

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

📅 Wed. Mar 26, 2025 9:00 AM - 11:40 AM JST | Wed. Mar 26, 2025 12:00 AM - 2:40 AM UTC 🏛️
[B]A503(A503, Bldg. 1, Area 2 [5F])

[[B]A503-1am] 09. Coordination Chemistry, Organometallic Chemistry

Chair: Hiroaki Iguchi, Kentaro Kadota

🇯🇵 Japanese

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

[[B]A503-1am-01]

Control of Decarbonation Reactivity by Structural Design of CO_3^{2-} -based Coordination Framework

○Sae Matsui¹, Kentaro Kadota¹, Satoshi Horike¹ (1. Kyoto Univ.)

🇯🇵 Japanese

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

[[B]A503-1am-02]

Synthesis of diamond core dinuclear copper complexes by oxidation of cyclic polynuclear copper complexes

○Kentaro Horibe¹, Satoshi Inoue¹, Katsunori Yamanishi¹, Tatsuya Kawamoto¹ (1. Kanagawa University)

🇯🇵 Japanese

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

[[B]A503-1am-03]

Stepwise Syntheses and Redox Properties of Heterometallic Multinuclear Complexes

○Akira Hasegawa¹, Masaya Sakamoto¹, Yutaka Saga¹, Tetsuya Kambe¹, Mio Kondo², Shigeyuki Masaoka¹ (1. Osaka Univ., 2. Institute of Science Tokyo)

🇯🇵 Japanese

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

[[B]A503-1am-04]

Multicomponent self-assembly using an $\text{M}_{60}\text{L}_{60}$ metal-peptide cage framework

○Ai Kaneda¹, Shiori Hino¹, Michito Yoshizawa¹, Tomohisa Sawada^{1,2} (1. Lab. for Chem. & Life Sci., Science Tokyo, 2. JST-PRESTO)

🇯🇵 Japanese

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

[[B]A503-1am-05]

The Fabrication and Evaluation of Oriented 2-D Semiconductive Thin Film by the Casting Method

○QIYUAN ZANG¹, Tomoyuki Haraguchi¹ (1. Tokyo University of Science)

🇯🇵 Japanese

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

[[B]A503-1am-06]

Controlling the Emission Properties of Luminescent Copper(I) Iodide Complexes by π -extended Pyridine Ligands

○Sho Naito¹, Tomohito Ide¹ (1. Natl. Inst. Tech, Tokyo Coll.)

◆ Japanese

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

[[B]A503-1am-07]

Visualization of adsorption and diffusion of water in single HKUST-1 particle by *in situ* time-resolved X-ray spectroimaging

○Harumi Okura¹, Hirotsuke Matsui¹, Tomoya Uruga², Tada Mizuki³ (1. Dept. Chem., Nagoya Univ., 2. JASRI/SPRING-8, 3. RCMS, Nagoya Univ.)

◆ English

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

[[B]A503-1am-08]

Synthesis and structural flexibility of metal-organic rhombic dodecahedra

○Ryohei Yoshida^{1,2}, Ayana Miyata^{1,2}, Shun Tokuda², Shuhei Furukawa^{1,2} (1. Grad School of Eng., Kyoto Univ., 2. iCeMS, Kyoto Univ.)

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]A503-1am-09]

Fabrication of Kagomé-type Cu-MOF Particle Assemblies and Conversion to Their Thin Films on a Porous Alumina Substrate

○Saki Fukuchi¹, Kohei Negita¹, Junichi Usuba¹, Jenny Pirillo¹, Liyuan Qu¹, Shinpei Kusaka¹, Yuh Hijikata¹, Hiroaki Iguchi¹, Ryotaro Matsuda¹ (1. Nagoya Univ.)

◆ Japanese

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

[[B]A503-1am-10]

Investigation of Vitrification of Flexible Two-Dimensional Copper Coordination Polymer with Fluorinated Anions

○Yuki Yutani¹, 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

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

[[B]A503-1am-11]

Synthesis and Electronic Properties of an Ellagate-Bridged Conductive One-Dimensional Cu Coordination Polymer

○Chihiro Yamaguchi¹, Junichi Usuba¹, Pirillo Jenny¹, Qu Liyuan¹, Shinpei Kusaka¹, Yuh Hijikata¹, Hiroaki Iguchi¹, Ryotaro Matsuda¹ (1. Nagoya Univ.)

