

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

📅 Wed. Mar 26, 2025 9:30 AM - 11:40 AM JST | Wed. Mar 26, 2025 12:30 AM - 2:40 AM UTC 🏛️
[B]A501(A501, Bldg. 1, Area 2 [5F])

[[B]A501-1am] 09. Coordination Chemistry, Organometallic Chemistry

Chair: Masaki Yoshida, Takashi Nakazono

🇯🇵 Japanese

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

[[B]A501-1am-01]

Synthesis and stereochemistry of an octanuclear cobalt(III)-silver(I) complex with L-cysteine

○Yuki Wada¹, Masaki Yoshida¹, Nobuto Yoshinari¹ (1. Graduate School of Science, Osaka University)

🇯🇵 Japanese

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

[[B]A501-1am-02]

Synthesis and magnetic properties of porous cobalt coordination polymer exhibiting structural phase transition depending on the desorbed solvents

○Kanami Matsubara¹, Natsumi Yano¹, Hiroshi Sakiyama², Ryouji Mitsuhashi³, Makoto Handa¹, Yusuke Kataoka¹ (1. Shimane University, 2. Yamagata University, 3. Kanazawa University)

🇯🇵 Japanese

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

[[B]A501-1am-03]

Precision synthesis and formation mechanism of hetero-metal-oxo clusters by a post-metal-ion-substitution reaction

○Takanori Saito^{1,2}, Keisuke Ito¹, Mikiya Kato^{1,2}, Tomoya Fukui^{1,2,3}, Takanori Fukushima^{1,2,3} (1. CLS, Science Tokyo, 2. Sch. Mater. Chem. Tech., Science Tokyo, 3. ASMat, Science Tokyo)

🇯🇵 Japanese

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

[[B]A501-1am-04]

Synthesis and catalytic property of a new Co-NHC complex bearing a 15-membered macrocyclic ligand

○Shunsuke Eguchi¹, Kosei Yamauchi¹, Ken Sakai¹ (1. Kyushu Univ.)

🇯🇵 Japanese

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

[[B]A501-1am-05]

Synthesis of a novel tetranuclear cobalt cubane water oxidation catalyst with a pyridyl anchor and its application to modified electrode

○Kousei Harada¹, Ken Sakai¹, Ozawa Hironobu¹ (1. Kyushu Univ.)

🇬🇧 English

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

[[B]A501-1am-06]

Interfacial synthesis of 2D bis(terpyridine)metal(II) complex polymers with a pyridine-cored ligand

○Kenji Takada¹, Hiroshi Nishihara¹ (1. Tokyo Univ. of Sci.)

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

Break

◆ Japanese

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

[[B]A501-1am-07]

Synthesis and structure of (bis)-chelate cobalt complexes with benzoquinone dioxime ligands

○Daichi Kato¹, Yuya Kusano¹, Takuya Harada², Shigeki Kuwata¹ (1. Ritsumeikan Univ., 2. Science Tokyo)

◆ English

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

[[B]A501-1am-08]

Immobilization of Cobalt Polyoxometalates in Crystalline UiO-69@Ru(bpy)₂ for High-Performance Water Oxidation Photocatalysis

○daokuan li¹, Kosei Yamauchi¹, Ken Sakai¹ (1. Kyushu Univ.)

◆ Japanese

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

[[B]A501-1am-09]

Synthesis and electrocatalytic activity of cobalt(III) benzonorrole complexes with an axial triphenylphosphine

○Taiki Tohi¹, Masatoshi Ishida¹ (1. Tokyo Metropolitan University)

◆ Japanese

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

[[B]A501-1am-10]

Solubility Control of Cyano-Bridged Coordination Polymers by Counter-Cation Exchange

○Yusuke Seki¹, Takashi Nakazono², Yusuke Yamada^{1,2} (1. Graduate School of Engineering, Osaka Metropolitan University, 2. Research Center for Artificial Photosynthesis, Osaka Metropolitan University)

◆ Japanese

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

[[B]A501-1am-11]

Proton Conduction in Hydrogen-Bonded Architectures Composed of Cobalt Complex

○Takimoto Naoki¹, Kobayashi Fumiya¹, Tadokoro Makoto¹ (1. Tokyo Univ. of Science)

◆ Japanese

11:30 AM - 11:40 AM JST | 2:30 AM - 2:40 AM UTC

[[B]A501-1am-12]

Solution Structures of Isothiocyanato Cobalt(II) Complex Depending on Concentrations in Various Solvents

○Naoki Nishino¹, Takashi Nakazono², Yusuke Yamada^{1,2} (1. Graduate school of Engineering, Osaka Metropolitan University, 2. Research Center for Artificial Photosynthesis, Osaka Metropolitan University)

L-システインをもつコバルト(III)-銀(I) 八核錯体の合成と立体化学

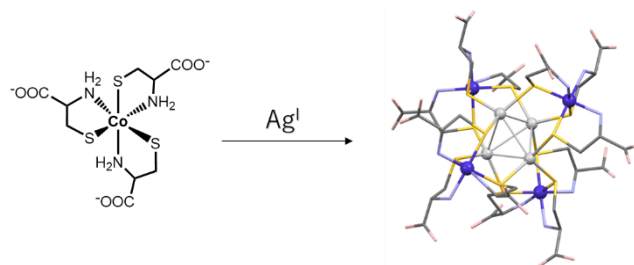
(阪大院理¹⁾ 和田 悠希¹・吉田 将己¹・吉成 信人¹

Synthesis and stereochemistry of an octanuclear cobalt(III)-silver(I) complex with L-cysteine (¹Graduate School of Science, Osaka University) ○Yuki Wada¹, Masaki Yoshida¹, Nobuto Yoshinari¹

Octahedral metal complexes having three L-cysteinate ligands ($[M(L-cys)_3]^{n-}$) can form a pair of diastereomers, Δ_{LLL} and Λ_{LLL} , discriminated by the stereoisomerism of metal center and asymmetric carbon atoms. Our group has investigated the stereochemical behavior of S-bridged multinuclear complexes based on $[M(L-cys)_3]^{n-}$ as a metalloligand. For example, the reaction of $\Delta_{LLL}-[Rh(L-cys)_3]^{3-}$ with Ag^+ gave an octanuclear $Rh^{III}_4Ag^I_4$ complex having the Δ configurational metalloligands,¹ while the reaction of $\Delta_{LLL}-[Co(L-cys)_3]^{3-}$ with Au^+ induced chiral inversion to give an S-bridged $Au^I_6Co^{III}_4$ decanuclear complex having the Λ configurational metalloligands.² In this presentation, we will report on the stereochemical behavior of the reaction mixture of $\Delta_{LLL}-[Co(L-cys)_3]^{3-}$ toward Ag^+ ion.

