincer Complex; Hydroboration

Replacing traditional noble metal catalysts with iron catalysts has attracted attention from a standpoint of sustainability.^[1] We have recently developed iron catalyst **A** bearing a strongly σ -donating silyl-NHC chelate ligand, which promotes double hydroboration of nitriles under UV irradiation.^[2] Moreover, our recent study revealed that related silyl-NHC-pyridine pincer complex **B** acts as a catalyst for the same reaction under visible-light irradiation by blue LED.^[3] In this work, to explore more efficient visible-light driven catalysts, we designed and synthesized an analogous pincer complex by extending the π conjugation of the pyridine unit of **B** to a quinoline unit.



The reaction of imidazolium salt **1** with $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ in the presence of $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ afforded NHC-quinoline chelate iron complex **2** in 49% yield (Scheme 1). Complex **2** was then converted to silyl-NHC-quinoline pincer complex **3** in 78% yield upon irradiation with red LED and repeated degassing. The UV-visible spectrum of complex **3** showed an absorption band in the visible light region of ca. 450–500 nm, which is red-shifted from that of complex **B** by ca. 50 nm. Furthermore, we investigated the catalytic activity of complex **3** for the double hydroboration of *p*-tolunitrile with pinacolborane (HBpin) under irradiation by blue LED (440–450 nm) at room temperature, which gave *N,N*-bis(boryl)amine in 47% NMR yield. Exploration of substrate scope of hydroboration catalyzed by **3** and **B**, and mechanistic investigation are currently underway.



Scheme 1. Synthesis and catalysis of a silyl-NHC-quinoline pincer-ligated iron complex

1) I. Bauer, H. J. Knölker, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 3170. 2) T. Komuro, K. Hayasaka, K. Takahashi, N. Ishiwata, K. Yamauchi, H. Tobita, H. Hashimoto, *Dalton Trans.* **2024**, *53*, 4041. 3) T. Komuro, K. Yamauchi, H. Hashimoto, *Joint Meeting of the Tohoku Area Chemistry Societies*, **2024**, 1P018.

ビス(イミノ)ピロール部位を有する大環状配位子を用いたアミドおよびイミド架橋二核鉄錯体の合成と反応

(阪大院理) ○平田 愛弥・山中 慶太・畑中 翼・船橋 靖博

Synthesis and Reactions of Dinuclear Iron Complexes Bridged by Amide and Imide Ligands with a Macrocyclic Ligand Bearing Bis(imino)pyrrole Moieties (*Osaka Univ.*) ○Ami Hirata, Keita Yamanaka, Tsubasa Hatanaka, Yasuhiro Funahashi

We have previously found that a diiron disilazide complex **1** can be synthesized by the reaction of the macrocyclic ligand H_2L^{Pr} with iron bisamide. In this study, we synthesized complexes with μ -amide and μ -imide ligands using **1**, and studied their reactivity. The diiron(II) anilide-bridged complex **2** was successfully synthesized by the reaction of **1** with aniline. Notably, **2** catalyzed the disproportionation of 1,2-diphenylhydrazine, quantitatively producing aniline and azobenzene. In addition, the diiron(III) sulfide-bridged complex **3** was synthesized by reacting **1** with 4-*t*-BuC₆H₄SH and S₈. Furthermore, the diiron(III) imide-sulfide-bridged complexes **4** and **5** were obtained by the reaction of **3** with PPh₃ and N₃R (R = Ad, Mes).

Keywords: Macrocyclic Ligands; Dinuclear Iron Complexes; Anilide Complexes; Imide-Sulfide Complexes; Disproportionation

我々はこれまでに、大環状配位子 H_2L^{Pr} に対し鉄ビスアミドを作用させることで二核鉄ジシラジド錯体 **1** が得られること、また **1** を出発として様々な架橋配位子を有する二核錯体が合成可能なことを見出している(**Figure 1**)。今回、架橋配位子としてアミド (NR_2^-) やイミド (NR_2^+) を導入した錯体を合成し、その反応性を調査した。