◆ Japanese

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

[[B]A503-1am-12]

Construction of hydrogen-bonding network in the crystalline state on multinuclear copper(I) complexes and photoemission responsiveness via external stimuli

○Rin Suhara¹, Ozawa Yoshiki¹, Kazuma Takahara¹, Masaaki Abe¹ (1. Graduate School of Science, University of Hyogo)

◆ Japanese

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

[[B]A503-1am-13]

Systematic Syntheses and Physical Properties of Porous Molecular Conductors with Anion-Bridged Three-Dimensional Coordination Framework

○Kazato Shiraki¹, Junichi Usuba¹, Pirillo Jenny¹, Qu Liyuan¹, Shinpei Kusaka¹, Yuh Hijikata¹, Hiroaki Iguchi¹, Ryotaro Matsuda¹ (1. Nagoya Univ.)

◆ Japanese

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

[[B]A503-1am-14]

Conductive coordination frameworks based on bis(dithiocarboxylate) ligands and copper ions

○Ren Furukawa¹, Benjamin Le ouay¹, Masaaki Ohba¹ (1. The Univ. of Kyushu)

◆ Japanese

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

[[B]A503-1am-15]

Gas Separation Property of a Flexible Kagomé-type MOF Showing Specific Structural Depending on Guest Molecules

○Teppei Takahara¹, Junichi Usuba¹, Jenny Pirillo¹, Liyuan Qu¹, Shinpei Kusaka¹, Yuh Hijikata¹, Hiroaki Iguchi¹, Ryotaro Matsuda¹ (1. nagoya univ.)

炭酸イオン含有錯体骨格の構造設計に基づく脱炭酸反応特性の制御

(京大院理¹⁾ ○松井 茶恵¹・門田 健太郎¹・堀毛 悟史¹

Control of Decarbonation Reactivity by Structural Design of CO_3^{2-} -based Coordination Framework (¹*Graduate School of Science, Kyoto University*) ○Sae Matsui,¹ Kentaro Kadota,¹ Satoshi Horike¹

Materials capable of reversibly fixing and releasing CO_2 under mild conditions are a key to CO_2 capture. While metal carbonates fix and release CO_2 reversibly, their high decarbonation temperatures have been problematic¹⁾. The chemical environment of the carbonate ion (CO_3^{2-}) in structure determines the reactivity of decarbonation. However, it is difficult to control reactivity of CO_3^{2-} because metal carbonates show limited structures. We attempted to control reactivity of CO_3^{2-} in the coordination framework with high structural tunability. CO_3^{2-} -based coordination frameworks were synthesized from CO_2 in the air (**Fig. 1**). The decarbonation temperatures decreased due to the electron donation from organic linkers to weaken the bonding of CO_3^{2-} . We demonstrated correlation between the chemical environment of CO_3^{2-} and decarbonation behavior.

Keywords : CO_2 Capture; Coordination Framework

温和な条件下で CO_2 を可逆的に固定・放出できる物質は、 CO_2 の回収や分子変換において重要である。金属炭酸塩は CO_2 を可逆的に固定・放出できる一方、放出反応（脱炭酸化）に必要な温度が高いという課題がある¹⁾。脱炭酸の反応性は結晶構造中の炭酸イオン (CO_3^{2-}) の化学環境に大きく依存する。イオン結晶である金属炭酸塩は構造多様性が乏しく、反応性の制御が困難である。本研究では、金属炭酸塩に有機配位子を組み込み、 CO_3^{2-} 含有錯体骨格を形成することで、錯体骨格中の CO_3^{2-} の脱炭酸反応性を制御した。大気中の CO_2 を原料に Cu^{2+} とピリジル系配位子を用いて CO_3^{2-} 含有錯体骨格 $[\text{CuCO}_3(2,4'\text{-bpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ を合成した (**Fig. 1**)。さらに、NDIR 方式 CO_2 センサーと熱重量分析を組み合わせることで、脱炭酸反応特性を評価した。有機配位子の電子供与により Cu^{2+} と CO_3^{2-} 間の結合が弱まり、200 °C 以下の温和な条件下での脱炭酸を実現した。