Keywords : Polynuclear Complex, Chiral Inversion

3つのL-システインをもつ八面体型金属錯体 ($[M(L-cys)_3]^{n-}$) は、金属中心と不斉炭素原子の立体配置によって、 Δ_{LLL} と Λ_{LLL} の1対のジアステレオマーを生じる。これまで当研究室では、 $[M(L-cys)_3]^{n-}$ 型錯体を錯体配位子として用いた硫黄架橋多核錯体の合成に取り組んでおり、その立体挙動の調査を行ってきた。例えば、 $\Delta_{LLL}-[Rh(L-cys)_3]^{3-}$ と1等量の Ag^I イオンを反応させると、 $\{Ag_4\}^{4+}$ 四面体コアを有する硫黄架橋 $Ag^I_4Rh^{III}_4$ 八核錯体が得られ、錯体配位子は Δ_{LLL} 配置を保っている¹⁾。一方、 $\Delta_{LLL}-[Co(L-cys)_3]^{3-}$ と Au^I イオンを反応させた場合には、pH条件によって Δ_{LLL} から Λ_{LLL} への不斉反転が進むことが報告されている²⁾。今回、 $\Delta_{LLL}-[Co(L-cys)_3]^{3-}$ の Ag^+ への配位挙動を調査した。 $\Delta_{LLL}-K_3[Co(L-cys)_3]$ に対して、硝酸銀を反応させてエタノール蒸気拡散を行ったところ、暗紫色ブロック状結晶 (**1**) が得られた。反応温度を上げて同様の実験を行った場合には、結晶形状の異なる暗紫色針状結晶 (**2**) が析出した。単結晶 X 線構造解析の結果、いずれの錯体も、4つの錯体配位子が $\{Ag_4\}^{4+}$ 四面体コアにより連結された硫黄架橋八核錯体であったが、錯体 **1** は $(\Delta_{LLL})_4$ 異性体であるのに対して、錯体 **2** は $(\Lambda_{LLL})_4$ 異性体である点で異なっていた。



1) Y. Fukuda, *et al.*, *Inorg. Chem.*, **2021**, 60, 468-475.

2) P. Lee, *et al.*, *Chem. Eur. J.*, **2014**, 20, 6646-6649.

溶媒脱着に依存した構造相転移を示す多孔性コバルト配位高分子の合成と磁気特性

(島根大院自然科学¹・山形大学理学部²・金沢大国際基幹教育院³)

○松原 花波¹・矢野 なつみ¹・崎山 博史²・三橋 了爾³・半田 真¹・片岡 祐介¹

Synthesis and magnetic properties of porous cobalt coordination polymer exhibiting structural phase transition depending on the desorbed solvents(¹*Shimane University*, ²*Yamagata University*, ³*Kanazawa University*)○Kanami Matsubara,¹ Natsumi Yano,¹ Hiroshi Sakiyama,² Ryouji Mitsuhashi,³ Makoto Handa,¹ Yusuke Kataoka¹.

Metal-Organic Frameworks (MOFs) incorporating 1,4-cyclohexanedicarboxylate (*trans*-chdc) as a bridging ligand are expected to exhibit structural phase transitions originating from adsorption and desorption of guest solvent molecules in their pores. However, there are no reports of functionality switching triggered by structural phase transitions in those MOFs. In this study, a new $[\text{Co}_3(\text{trans-chdc})_3(\text{DMF})_{2.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}] \cdot \text{DMF}_{1.5}$ (**1**) constructed from cobalt ion and *trans*-chdc was synthesized and characterized on its coordination structure, magnetic property, and structural phase transition behavior. Single crystal X-ray structure analysis revealed that **1** forms a two-dimensional sheet structure with two different secondary building units (SBUs), $[\text{Co}_3(\text{COO})_3(\text{DMF})_3]$ and $[\text{Co}_3(\text{COO})_3(\text{DMF})_2(\text{H}_2\text{O})]$. In the temperature-dependent magnetic susceptibility measurement, as-synthesized **1** exhibit ferromagnetic behavior at low temperatures, whereas activated **1**, which was dried at 433K, exhibited antiferromagnetic interactions.

Keywords : metal-organic frameworks, crystal structure, magnetic properties, phase transition

柔軟な *trans*-1,4-cyclohexanedicarboxylate (*trans*-chdc)を架橋配位子に使用した多孔性配位高分子(MOFs)は、細孔内のゲスト溶媒分子の吸脱着に由来する構造相転移の発現が期待できる。しかし、それらの MOFs において構造相転移がトリガーとなって機能性がスイッチングした様な報告例は無い。本研究では、コバルトイオンと *trans*-chdc から構築される新規の $[\text{Co}_3(\text{trans-chdc})_3(\text{DMF})_{2.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}] \cdot \text{DMF}_{1.5}$ (**1**)を合成し、その構造解析、磁気的特性、構造相転移について調査を行った。単結晶 X 線構造解析の結果、**1** は $[\text{Co}_3(\text{COO})_3(\text{DMF})_3]$ と $[\text{Co}_3(\text{COO})_3(\text{DMF})_2(\text{H}_2\text{O})]$ の 2 つの異なる二次構成単位からなる 2 次元シート構造(Fig.1)を形成していることが明らかになった。この MOF の磁化率の温度依存性を測定したところ、as-synthesized 状態では極低温にて強磁性的な挙動を示すのに対して、細孔内の DMF を加熱脱着させた activated 状態では反強磁性的な挙動を示した。なお、activated 状態の MOF を DMF 溶媒中で加熱処理することで、as-synthesized 状態へと相転移することが確認できている。

1) Y. Kataoka et al., *Coordination Chemistry Reviews*, **472**, 214796 (2022).