目的とする二核鉄(II)アニリド架橋錯体 **2** は、**1** に対しアニリンを作用させ合成した。興味深いことに、**2** は1,2-ジフェニルヒドラジンの不均化反応を触媒可能であり、室温で4.5時間後には定量的にアニリンおよびアゾベンゼンが生成することがわかった。本反応の中間体として、二核鉄(III)ビス- μ -イミド種の形成が示唆されたため、続いてイミド架橋錯体の合成を試みた。その結果、**1** に対し4-*t*-BuC₆H₄SHとS₈を順次作用させることで二核鉄(III)スルフィド架橋錯体 **3** が、さらに**3** に対しPPh₃とN₃R (R = Ad, Mes)を作用させることで二核鉄(III)イミド-スルフィド架橋錯体 **4**、**5** が合成できた。電気化学測定の結果、錯体 **4**、**5** はイミド配位子の高い電子供与性により、酸化還元波が錯体 **3** と比較して負側に観測されることがわかった。

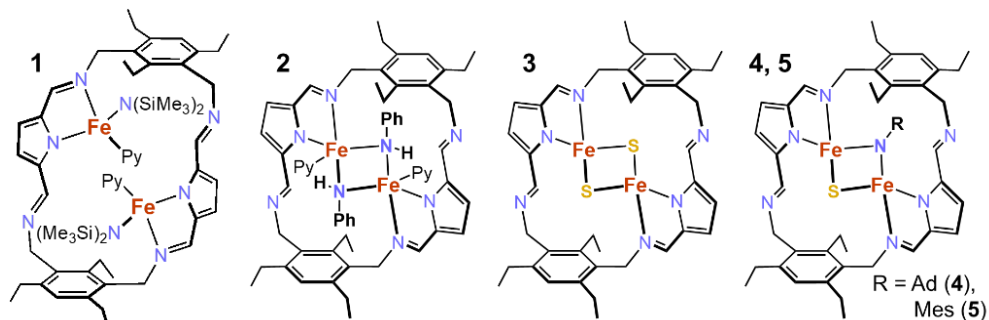


Figure 1. 錯体 1–5 の構造

高分子テンプレートを用いた固溶体 MOF の制御合成

(東大工¹・東大院工²) 松浦 匡伸¹・植村 卓史²・細野 暢彦²

Controlled Synthesis of Solid Solution MOFs Using Polymer Templates (¹*Faculty of Engineering, The University of Tokyo*, ²*Graduate School of Engineering, The University of Tokyo*) ○Masanobu Matsuura,¹ Takashi Uemura,² Nobuhiko Hosono²

Metal-organic frameworks (MOFs) have been used not only as gas adsorbents but also as templates for polymer synthesis. In this study, we used polymers as templates for MOF synthesis. A solid solution MOF (MIL-88B) composed of Fe and Co was synthesized in the presence of poly(4-vinylpyridine) (P4VP) (Fig. 1a). In the presence of P4VP, the MOF was successfully formed by incorporating P4VP into the pores, which resulted in an increased amount of Co incorporation compared to the MOF synthesized without P4VP. Moreover, the presence of P4VP led to improved crystallinity of the MOF. In contrast, when the same synthesis was conducted in the presence of 4-ethylpyridine (EP), no changes were observed in either the Co content in the MOF or its crystallinity. This finding highlights a novel strategy for controlling the metal arrangement in solid solution MOFs through polymer templating.

Keywords : Metal-organic frameworks, polymer, template, iron, solid solution

金属有機構造体 (MOF) はガス分離のための吸着剤としてだけでなく、高分子合成のテンプレートとしても利用されてきた。本研究では逆に高分子をテンプレートとすることで MOF の構造を制御することを試みた。配位性の poly(4-vinylpyridine) (P4VP) 存在下で Fe と Co からなる金属固溶体 MOF (MIL-88B) を合成した (Fig. 1a)。ここで、軟らかい塩基である 4VP モノマーは、Fe より軟らかい酸である Co イオンと相互作用しやすく、MOF 内の金属配列制御が可能になると考えた。P4VP 存在下で Fe/Co 固溶体 MOF を合成したところ、P4VP は MOF の細孔内へ取り込まれるだけでなく、P4VP 非存在下で合成した MOF に比べ Co 導入量の増加が確認された。さらに興味深いことに、P4VP 存在下では MOF の結晶性の向上が見えられた。一方、比較としてポリマーではない 4-ethylpyridine (EP) 存在下で同様の MOF 合成を行ったところ、MOF 内の Co 量の変化および結晶性に変化は見られなかった。以上より、ポリマーがテンプレートとして MOF の形成過程に細孔内へ取り込まれることで、固溶体の金属組成に影響を与えることを見出した。本発見は固溶体 MOF 中の金属配列を高分子によって制御する新技術につながると期待される。