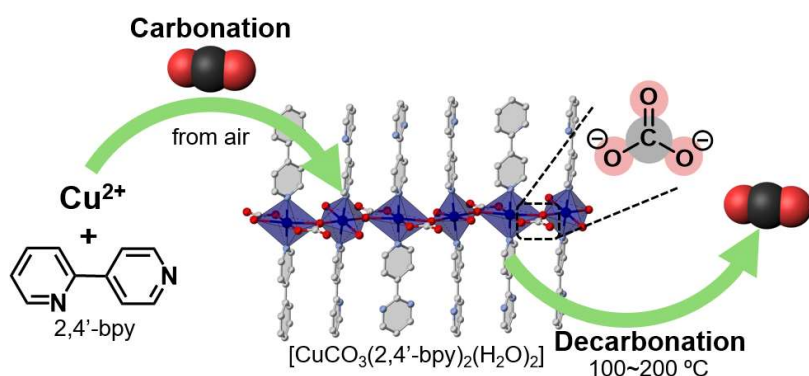


Fig. 1 CO_2 capture/release through the carbonation/decarbonation of $[\text{CuCO}_3(2,4'\text{-bpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$

1) E. S. Sanz-Pérez *et al.*, *Chem. Rev.*, **2016**, 116, 11840.

環状銅多核錯体の酸化によるダイヤモンドコア銅二核錯体の合成 (神奈川大理) ○堀部 健太朗・井上 哲・山西 克典・川本 達也

Synthesis of dinuclear copper complexes with diamond core by oxidation of cyclic polynuclear copper complexes (*Faculty of Science, Kanagawa University*)

○Kentaro Horibe, Satoshi Inoue, Katsunori Yamanishi, Tatsuya Kawamoto

Cyclic hexanuclear copper complexes were synthesized by the reaction of $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{ClO}_4$ with benzothiazolines having substituents on the 3,5-positions of the pendent phenyl group. The complexes were dissolved in organic solvents and stirred under an oxygen atmosphere for 1~3 h. The resulting dinuclear copper complexes with diamond core were then purified by column chromatography. Synthesis of mixed-valence complexes was also attempted by reduction of the dinuclear copper complexes with cobaltocene, and it was found that the absorption peaks of Cu_A of cytochrome *c* oxidase could be reproduced relatively well by adjusting the reaction time and the amount of cobaltocene added.

Keywords : copper complex, diamond core complex, mixed-valence complexes

側鎖フェニル基の 3,5 位に置換基を有するベンゾチアゾリン類と $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{ClO}_4$ の反応より環状銅六核錯体を合成した。その錯体を有機溶媒に溶解し、酸素雰囲気下で 1~3 時間攪拌後、カラムクロマトグラフィーによってダイヤモンドコア銅二核錯体の精製を行った。また、銅二核錯体をコバルトセンを用いて還元することで、混合原子価錯体の合成を試みた結果、反応時間とコバルトセンの添加量を調整することで、シトクロム *c* 酸化酵素の Cu_A の吸収ピークを比較的良好に再現できることが分かった。

異種金属多核錯体の段階的合成と酸化還元特性

(阪大院工¹・東京科学大院理²) ○長谷川 暉¹・坂本 雅也¹・嵯峨 裕¹・神戸 徹也¹・近藤 美欧²・正岡 重行¹

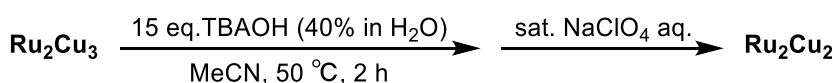
Stepwise syntheses and redox properties of heterometallic multinuclear complexes (¹*Graduate School of Engineering, Osaka Univ.*; ²*School of Science, Institute of Science Tokyo*) ○Akira Hasegawa¹・Masaya Sakamoto¹・Yutaka Saga¹・Tetsuya Kambe¹・Mio Kondo²・Shigeyuki Masaoka¹

Heterometallic multinuclear complexes can exhibit specific functions including reactivities, magnetic properties, and luminescence properties. Such properties can be tuned by the kind of metal ions with the arranged positions. In this work, using a method for replacement of metal ions with tetrabutylammonium hydroxide as a base, we have synthesized heterometallic pentanuclear complexes with copper ions, including Ru₂Cu₃, Ru₂Cu₂Co, Ru₂Cu₂Zn with bpp ligands (Hbpp = 3,5-Bis(2-pyridyl)pyrazole). In this presentation, we will report on the syntheses and redox properties of prepared complexes.