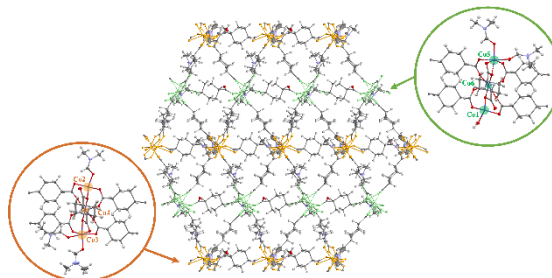


Fig.1 **1** の 2 次元構造

ポスト金属イオン置換によるヘテロ金属オキソクラスターの精密合成と形成機構

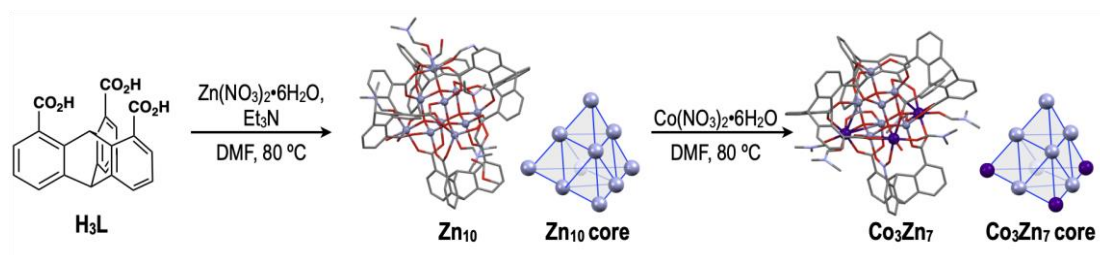
(科学大物質理工¹・科学大化生研²・科学大 ASMat³) ○齋藤 貴則^{1,2}・伊藤 圭亮²・嘉藤 幹也^{1,2}・福井智也^{1,2,3}・福島 孝典^{1,2,3}

Precision synthesis and formation mechanism of hetero-metal-oxo clusters by a post-metal-ion-substitution reaction (¹*Sch. Mater. Chem. Tech., Science Tokyo*, ²*CLS, Science Tokyo*, ³*ASMat, Science Tokyo*) ○Takanori Saito^{1,2}, Keisuke Ito², Mikiya Kato^{1,2}, Tomoya Fukui^{1,2,3}, Takanori Fukushima^{1,2,3}

We have recently reported the selective construction of a decanuclear zinc-oxo cluster by the complexation of 1,8,13-tricarboxytritycene with zinc acetate dihydrate¹⁾. In the present work, we investigate the synthesis of hetero-metal-oxo clusters through metal exchange reactions of this decanuclear zinc-oxo cluster with cobalt ions. When the zinc-oxo cluster is allowed to react with cobalt nitrate hexahydrate, regioselective metal-ion substitution of zinc with cobalt takes place in a stepwise manner, giving a hetero-metal-oxo cluster with a composition of $[\text{Co}_3\text{Zn}_7(\text{L})_4\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})(\text{dmf})_5]$, which retains the number and position of the metal ions from the original. Here we report details of the metal-exchange reaction of the resulting hetero-metal-oxo clusters.

Keywords : Polynuclear complexes; Multidentate ligands; Triptycene; Hetero-Multinuclear Metal-oxo cluster; Cobalt oxide

最近、我々は 1,8,13-トリカルボキシトリプチセンと酢酸亜鉛の錯形成により、10 核亜鉛酸化物クラスター (Zn_{10}) が選択的に形成されることを報告した¹⁾。今回、 Zn_{10} と硝酸コバルト六水和物を反応させると、位置選択的な金属イオン置換が段階的に進行し、 $[\text{Co}_3\text{Zn}_7(\text{L})_4\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})(\text{dmf})_5]$ の組成からなる 10 核ヘテロ金属酸化物クラスターが選択的に得られることを見いだした。本発表では、ポスト金属イオン置換によるヘテロ金属酸化物クラスターの合成と結晶構造と形成機構について発表する。



1) M. Kato, T. Fukui, H. Sato, Y. Shoji, T. Fukushima, *Inorg. Chem.* **2022**, *61*, 3649.

・新規 15 員環状コバルト NHC 錯体の合成と触媒機能評価

(九大理) ○江口俊輔・山内幸正・酒井 健

Synthesis and catalytic property of a new Co-NHC complex bearing a 15-membered macrocyclic ligand

(Dept. Chem., Kyushu Univ.) ○Shunsuke Eguchi, Kosei Yamauchi, Ken Sakai

We previously reported that a cobalt complex having 16-membered N-heterocyclic carbene ligand (**1**) promotes hydrogen evolution reaction (HER).^{1,2} In the present study, we designed a new cobalt-NHC complex bearing the 15-membered macrocyclic ligand (**2**) to accelerate the formation of a hydride species by reducing the steric hindrance. In addition, we synthesized a dibromide form of **1** (**3**) to realize the rapid and high-yield synthesis of cobalt-NHC complexes.

Keywords : Hydrogen Evolution Reaction (HER); cobalt-NHC

持続可能社会実現に向け、水素はエネルギーキャリアの一つとして注目されている。当研究室では N-heterocyclic carbene を配位子に有する 16 員環状コバルト NHC 錯体 **1** が水からの光化学的な水素生成触媒反応を促進することを報告した^{1,2}。また、**1** を触媒とした水素生成反応 (HER) では CPET (concerted proton electron transfer) 過程により生成されるヒドリド種が、反応の鍵中間体であることが示された²。本研究では CPET の立体障害となりうるメチレン部位の数を低減させることで、コバルト NHC 錯体触媒の水素生成速度を大幅に上昇させることを志向した。具体的には、新規 15 員環状コバルト NHC 錯体 **2** の合成、触媒機能評価を目的とした。現在、錯体 **2** の新規配位子合成に成功し、錯化を試みているところである。