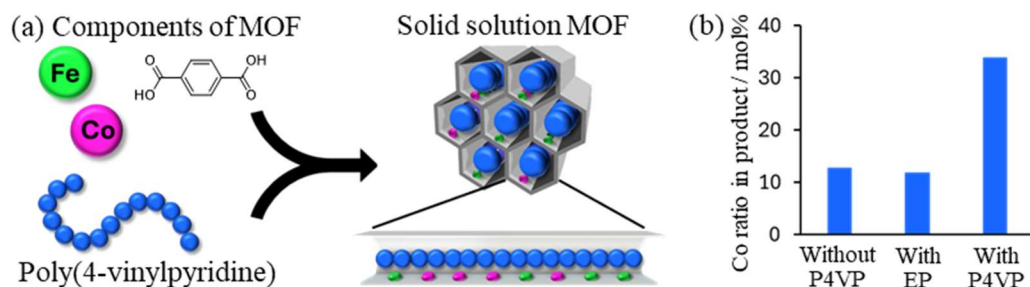


Fig. 1. (a) Schematic illustration of the synthesis of solid solution MOF. (b) Co ratio in the solid solution MOF. The feed ratio of Fe/Co was 6/4.

分光化学系列の新展開：配位子場分裂制御への二次元的アプローチ

(香川大創造工¹・岡山理大教育推進機構²・関西学院大理³)

○石井 知彦¹・坂根 弦太²・小笠原 一禎³

New Spectrochemical Series: A Two-Dimensional Approach to Controlling Ligand Field Splitting (¹*Faculty of Engineering and Design, Kagawa University*, ²*Institute for the Advancement of Higher Education, Okayama University of Science*, ³*Faculty of Science, Kwansei Gakuin University*) ○Tomohiko Ishii,¹ Genta Sakane,² Kazuyoshi Ogasawara³

This work presents a comprehensive analysis of ligand field splitting and spin states in six-coordinated octahedral metal complexes ML_6 . A novel two-dimensional spectrochemical series was developed, integrating 17 metal ions and 29 ligands to systematically evaluate ligand field splitting trends using the DV-X α and relativistic DVME molecular orbital methods (Fig. 1). The work also explores spin polarization calculations to predict spin state transitions, offering valuable insights into magnetic material design. The findings demonstrate that ligand field splitting and spin states can be precisely controlled through the interplay of metal ions and ligands. This work enhances our understanding of electronic structures and magnetic properties in coordination compounds, paving the way for innovative applications in material science and coordination chemistry.

Keywords : *Ligand Field Splitting; Two-Dimensional Spectrochemical Series; Electronic States; Spin States; Magnetic Materials*

本研究では、八面体六配位金属錯体における配位子場分裂の制御とスピン状態の予測に関する包括的な解析を行った¹⁾。従来の分光化学系列を拡張し、金属イオンおよび配位子の組み合わせを二次元マトリックスで表した新しい分光化学系列を構築した (Fig. 1)。DV-X α 分子軌道法と相対論版 DVME 法を用いて配位子場分裂エネルギーを定量化し、その結果をもとに 29 種類の配位子と 17 種類の金属イオンの組み合わせにおけるエネルギー分裂の傾向を明らかにした。また、スピン分極計算を通じて、スピン状態の遷移条件を定量的に評価し、磁性材料設計への応用の可能性を検討した。本研究の成果は、金属錯体の電子構造と物性に関する理解を深めるとともに、新規材料設計の指針となることが期待される。

1) "Exploring Spin States and Ligand Field Splitting in Metal Complexes: a Theoretical Analysis of Spin-Orbital Interactions and Magnetic Properties", T. Ishii, K. Ogasawara, and G. Sakane, *Dalton Transactions*, **2024**, 53, 7175-7189.

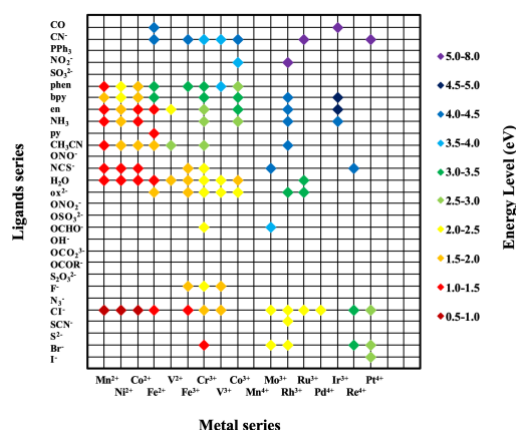


Fig. 1 2D Spectrochemical series.