Keywords : Heterometallic Multinuclear Complex; Pentanuclear Complex; Replacement of Metal Ions

異種金属多核錯体は多電子の移動に起因した特異な反応性・磁気特性および光物性等が発現できる物質であり、構成する金属イオンの種類・配置を制御することで電子移動の精密な制御が期待できる。今回、Tetrabutylammonium Hydroxide (TBAOH)を用いた金属イオン置換の手法を駆使することで、Cu^{II}を含む異種金属多核錯体：**Ru₂Cu₃**, **Ru₂Cu₂Co**, **Ru₂Cu₂Zn**, **Ru₂CuCo** を架橋配位子の 3,5-Bis(2-pyridyl)pyrazole (Hbpp)により構築した。

まず、先行研究¹⁾に従い合成した *fac*-[Ru(Hbpp)₃](ClO₄)₂ を Cu^{II} と反応させ、二種混合五核錯体[Ru₂Cu₃OH(bpp)₆](ClO₄)₃ (**Ru₂Cu₃**)を合成した。次に、TBAOH の処理により欠損四核錯体[Ru₂Cu₂O(Hbpp)₂(bpp)₄](ClO₄)₂ (**Ru₂Cu₂**)を合成した (Scheme. 1, Fig. 1)。



Scheme. 1 **Ru₂Cu₂** の合成スキーム

次いで、**Ru₂Cu₂** を Co^{II}、Zn^{II} と反応させ、三種混合五核錯体 **Ru₂Cu₂Co**、**Ru₂Cu₂Zn** を合成した。さらに、**Ru₂Cu₂Co** の塩基処理により、三種混合欠損四核錯体 **Ru₂CuCo** が得られることを ESI-TOF-MS により確認した。

また、合成した異種金属多核錯体の電気化学特性をサイクリックボルタンメトリーにより調べたところ、**Ru₂Cu₃** の Cu^{II} を Zn^{II} と交換することにより、Cu^{I/II} 由来の酸化還元波の可逆性が向上することが明らかになった。

1) H. Izu *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2024**, 63, e202408514.

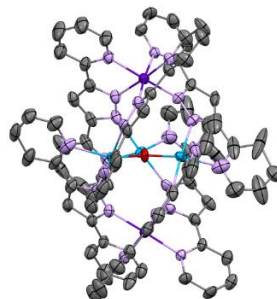


Fig. 1 **Ru₂Cu₂** の結晶構造 (Cu の占有率 : 2/3)

M₆₀L₆₀ ペプチド配位ケージ骨格を利用した多成分自己集合

(東京科学大 化生研¹・JST さきがけ²)○金田愛¹・日野栞¹・吉沢道人¹・澤田知久^{1,2}

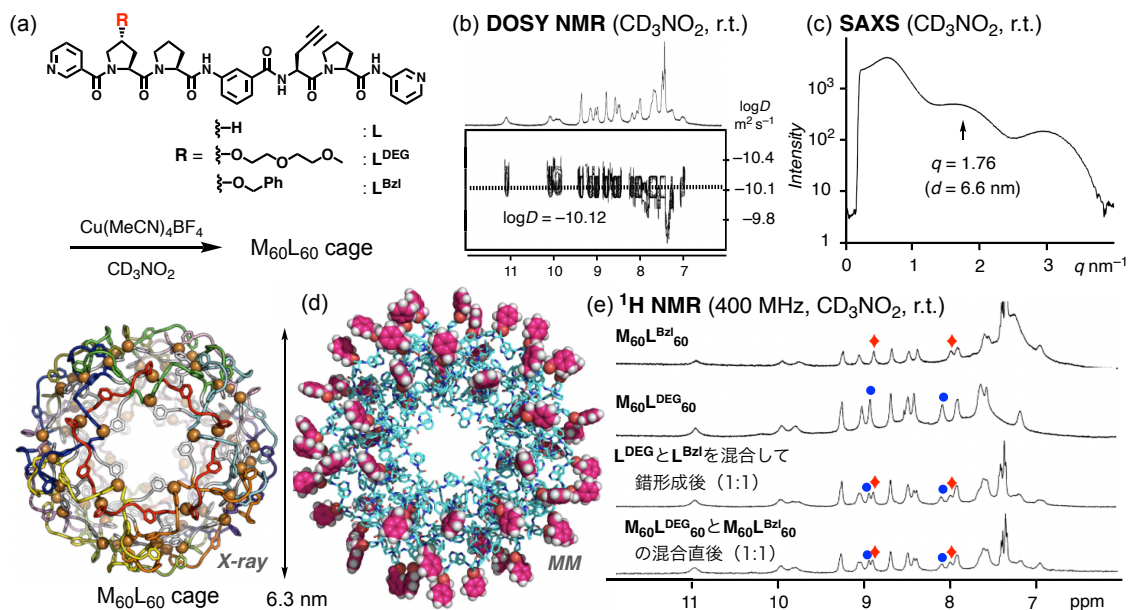
Multicomponent self-assembly using an M₆₀L₆₀ metal-peptide cage framework