加えて、コバルト NHC 錯体の迅速かつ高収率合成を志向し、錯体 **1** のジブロミド体 **3** を合成した。現在収率は錯体 **1** と同程度であるが、少ないステップ数での合成に成功した。また、錯体 **3** のサイクリックボルタモグラム (CV) は錯体 **1** と類似した酸化還元波を示す一方で、Co(III)/Co(II)に帰属される第一還元波の正側へのシフトが観測された (Fig.2)。発表では、その酸化還元挙動の詳細についても議論する予定である。

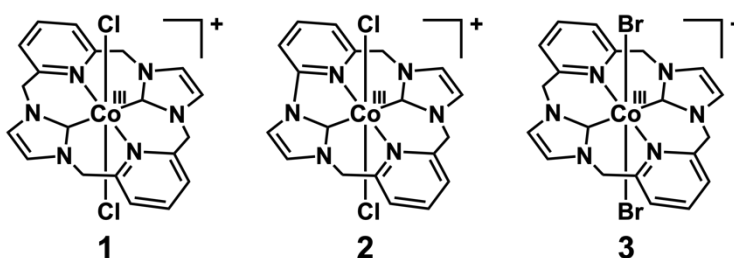


Fig. 1 Structures of cobalt-NHC complexes (**1**, **2** and **3**)

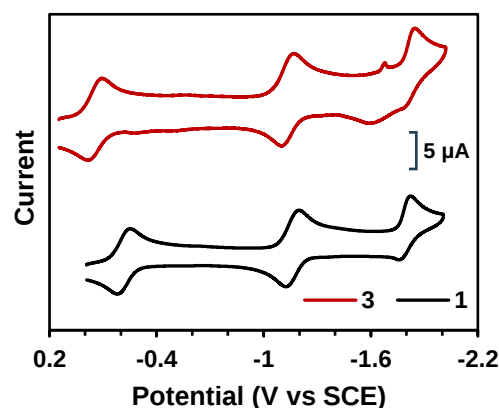


Fig. 2 CVs for **3** (red) and **1** (black) (0.50 mM) in DMF solution containing TBAPF₆ (0.1 M) (WE: GC, CE: Pt wire, RE: Ag/Ag⁺, Scan rate: 100 mV/s, ferrocene as internal standard)

- 1) K. Kawano, K. Yamauchi, and K. Sakai, *Chem. Commun.*, **2014**, 50, 9873.
- 2) K. Yamauchi, K. Kawano, K. Yatsuzuka, K. Kawamura, M. Kan, and K. Sakai, *J. Am. Chem. Soc.*, **2025**, DOI: 10.1021/jacs.4c10246.

ピリジルアンカーを導入した新規四核 Co Cubane 酸素生成触媒の合成と修飾電極への応用

(九大¹⁾) ○原田 昂征¹・酒井 健¹・小澤 弘宜¹

Synthesis of a Novel Tetranuclear Cobalt Cubane Water Oxidation Catalyst with a Pyridyl Anchor and Its Application to Modified Electrode

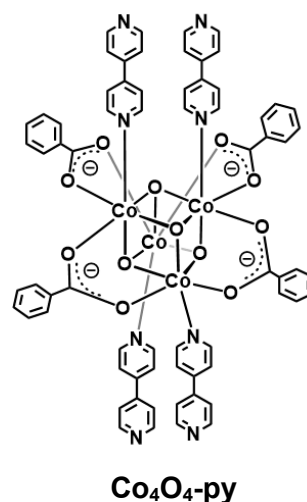
(¹Kyushu Univ.) ○Kousei Harada,¹ Ken Sakai,¹ Hironobu Ozawa¹

Recently, we have reported that solar-driven water splitting efficiently proceeds only by giving a small applied bias by using the molecular-based TiO₂ photoanode modified with both a polypyridyl ruthenium photosensitizer and a Ru(bda)-type water oxidation catalyst (WOC). Nevertheless, photoelectrocatalytic performance of the TiO₂ photoanode is found to gradually decrease with time due to the desorption of the multi-electron-oxidized species of Ru(bda)-type WOC. In this study, a novel cobalt Cubane WOC with four pyridyl anchors (**Co₄O₄-py**) has been synthesized to improve the stability of its chemisorption to the TiO₂ surfaces even after multistep oxidation. Electrocatalytic performance for water oxidation of the **Co₄O₄-py**-modified TiO₂ electrode will be presented.

Keywords : Artificial photosynthesis, Water oxidation, Co cubane, TiO₂

最近我々は、ピリジルアンカーを有するポリピリジルルテニウム光増感剤と Ru(bda)型酸素生成触媒を共吸着させたメソポーラス TiO₂ 電極をフォトアノードとして用いた分子性光電気化学セルにおいて、わずかな外部電圧を印加することによって非常に高い効率で太陽光水分解が進行することを報告した^[1]。一方、多電子酸化された酸素生成触媒が TiO₂ 表面から脱離することによって光触媒機能が徐々に低下してしまうことも明らかとなっている。

本研究では、TiO₂ 電極に固定化後に不利となる二分子会合型の反応機構(I2M 機構)によって触媒反応を駆動する Ru(bda)型触媒とは異なり、単一分子型の反応機構(WNA 機構)によって触媒反応を駆動する Co cubane 錯体^[2]に着目し、これに複数のピリジルアンカーを導入した新規 Co cubane 酸素生成触媒(**Co₄O₄-py**、右図)の合成と機能評価を行った。複数のピリジルアンカーを導入することによって、多電子酸化体となっても強固に TiO₂ 表面に化学吸着することが期待される。現在、高い収率で **Co₄O₄-py** を得ることができる合成経路の開発に取り組んでいる最中である。発表では、**Co₄O₄-py** の合成、触媒機能、およびこれを化学修飾した TiO₂ 電極の触媒機能についても報告する予定である。



1) X. Yan, K. Sakai, H. Ozawa, *ACS Catal.*, **2023**, *13*, 13456.

2) G. C. Dismukes, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 11446.