キラルな両親媒性アニオンを有する鉄-コバルト四核錯体の機械的刺激による構造変化

(筑波大学¹, 早稲田大学²) ○藤澤 藍子¹・飯塚 そよか¹・中村 大輝²・三原 のぞみ¹・志賀 拓也¹・石井 あゆみ²・二瓶 雅之¹

Structural change of a Fe-Co tetranuclear complex with chiral amphiphilic anions by mechanical stimuli

(¹Univ. of Tsukuba, ²WASEDA Univ.) ○Aiko Fujisawa¹, Soyoka Iitsuka¹, Daiki Nakamura², Nozomi Mihara¹, Takuya Shiga¹, Ayumi Ishii², Masayuki Nihei¹

Cyanide-bridged iron-cobalt tetranuclear complexes (**1**²⁺) are known to exhibit electron transfer-coupled spin transition depending on temperature changes or the formation and dissociation of hydrogen bonds (Fig. 1). We have reported a composite of the tetranuclear complex and a chiral amphiphilic anion **1X**₂ exhibiting reversible spin transition behavior and structural changes upon adsorption and desorption of water^[1]. In this work, mechanical stimuli are utilized to induce the spin transition behavior and the change of the assembly structure in **1X**₂. When as-prepared green crystals of **1X**₂ was ground, it turned to deep red powder. The deep red powder turned to green powder after exposure to water vapor. PXRD and CD measurements revealed that the crystals of the composite lost crystallinity and chirality after grinding. By exposing the resulting powder to water vapor, the crystallinity was greatly recovered associating with the spin state change.

Keywords: heterometal multinuclear complex; spin transition; vapochromism; mechanochromism; chirality

シアニ化物架橋鉄-コバルト環状 4 核錯体(**1**²⁺)は、温度変化や末端 CN 基の水素結合形成・解離により、LS 状態(Co^{III}_{LS}Fe^{II}_{LS})と HS 状態(Co^{II}_{HS}Fe^{III}_{LS})の間の電子移動共役スピントランジションを示す(Fig. 1)。我々は、キラルな両親媒性アニオンと環状 4 核錯体からなる複合体 **1X**₂ の結晶が、水の吸脱着による可逆なスピントランジションと構造変化を示すことを報告している^[1]。本研究では、機械的刺激による **1X**₂ のスピントランジション挙動及び集積構造の変化について調査した。合成直後の **1X**₂ の緑色結晶(LS)をすりつぶすと濃赤色粉末(HS)に変化し、この粉末を水蒸気下で加熱すると緑色粉末(LS)に変化した。PXRD および CD 測定から、**1X**₂ のキラルな集積構造がすりつぶしによって崩壊した後、水蒸気曝露により回復したことがわかった。以上より、複合体 **1X**₂ は、すりつぶしにより可逆なスピントランジション挙動と集積構造の変化を示すことが明らかになった。

[1] N. Mihara *et al*, *Dalton Trans.*, **2024**, 53, 7190–7196.

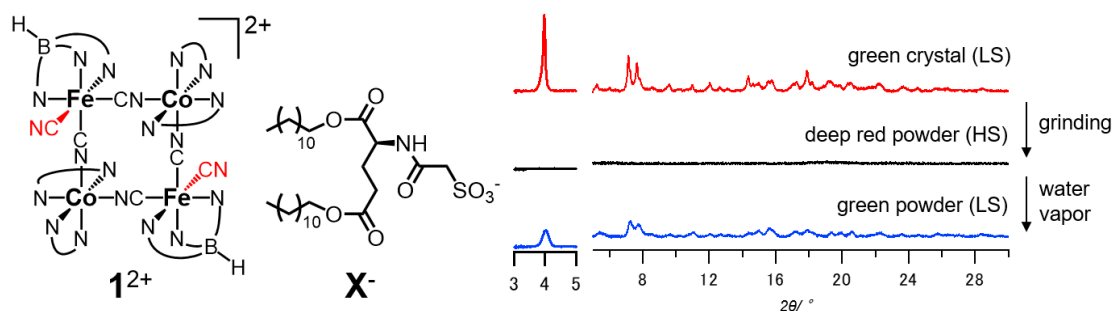


Fig. 1 Change in the PXRD patterns of **1X**₂ upon grinding and exposure to water vapor.