(¹Lab. for Chem. & Life Sci., Science Tokyo, ²JST PRESTO) ○Ai Kaneda,¹ Shiori Hino,¹ Michito Yoshizawa,¹ Tomohisa Sawada^{1,2}

The folding and assembly of Cu(I) ions (M) and a tritopic peptide ligand (L) afforded a giant peptide M₆₀L₆₀ cage (Fig. a, *submitted*). The outer surface of the cage could also be modified with diethylene glycol (DEG) chains, which is enabled by the modification on the N-terminal proline in the ligand (L^{Bzl} in Fig. a; The 104th CSJ Meeting F1231-1am-04). Here we report the self-assembly of M₆₀L₆₀ cages using mixed ligands with functional groups. First, a new benzyl-attached ligand (L^{Bzl}) was synthesized and the cage formation using L^{Bzl} was confirmed by ¹H DOSY NMR and SAXS measurements (Fig. b–d). When the complexation was carried out by mixing L^{DEG} and L^{Bzl} in a 1:1 ratio, respective cage signals were independently observed in the ¹H NMR spectra, suggesting self-assembly in a self-sorting manner (Fig. e).

Keywords: self-assembly, folding, peptide, coordination cage, chemical modification

Cu(I)イオン(M)と三座ペプチド配位子(L)のフォールディング集合により、M₆₀L₆₀ 組成の巨大ペプチドケージが形成する(図 a、論文投稿中)。配列中の N 末端側のプロリンにジエチレングリコール (DEG) 基を導入した配位子 (L^{DEG}) を用いることで、ケージの外面修飾も可能である(CSJ 第 104 春季年会 F1231-1am-04)。今回、官能基を持つ混合配位子を用いた M₆₀L₆₀ ケージの自己集合について報告する。まず、ベンジル基を導入したペプチド配位子 L^{Bzl} を新たに合成し、Cu(I)イオンと錯形成したところ、¹H DOSY NMR 測定と SAXS 測定より、単独でのケージ形成を確認した(図 b–d)。次に、2 種類の配位子 L^{DEG} と L^{Bzl} を 1 : 1 で混合して錯形成したところ、¹H NMR スペクトルにおいて、それぞれ単独で形成した際のケージのシグナルがどちらも観測されたことから、セルフソーティング挙動が示唆された(図 e)。



キャスト法による二次元半導体性配向膜の作製と評価

(東理大院理¹) ○張 啓原¹・原口 知之¹The Fabrication and Evaluation of Oriented Semiconductive Thin Film by the Casting Method (¹Graduate School of Science, Tokyo University of Science) ○Qiyuan Zhang¹, Tomoyuki Haraguchi¹

Metal-organic frameworks (MOFs) are porous crystalline materials composed of metal ions and organic ligands, expected to be applied to separation and gas storage materials.¹ In recent years, research on the fabrication of crystalline-oriented MOF thin films as functional surface materials such as electrodes and catalysts has attracted much attention.² This study used a two-dimensional semiconductive MOF, $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$ as a platform material.³ The oriented two-dimensional MOF thin film was fabricated through a straightforward casting method, which involved dropping and drying topology-regulated $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$ solution onto a substrate. The high crystallinity and orientation of the obtained thin film were confirmed by thin film X-ray diffraction measurements in both out-of-plane and in-plane directions.