Interfacial synthesis of 2D bis(terpyridine)metal(II) complex polymers with a pyridine-cored ligand

(¹Research Institute for Science & Technology, Tokyo University of Science) ○Kenji Takada,¹ Hiroshi Nishihara¹

Keywords: Coordination Polymers, Interfacial Synthesis, Terpyridine Complexes

Coordination nanosheets (CONASHs) are emerging two-dimensional materials prepared in bottom-up ways via coordination bonds. Rich varieties of the combinations between metal ions and organic ligands endow various functionalities to CONASHs.¹ Bis(terpyridine)metal(II) complexes are one of the most fundamental coordination compounds. Their chemical and physical properties are highly dependent on the metal centers. Thus, we have developed materials chemistry of bis(terpyridine)metal(II)-based CONASHs using various metal ions. When redox-active metal ions are employed as metal centers in bis(terpyridine)metal(II)-based CONASHs, they exhibit rich electrochemical properties such as electrochromism and electrical conductivity based on redox-conduction mechanism.²⁻⁵ In addition, when d¹⁰ metal ions such as Zn²⁺ were used, luminescent bis(terpyridine)metal(II)-based CONASHs.⁶

Chemical modification of terpyridine ligands is also effective to create useful CONASHs. However, the functionalization of bis(terpyridine)metal(II)-based CONASHs by introducing functional groups or molecular-recognizing moieties is still in its infancy. Here, we newly designed and synthesized a terpyridine ligand modified with pyridine group, which can act as molecular recognition moieties for acids and metal ions (Figure). We will report the interfacial synthesis, characterization, and functions of bis(terpyridine)metal(II)-based CONASH using the pyridine-cored ligand.

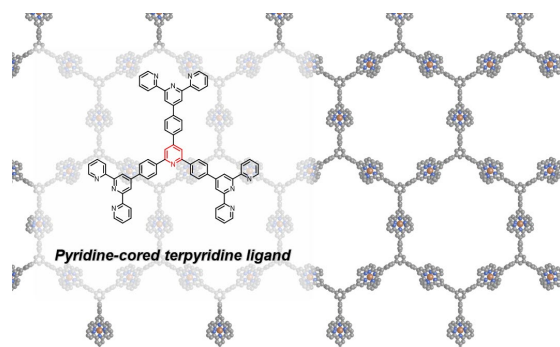


Figure. 2D bis(terpyridine)metal(II) polymer using the pyridine-cored terpyridine ligand

- 1) H. Maeda *et al.* *Coord. Chem. Rev.* **2022**, 470, 214693. 2) K. Takada *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 4681-4689. 3) J. Komeda *et al.* *Chem. Eur. J.* **2022**, 28, e202201316. 4) K. Takada *et al.* *Commun. Chem.* **2024**, 7, 186. 5) K. Takada *et al.* *J. Inorg. Organometal. Polm.* **2024**, 34, 2990-2997. 6) T. Tsukamoto *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 5359-5366.

ベンゾキノンジオキシム配位子をもつビスキレート型コバルト錯体の合成と構造

(立命館大生命¹・科学大物質理工²) ○加藤 大智¹・草野 祐弥¹・原田 卓弥²・桑田 繁樹¹

Synthesis and Structure of Bis(chelate) Cobalt Complexes Bearing Benzoquinone Dioxime Ligands (¹College of Life Sciences, Ritsumeikan University, ²School of Materials and Chemical Technology, Science Tokyo) ○Daichi Kato,¹ Yuya Kusano,¹ Takuya Harada,² Shigeki Kuwata¹

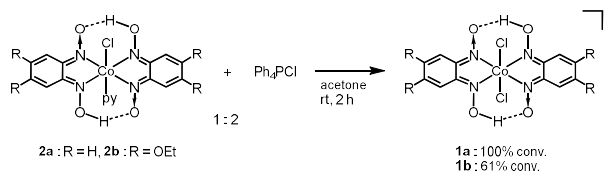
Ortho-benzoquinone dioxime LH₂ is expected to be a non-innocent ligand participating in both proton and electron transfer.¹ Recently, we synthesized the anionic dichlorido complexes (Ph₄P)[CoCl₂(^RLH)₂] (**1a**; R = H, **1b**; R = OEt) by the reaction of anhydrous cobalt(II) chloride and benzoquinone dioxime ^RLH₂ and subsequent recrystallization from dimethyl sulfoxide.² Here, we reexamined the synthesis and properties of [CoCl(py)(^RLH)₂] (**2**)³ including a new compound, **2b** (R = OEt).

Single-crystal X-ray analysis of **2b** revealed two monoanionic quinonoid chelate ligands form intramolecular hydrogen bonds like in **1**. Addition of chloride to the pyridine complex **2a** led to quantitative conversion to the anionic complex **1a**, while the same treatment of the ethoxy-substituted **2b** resulted in only a 61% conversion.

Keywords : Cobalt; Oxime Ligand; Redox Non-innocent Ligand

オルトベンゾキノンジオキシムは、プロトン移動だけでなく酸化還元にも関与する non-innocent な配位子として期待される¹。われわれは最近、無水塩化コバルト(II)とベンゾキノンジオキシム ^RLH₂ から得られる反応混合物をジメチルスルホキシドから再結晶すると、アニオン性コバルト(III)ジクロリド錯体(Ph₄P)[CoCl₂(^RLH)₂] (**1a**; R = H, **1b**; R = OEt)が得られることを見いだした²。関連する無電荷のモノクロリドピリジン錯体[CoCl(py)(^RLH)₂] (**2a**)が合成されている³が、そのスペクトルデータや結晶構造は不明である。そこで今回、ピリジン錯体 **2** の合成と性質を再検討した。

錯体 **2b** の単結晶 X 線構造解析によって、錯体 **1** と同様に二つのキノイド構造モノアニオン性配位子が分子内水素結合を形成していることが明らかになった。また、無置換の錯体 **2a** に対してアセトン中室温で塩化物イオンを加えると **1a** に定量的に変換されたが、エトキシ体 **2b** の同条件での転化率は 61%にとどまった(右式)。これはエトキシ基の電子供与性に起因すると考えられる。



1) T. Harada, S. Ando, S. Kuwata, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2022**, e202200293.

2) D. Kato, Y. Kusano, T. Harada, S. Kuwata, *The 104th CSJ Annual Meeting of CSJ*, F1231-2pm-13 (2024).