Metal-substitution effect on the magnetic properties of an iron(II) octacyanidonioate(IV) complex

(¹Graduate School of Science, The University of Tokyo) ○Itsuki Fukagawa,¹ Kenta Imoto,¹ Koji Nakabayashi,¹ Yuuki Mineo,¹ Shin-ichi Ohkoshi¹

Keywords: Spin crossover; Magnetic phase transition; Cyanido-bridged metal complex

Multi-functional materials^{1,2} in response to the external stimuli of temperature, light, and pressure are attracting much attention in many research fields. Iron(II)-octacyanidonioate(IV) complexes are one of the multi-functional materials, showing spin crossover (SCO), ferrimagnetism, and photomagnetism. The photo-induced magnetization is caused by strong antiferromagnetic superexchange interactions between high spin Fe^{II} (Fe^{II}_{HS}, $S = 2$) and Nb^{IV} ($S = 1/2$) sites through the cyanides in which the Fe^{II}_{HS} sites are produced from low spin Fe^{II} (Fe^{II}_{LS}, $S = 0$) sites by light-induced excited spin-state trapping (LIESST). Recently, we prepared a cyanido-bridged Fe^{II}-Nb^{IV} complex, Fe^{II}₂[Nb^{IV}(CN)₈](dpp)₄·6H₂O (dpp = 1,3-di(4-pyridyl)propane, **FeNb**) with the SCO and photo-induced magnetization. The transition temperature of the SCO was 120 K and the Curie temperature (T_C) of the photo-induced state was 15 K. Herein, we report a Mn^{II}-substituted Fe^{II}-Nb^{IV} complex, Mn^{II}_{0.52}Fe^{II}_{1.48}[Nb^{IV}(CN)₈](dpp)₄·6H₂O (**MnFeNb**) for improving magnetic properties like a Curie temperature. The Rietveld analysis for the powder X-ray diffraction pattern of **MnFeNb** reveals that the crystal structure of **MnFeNb** is the same as that of **FeNb** which has the three-dimensional cyanido- and dpp-bridged coordination network (Figure 1). **MnFeNb** shows the SCO around 116 K with the change of 45% Fe^{II} sites from Fe^{II}_{HS} to Fe^{II}_{LS} sites on cooling, which is lower than 64% of **FeNb** (Figure 2a). The magnetic measurements reveal that **MnFeNb** is a ferrimagnet with T_C of 35 K (Figure 2b). Thus, the substitution with Mn^{II} ($S = 5/2$) provides effective magnetic couplings resulting in long range magnetic ordering with such a Curie temperature.

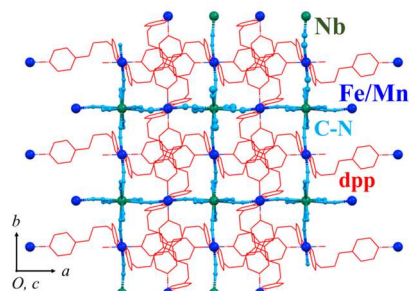


Figure 1. The crystal structure of **MnFeNb** along the c -axis.

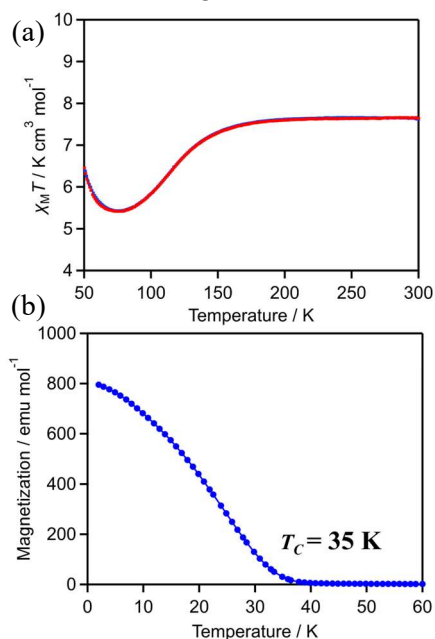


Figure 2. (a) $\chi_M T - T$ plot of **MnFeNb** at 1000 Oe (b) Magnetization vs. temperature curves of **MnFeNb** at 30 Oe.