Keywords: Thin film; Metal-Organic Frameworks; Magnetism

多孔性配位高分子 MOF とは金属イオン及び有機配位子からなる多孔質の結晶材料であり、ガス貯蔵材や分離材として応用できる。近年、高配向性と結晶性を有する MOF 薄膜は電極や触媒などの機能性表面材料への応用が期待されている。本研究では、構造制御した二次元半導体性 MOF である $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$ を用いて、結晶性配向膜をシンプルなキャスト方法で作製した。薄膜 X 線回折測定により得られた薄膜が面外(out-of-plane)と面内(in-plane)における高い結晶性と配向性を確認した。他の測定データについては発表当日にて報告する。

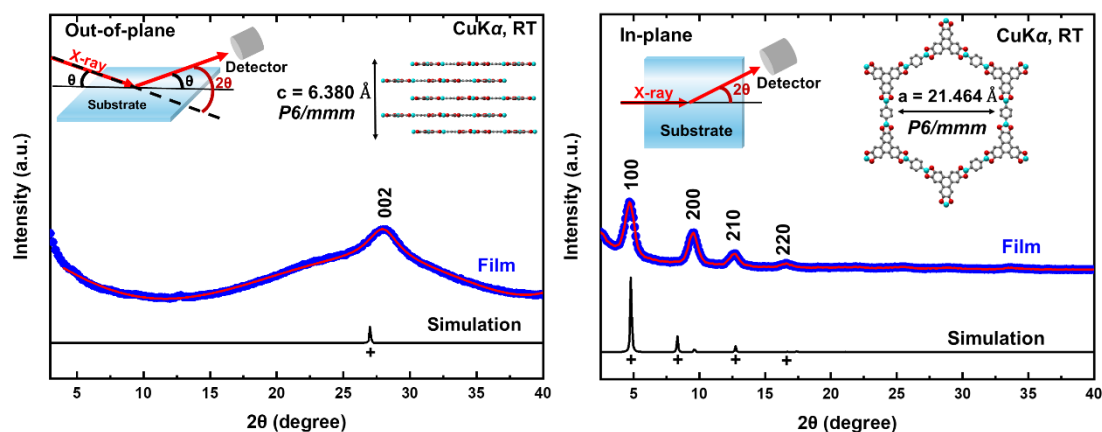


Fig. $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$ 薄膜についての薄膜 X 線解析測定の結果: out-of-plane (左)、in-plane (右)

(1) H. Furukawa *et al.*, *Science* **341**, 1230444 (2013). (2) O. Shekhah *et al.*, *Chem. Soc. Rev.*, **40**, 1081-1106 (2011). (3) H. Mohamad *et al.*, *Chem. Mater.*, **24**, 3511–3513 (2012).