3) A. S. Abushamleh, M. M. El-Abadelah, *J. Chem. Soc. Pak.* **2000**, 22, 293–298.

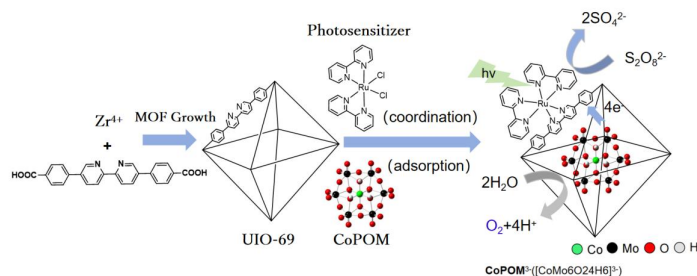
Immobilization of Cobalt Polyoxometalates in Crystalline UiO-69@Ru(bpy)₂ for High-Performance Water Oxidation Photocatalysis

(¹Kyushu University) O Dao-Kuan Li,¹ Kosei Yamauchi,¹ Ken Sakai,¹

Keywords: MOF; POMs; Photocatalysis; Water Oxidation;

In the transition from fossil fuels to renewable energy sources, solar energy conversion technology has garnered significant attention in recent years. This is primarily due to the potential of hydrogen produced via photocatalytic water splitting and carbonaceous fuels generated from carbon dioxide, both of which are considered promising candidates for renewable energy. However, water oxidation catalysts (WOCs) remain a key bottleneck in this process. To address this challenge, designing multifunctional photocatalysts with porous structures and structural stability—combining catalysis, light capture, and porosity—has become an attractive research direction. Metal-organic frameworks (MOFs) offer an ideal platform for this purpose due to their porosity and the functional tunability of their organic linkers. With their tunable structure, high surface area, abundant active sites, and exceptional stability, MOFs are considered a promising material for catalytic applications.¹

Cobalt polymolybdate (CoPOM), which has been shown to be an efficient and highly stable water oxidation catalyst (WOC)^[2], was utilized as the molecular WOC in the photocatalytic system we constructed. First, we synthesized the precursor linker and then grew the MOF crystal of UiO-69 under hydrothermal conditions. Next, Ru(bpy)₂Cl₂, serving as the photosensitizer, was coordinated with UiO-69 to form the Ru(bpy)₂/UiO-69 complex. Finally, CoPOM was immobilized within the MOF through electrostatic adsorption to create the target structure, Ru(bpy)₂/UiO-69@CoPOM. Electrochemical tests have shown that the system can effectively promote photocatalytic water oxidation, providing a new design direction for the design of water oxidation catalysts.



- 1) Xuanyu F., Yunhong P., Yang S., Carter B., Ziwan X., Zhong L., and Wenbin L., *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 690–695. 2) S. Tanaka, M. Annaka, K. Sakai, *Chem. Commun.*, **2012**, *48*, 1653–1655.

軸配位子にトリフェニルホスフィンを有するベンゾノロール コバルト(III)錯体の合成と電極触媒活性

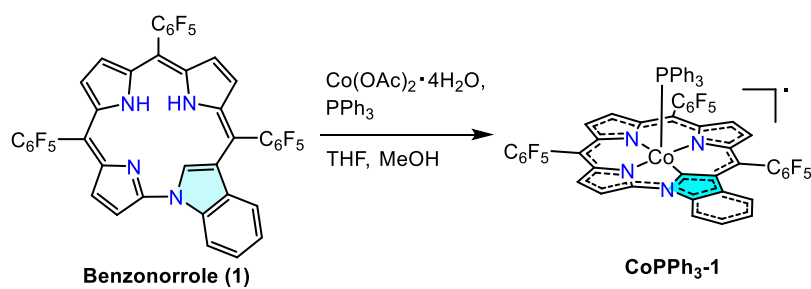
(東京都立大学¹) ○土肥 侍基¹・石田 真敏¹

Synthesis and electrocatalytic activity of cobalt(III) benzonorrole complexes with an axial triphenylphosphine (¹*Graduate School of Science, Tokyo Metropolitan University*) ○Taiki Tohi,¹ Masatoshi Ishida¹

Metal corrole complexes have been extensively studied for their catalytic applications. In this study, we synthesized a novel cobalt complex (**CoPPh₃-1**) using benzonorrole (**1**), an N-confused corrole derivative, modified to tune catalytic reactivity, with triphenylphosphine as the axial ligand. Similar to the known cobalt corrole complexes, the cobalt benzonorrole complex possesses an open-shell Co(II) radicaloid electronic structure, as evidenced by UV-vis-NIR absorption, variable-temperature NMR spectroscopies, and quantum chemical calculations. Furthermore, electrochemical measurements revealed that cobalt benzonorrole complexes modified with substituents could be immobilized on carbon electrodes and evaluated for their catalytic activity in the reduction of carbon dioxide.

Keywords : Porphyrin; Cobalt; Catalyst; CO₂ reduction

大環状コロールの金属錯体は、触媒としての利用を目的に広く研究されてきた。本研究では、触媒反応性の調節を目指し、N-混乱修飾を施したコロール類縁体であるベンゾノロール (**1**) を基盤として、トリフェニルホスフィンを軸配位子とするコバルト錯体 (**CoPPh₃-1**) を合成した。既存のコバルトコロール錯体と同様に、我々が合成したコバルトベンゾノロール錯体も開殻型 Co(II)ラジカル様電子構造を持つことが、UV 紫外可視近赤外吸収スペクトル、温度可変 ¹H-NMR スペクトル、および量子化学計算によって示唆された。^[1]さらに、電気化学測定を通じて、置換基修飾を施したコバルトベンゾノロール錯体を炭素電極に修飾し、その二酸化炭素還元触媒能を評価した。本発表では、これらのコバルト錯体の合成、光物性、および電気化学特性に関する詳細な結果を報告する。



Scheme 1. Synthesis of cobalt benzonorrole complex, **CoPPh₃-1**

[1] S. Ganguly, D. Renz, L. J. Giles, K. J. Gagnon, L. J. McCormick, O. J. Conradie, R. Sarangi, A. Ghosh, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 14788–14800.