- 1) S. Ohkoshi, S. Takano, K. Imoto, M. Yoshikiyo, A. Namai, H. Tokoro, *Nat. photonics* **2014**, 8, 65-71.
- 2) S. Ohkoshi, K. Nakagawa, M. Yoshikiyo, A. Namai, K. Imoto, Y. Nagane, F. Jia, O. Stefanczyk, H. Tokoro, J. Wang, T. Sugahara, K. Chiba, K. Motodohi, K. Isogai, K. Nishioka, T. Momiki, R. Hatano, *Nat. Commun.*, **2023**, 14, 8466.

常磁性ビス(ピラゾリル)ピリジン鉄(II)錯体の構造及び磁気特性

(電通大院情報理工¹) ○野口 義正¹・高野 莉奈¹・石田 尚行¹

Structures and Magnetic Properties of Iron(II) SCO Complexes with Paramagnetic Bis(pyrazolyl)pyridine Ligands (¹*The University of Electro-Communications*) ○Yoshimasa Noguchi,¹ Rina Takano,¹ Takayuki Ishida¹

Paramagnetic spin crossover (SCO) ligands have potential applications not only because their Fe^{2+} complexes induce SCO, but also because their SCO-specific structural and magnetic changes can be used to create new switching devices. In this study, we synthesized Fe^{2+} complexes with introducing nitroxide into 2,6-bis(pyrazol-1-yl)pyridine (**1-bpp-4-NO**). The ESR measurement showed that the larger hyperfine on pyridine N than that of the previous work¹⁾ (Figure 1). The crystallographic analysis clarified the formula $[\text{Fe}(\text{1-bpp-4-NO})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot \text{MeOH}$ (Figure 2). Magnetic susceptibility measurements showed radical-radical antiferromagnetic interaction $2J/k_B = -16.4(11)$ K with $g = 1.993(3)$ and Fe^{2+} SCO behavior at $T_{1/2} = 382.1(6)$ K (Figure 3). The LIESST phenomenon was also observed with green or UV light irradiation at 5 K.

Keywords: spin crossover; nitroxide radical; magnetic interaction; aminoxyl

常磁性配位子を用いた Fe^{2+} スピנקロスオーバー(SCO)錯体は、それらの Fe^{2+} イオンが SCO を引き起こすだけでなく、SCO 特有の構造変化を利用した新たなスイッチングデバイスへの応用が期待できる。本研究では、2,6-bis(pyrazol-1-yl)pyridine (**1-bpp**) にニトロキシドを導入した常磁性 SCO 配位子(**1-bpp-4-NO**)及びその Fe^{2+} 錯体を合成した。**1-bpp-4-NO** の ESR 測定ではピリジン N に関わる超微細結合定数 $a_{\text{Npy}} = 0.111$ mT が、ベンゼン環スパーサーを余分に持つ先行研究の配位子¹⁾のものよりも大きかったため (Figure 1)、錯形成後には常磁性配位子スピンと Fe^{2+} イオン間のより大きな相互作用が期待される。 Fe^{2+} 錯体の X 線結晶構造解析の結果、 $[\text{Fe}(\text{1-bpp-4-NO})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot \text{MeOH}$ (**A**) の組成であることがわかり、300 K では Fe-N 結合長が 1.947(37) Å であったため低スピンであることが示された (Figure 2)。磁化率測定によりラジカル-ラジカル間反強磁性的相互作用 $2J/k_B = -16.4(11)$ K ($g = 1.993(3)$) と求められた。SCO 挙動が途中から急峻になっていることを考慮し、100-360 K で van't Hoff 式を適用して $T_{1/2} = 382.1(6)$ K と求められた (Figure 3)。この錯体では 5 K にて緑色光又は紫外光の照射により LIESST 現象が観測された。以上のことから本系は 2p-3d ヘテロスピンの磁気的カップリングが導入された SCO 系であることを明らかにした。

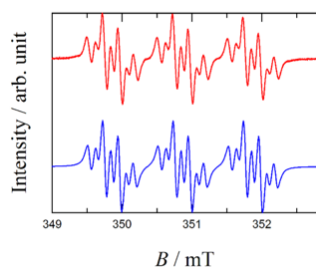


Figure 1. **1-bpp-4-NO** の ESR スペクトル

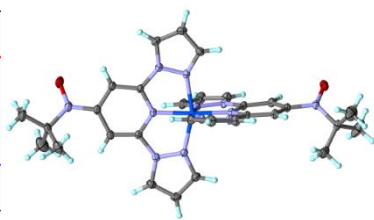


Figure 2. **A** の ORTEP 図
(MeOH、対イオンは省略)