カウンターカチオン交換によるシアノ架橋配位高分子の溶解性制御

(阪公大院工¹・阪公大人工光合成セ²) ○関 優介¹・中藺 孝志²・山田 裕介^{1,2}
 Solubility Control of Cyano-Bridged Coordination Polymers by Counter-Cation Exchange
¹Graduate School of Engineering and ²Research Center for Artificial Photosynthesis, Osaka Metropolitan University) ○Yusuke Seki,¹ Takashi Nakazono,² Yusuke Yamada^{1,2}

Coordination polymers (CPs) have been expected to act as excellent heterogeneous catalysts necessary for realizing sustainable society. Solubilization of highly active CPs would be beneficial for scrutinizing the reaction mechanism at the atomic level. A cyano-bridged CP, $K\{Co^{II}_{1.5}[Fe^{II}(CN)_6]\}$ $\{(K)Co-Fe\}$, has been reported to be soluble without losing water oxidation catalysis by the counter-cation exchange of K^+ with Me_4N^+ ions.¹ We report herein the solubility control of $(K)Co-Fe$ by counter-cation exchange with various cations (NH_4^+ , Me_4N^+ , Et_4N^+ , etc.). Powder X-ray diffraction (PXRD) measurements indicated that their solubility is closely related to their crystal structures of resultant powder after counter-cation exchange.

Keywords : Prussian Blue Analogue; Polynuclear Metal Complex; Depolymerization; Soluble

不均一系触媒として機能する配位高分子の可溶化は、反応機構の詳細な解明や他の触媒種との複合化のための有用な方法である。これまでに $K\{Co^{II}_{1.5}[Fe^{II}(CN)_6]\}$ $\{(K)Co-Fe\}$ のシアノ架橋配位高分子が Me_4N^+ とのカチオン交換によって、水の酸化触媒作用を失うことなく可溶化することを報告してきた¹⁾。本研究では、 $(K)Co-Fe$ を可溶化するために必要なカウンターカチオンの構造について発表する。

まず、 $(K)Co-Fe$ のカウンターカチオン交換により $(NH_4)Co-Fe$ 、 $(Me_4N)Co-Fe$ および $(Et_4N)Co-Fe$ を得た。 $(Me_4N)Co-Fe$ では明るい緑色の溶液が得られたが、 $(NH_4)Co-Fe$ と $(Et_4N)Co-Fe$ はカチオン交換が進行したものの水に不溶なままであった。次に、カチオン交換後に得られた粉末の PXRD 測定を行った (Figure 1)。 $(NH_4)Co-Fe$ は $(K)Co-Fe$ と同じ面心立方格子 (fcc) 構造を維持していた。一方、 $(Me_4N)Co-Fe$ は複雑な 3D 構造、 $(Et_4N)Co-Fe$ は 2D 構造を持つことがわかった。これらの結果は、溶解度を上げるために適切な結晶構造があることを示している。これらの結果を踏まえ Me_4N^+ と共通の部分構造を持つ $RNMe_3^+$ ($R = Et, n\text{-}Pr, n\text{-}Bu, n\text{-}Hex$) のカチオンが溶解度に与える影響を調べた。

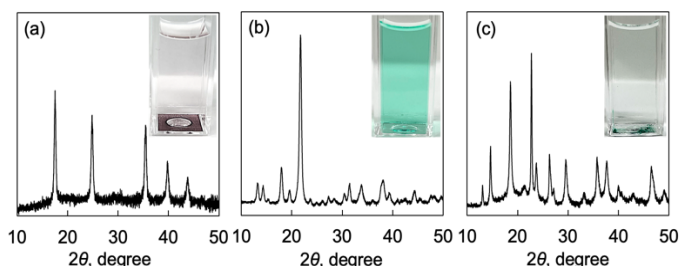


Figure 1. PXRD patterns of (a) $(NH_4)\{Co^{II}_{1.5}[Fe^{II}(CN)_6]\}$ $\{(NH_4)Co-Fe\}$, (b) $(Me_4N)Co-Fe$, and (c) $(Et_4N)Co-Fe$. Insets are photographs of aqueous solutions containing each sample.

1) Y. Seki et al., *Chem. Sci.* **2024**, *15*, 16760.

水素結合型単核コバルト錯体から構築される超分子構造体におけるプロトン伝導特性

(東理大理) ○滝本 直樹・小林 文也・田所 誠

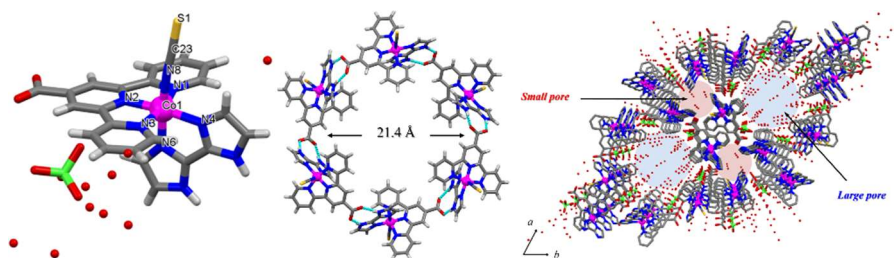
Proton Conduction in Hydrogen-Bonded Architectures Composed of Cobalt Complex
(Department of Chemistry, Faculty of Science, Tokyo University of Science) ○Naoki Takimoto, Fumiya Kobayashi, Makoto Tadokoro

A hydrogen-bonded mononuclear cobalt complexes with terpyridine derivative $\{[\text{Co}^{\text{III}}(\text{COO-terpy})(\text{H}_2\text{bim})(\text{SCN})](\text{ClO}_4) \cdot n\text{H}_2\text{O}\}_6$ (**[1]**₆) and $\{[\text{Co}^{\text{II/III}}(\text{H}_2\text{bim})(\text{SCN})(\text{COO-terpy})](\text{ClO}_4)\}_n$ (**[2]**_n) were synthesized. Single-crystal X-ray structural analysis for **[1]**₆ revealed that the stacking of hexamers results in the formation of two types of one-dimensional channels, forming a specific hexagonal hexameric structure through complementary hydrogen bonding between carboxyl groups and imidazole. The hydrogen-bonded networks and proton conduction behavior of these complexes were investigated.

Keywords : Cobalt Complex; Hydrogen Bonding; Proton Conduction

カーボンニュートラルの実現のために、燃料電池などに応用可能なプロトン伝導性材料が注目を集めており、更なる高機能化を目指した「外場刺激による特性制御」への展開が進められている。当研究室ではこれまでに、スピנקロスオーバー (SCO) 現象を示す単核 Co(II)錯体に水素結合ネットワークの形成が可能な置換基を導入することにより、SCO 挙動と高プロトン伝導特性の両方を示す多機能性分子材料の開発に成功している。¹⁾ 本研究では、水素結合型 SCO 錯体 $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{COOH-terpy})_2]^{2+}$ を前駆体とした新たな水素結合型超分子構造体の開発を目指した。水素結合型超分子シントンとして $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{bim})_2(\text{SCN})_2]$ を用いたところ、配位子交換が進行した水素結合型六量体結晶 $\{[\text{Co}^{\text{III}}(\text{COO-terpy})(\text{H}_2\text{bim})(\text{SCN})](\text{ClO}_4) \cdot n\text{H}_2\text{O}\}_6$ (**[1]**₆) および水素結合型混合原子価一次元鎖結晶 $\{[\text{Co}^{\text{II/III}}(\text{H}_2\text{bim})(\text{SCN})(\text{COO-terpy})](\text{ClO}_4)\}_n$ (**[2]**_n) が得られた。

結晶 **1** はカルボキシル基とビイミダゾール間の相補的な水素結合によって、ヘキサゴナル状の六量体構造 (**[1]**₆) を形成し、二種類の一次元チャネルを有していることが明らかとなった (図 1)。交流インピーダンス測定の結果、**1** のペレットサンプルは、100% RH 条件下 353 K にて $6.0 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ の高いプロトン伝導度を示すことが明らかとなった。当日は、結晶 **1** および **2** の詳細について報告する。



Co(II)イソチオシアネート錯体の溶液構造の濃度依存性

(阪公大院工¹・阪公大人工光合成セ²) ○西埜 尚輝¹・中蘭 孝志²・山田 裕介^{1,2}
 Solution Structures of Isothiocyanato Cobalt(II) Complex Depending on Concentrations in Various Solvents (¹*Graduate School of Engineering, Osaka Metropolitan University*, ²*Research Center for Artificial Photosynthesis, Osaka Metropolitan University*) ○Naoki Nishino,¹ Takashi Nakazono,² Yusuke Yamada^{1,2}

The color change of $(\text{Me}_4\text{N})_2[\text{Co}^{\text{II}}(\text{NCS})_4]$ was observed in various solvents with different concentrations. The blue color of methanol solution containing $(\text{Me}_4\text{N})_2[\text{Co}^{\text{II}}(\text{NCS})_4]$ at the concentration higher than 10 mM diminished by reducing the concentration. Such drastic color change was not observed in acetone, acetonitrile or DMSO. The solution structure in MeOH was compared with those in other solvents by UV-Vis, ESI-MS, etc. The UV-Vis absorption measurements for MeOH resulted in the decrease of the molar absorption coefficient at 623 nm at lower concentrations, indicating the formation of octahedral Co^{II} species. ESI-MS[−] measurements were performed in acetone and methanol. The peaks attributed to Co complexes with multinuclear structures were observed only in the methanol solution.

Keywords : Solution Structure; Concentration Dependence; Raman Spectroscopy

Co^{II} イオンはその配位構造により劇的に色が変化することが知られている。今回、 $(\text{Me}_4\text{N})_2[\text{Co}^{\text{II}}(\text{NCS})_4]$ を種々の溶媒に様々な濃度で溶かし、その色を観察したところ、溶媒として MeOH を用いた場合、その色が錯体の濃度に依存し、高濃度では 4 配位構造を示す青色であったのに対し、低濃度では 6 配位構造であることを示す赤色となった。しかし、MeOH と同程度あるいはより大きなドナー性を持つアセトンや DMSO 中では、低濃度でも溶液の色が青色のまま変化せず 4 配位構造を保つことが明らかとなった。そこで低濃度の MeOH 中で生成する化学種の溶液構造について、UV-Vis、ラマンスペクトル、ESI-MS などを用いて調べた。

$(\text{Me}_4\text{N})_2[\text{Co}^{\text{II}}(\text{NCS})_4]$ の MeOH 溶液 (5 – 20 mM) を調製し、UV-Vis スペクトルを測定した。UV-Vis スペクトルは、濃度が低くなるにつれて 4 配位構造に由来する 623 nm の吸収帯の吸光度が減少した。低濃度でも青色であるアセトン溶液 (23 μM) と、赤色になる MeOH 溶液 (23 μM) で ESI-MS[−]測定を行った (Fig. 1)。その結果、MeOH 中では、アセトン中では観測されなかったピークが $m/z = 597, 728, 766$ に観測された。これらのピークはそれぞれ 2 核または

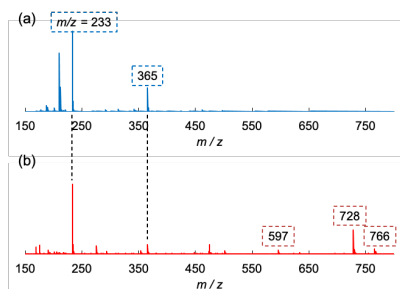


Fig. 1 ESI-MS[−] spectra of $(\text{Me}_4\text{N})_2[\text{Co}^{\text{II}}(\text{NCS})_4]$ in (a) acetone and (b) MeOH.

3 核構造の Co 錯体($[\text{Co}^{\text{III}}_2(\text{NCS})_6(\text{MeOH})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})]^-$ 、 $[\text{Co}^{\text{II}}_2\text{Co}^{\text{III}}(\text{NCS})_7(\text{MeOH})_4(\text{OH})]^-$ 、 $[\text{Co}^{\text{III}}_3(\text{NCS})_7(\text{MeOH})_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_3]^-$) に帰属できることから、MeOH 中では NCS^- が架橋した多核構造を取ることによって 6 配位構造となると考えられる。