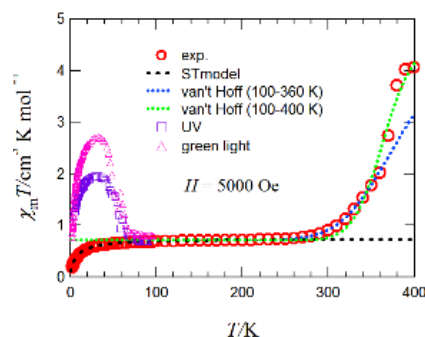


Figure 3. **A** の磁化率測定

Reference 1) A. Ondo et al., *Crystals* **2018**, *8*, 155.

疎水性キャビティをもつ Compound I モデル錯体を用いた基質酸化反応の速度論的研究

(筑波大院数物) ○竹内 将貴・石塚 智也・魏 蓮玉・田中 翔悟・小島 隆彦

Kinetic Studies on Substrate Oxidation by Compound I model complexes with Hydrophobic Cavity (*Graduate School of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba*) ○Masataka Takeuchi, Lianyu wei, Tomoya Ishizuka, Shogo Tanaka, Takahiko Kojima

In this study, we synthesized an iron-porphyrin complex (**1**), having a vacant hydrophobic cavity formed by four mesityl groups orienting to the same direction in the second coordination sphere (SCS). In the synthesis of **1**, 2-methyl-THF was used as a bulky solvent to keep the hydrophobic cavity empty. In CH_2Cl_2 at -40°C , complex **1** was treated with 1 mol eq of *m*-chloroperbenzoic acid (*m*CPBA) as an oxygen-atom-transfer oxidant to afford an iron(IV)-oxo porphyrin- π -radical cation complex (**2**), commonly known as Compound I (Figure). Kinetic analysis of the oxidation of organic substrates using complex **2** as the active species revealed that the reactivity of substrate oxidation was strongly dependent on the bulkiness of the substrate due to steric hindrance of the hydrophobic cavity in the SCS.

Keywords: iron(IV)-oxo complex; atropisomer; substrate oxidation; kinetic study; porphyrin

ヘム含有基質酸化酵素の機能に触発され、外周部の置換基を精密に制御したポルフィリン-鉄錯体を触媒とした基質酸化反応が多数報告されている¹。しかし、疎水性基質への酸化的な官能基導入に関して、まだ有効な方法が十分に確立されていない。本研究では、錯体の第二配位圏に、方向の揃った4つの疎水性置換基によって形成された疎水性キャビティを形成しうるポルフィリンの合成を行い²、鉄を配位させて鉄錯体(**1**)を合成した。合成の際、溶媒に立体障害の大きい2-メチル THF を用いることで、疎水性キャビティ部位が空の状態となった錯体 **1** を得ることに成功した。さらに -40°C の CH_2Cl_2 中において、錯体 **1** に酸素原子移動酸化剤として1モル等量の *m*-クロロ過安息香酸(*m*CPBA)を添加し、鉄(IV)-オキソポルフィリン- π ラジカルカチオン錯体(**2**)、通称 Compound I を形成した(Figure)。

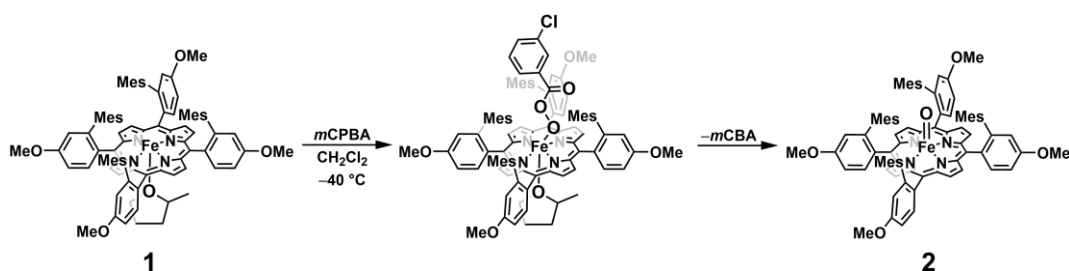


Figure. Synthesis of complex **2**: Mes, mesityl; *m*CBA, *m*-chlorobenzoic acid.

また錯体 **2** を活性種に用いた、かさ高い基質の酸化反応の速度論的解析から、第二配位圏における疎水性キャビティの立体障害により、基質酸化における選択性は基質のかさ高さに大きく依存することが判明した。

1) M. Mukherjee *et al.* *ACS Cent. Sci.* **2019**, 5, 671. 2) T. Ishizuka *et al.* *J. Org. Chem.* **2020**, 85, 12856.

N-ヘテロサイクリックカルベン骨格 PCP 型ピンサー配位子を有する新規鉄窒素錯体の合成と触媒能

○須藤 皓平、栗山 翔吾、田辺 資明、西林 仁昭

Preparation and catalytic activity of novel iron-dinitrogen complexes bearing *N*-heterocyclic carbene-based PCP-type pincer ligands (*School of Engineering, The University of Tokyo*)

○Kohei Sudo, Shogo Kuriyama, Yoshiaki Tanabe, Yoshiaki Nishibayashi

Catalytic nitrogen fixation using iron complexes has been extensively studied due to the essential role of iron in both industrial and biological nitrogen fixation. Our group found that iron-dinitrogen complexes bearing pyrrole- and benzene-based anionic pincer-type ligands worked as efficient catalysts for nitrogen fixation. As an extensive study, we have newly designed and synthesized iron-dinitrogen complexes bearing *N*-heterocyclic carbene-based neutral PCP-type pincer ligands. As a result, we have found that these novel iron-dinitrogen complexes have a catalytic activity toward nitrogen fixation comparable with our previous iron complexes.

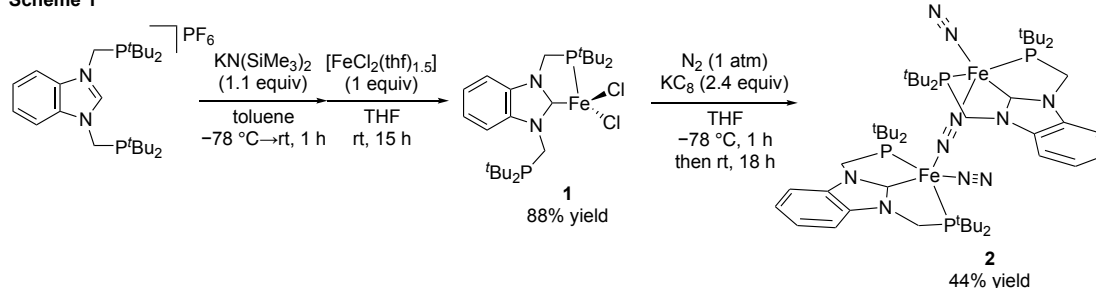
Keywords : *Iron-Dinitrogen Complex, N-Heterocyclic Carbene, Ammonia, Hydrazine, Pincer Ligand*

鉄は工業的アンモニア合成法に必須の固体触媒、および生物窒素固定の酵素ニトリゲナーゼにおいて鍵となる元素であり、近年分子状鉄錯体を用いた温和な条件下での触媒的窒素固定が盛んに研究されてきた。当研究室では、ピロール骨格やベンゼン骨格を含むアニオン性ピンサー型配位子を有する鉄窒素錯体が窒素固定反応の高効率な触媒として働くことを見出してきた^{1,2)}。一連の研究成果を踏まえて、*N*-ヘテロサイクリックカルベン骨格を含む中性 PCP 型ピンサー配位子を有する鉄窒素錯体を新規に設計合成した。

PCP 型ピンサー配位子と塩化鉄を室温中反応させることで、二座配位錯体 (**1**) が得られた。さらに **1** を窒素雰囲気下 KC_8 で還元することで対応する窒素架橋二核錯体 (**2**) を収率 44% で単離した (**Scheme 1**)。

合成に成功した錯体 **2** について、温和な反応条件下での窒素からのアンモニアおよびヒドラジン生成反応における触媒活性を検証したところ、錯体 **2** は先行研究と同等の高い触媒活性を有することを明らかにした。講演では触媒反応の詳細について紹介する。

Scheme 1



1) S. Kuriyama, K. Arashiba, K. Nakajima, Y. Matsuo, H. Tanaka, K. Ishii, K. Yoshizawa, Y. Nishibayashi, *Nat. Commun.* **2016**, 7, 12181. 2) S. Kuriyama, T. Kato, H. Tanaka, A. Konomi, K. Yoshizawa, Y. Nishibayashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2022**, 95, 683.

この成果は、NEDO の委託業務 (JPNP21020) の結果得られたものです。