π 共役系を拡張したピリジン配位子によるヨウ化銅(I)錯体の発光制御

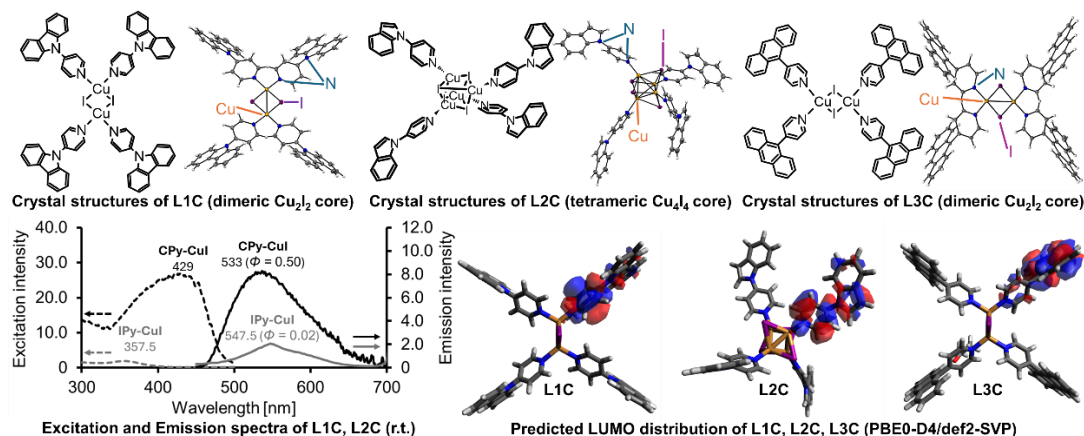
(東京高専物質工¹⁾) ○内藤 翔¹・井手 智仁¹

Controlling the Emission Properties of Luminescent Copper(I) Iodide Complexes by π -extended Pyridine Ligands (¹*Department of Chemical Science Engineering, National Institute of Technology, Tokyo College*) ○Sho Naito,¹ Tomohito Ide¹

CuI complexes are promising materials for emissive devices such as OLEDs due to their strong light emission properties in the solid state¹⁾. In this study, we synthesized 4-position π -extended pyridine ligands **L1**, **L2**, and **L3**, which incorporate carbazole, indole, and anthracene, respectively, and their complexes **L1C**, **L2C**, and **L3C**. **L1C** and **L2C** exhibited maximum emissions at 533 nm ($\Phi = 0.50$) and 577 nm ($\Phi = 0.02$), respectively, while **L3C** showed no light emission. X-ray crystallography revealed that **L1C** and **L3C** adopt a rhombic Cu₂I₂ core structure, while **L2C** adopts a cubane-like Cu₄I₄ core structure. DFT calculations suggested that the LUMO of **L3C** does not distribute over the pyridine moieties, unlike the luminescent complexes **L1C** and **L2C**. The charge transfer between the CuI core and the ligands in **L3C** may be hindered by this LUMO distribution.

Keywords : Luminescent Copper(I) complexes; Copper(I) halide; Excited state; DFT Calculation

CuI 錯体は固体状態で強発光性を示すものが多く、OLED などの発光デバイスへの応用を期待されている¹⁾。本研究では、ピリジンの4位にカルバゾール、インドール、アントラセンを導入した配位子 **L1**, **L2**, **L3** およびこれらの CuI 錯体 **L1C**, **L2C**, **L3C** を合成した。**L1C**, **L2C** は 533 nm ($\Phi = 0.50$), 577 nm ($\Phi = 0.02$) に最大発光波長を示したが **L3C** は発光しなかった。このうち特に **L1C** は量子収率が高く、発光デバイスへの応用が期待できる。単結晶 X 線構造解析より **L1C**, **L3C** はひし形 Cu₂I₂ 構造を、**L2C** はキューバン型 Cu₄I₄ 構造をとっていた。DFT 計算によって、発光を示した **L1C**, **L2C** と異なり、**L3C** の LUMO が殆どピリジン環上に分布しないために CuI コアと配位子間の電荷移動が阻害され、発光を示さなかった可能性が示唆された。



1) Q. C. Chang, et al. *Coord. Chem. Rev.* **2019**, 378, 121.

その場時間分解 X 線分光イメージングによる HKUST-1 一粒子内の水分子吸着拡散の可視化

(名大院理¹・JASRI/SPring-8²・名大物国セ³) ○大蔵 流水¹・松井 公佑¹・宇留賀 朋哉²・唯 美津木³

Visualization of adsorption and diffusion of water in single HKUST-1 particle by *in situ* time-resolved X-ray spectroimaging (¹*Grad. Sch. Sci., Nagoya Univ.*, ²*JASRI/SPring-8*, ³*RCMS, Nagoya Univ.*) ○Harumi Okura¹, Hirosuke Matsui¹, Tomoya Uruga², Mizuki Tada³

Metal-organic framework (MOF) is a crystalline solid material with nanopore structure and is promising for guest adsorption at high density. We investigated *in situ* time-resolved measurements of the transient adsorption process of water molecules on HKUST-1 crystal, whose difference of nanochannel orientation (crystal termination) can be determined from its particle shape. Transient contrast change for the water adsorption successfully showed diffusion and adsorption kinetics in single HKUST-1 crystal particle.

Keywords : MOF; gas adsorption; time-resolved X-ray spectroimaging

MOF は、金属イオンと有機配位子の規則的な配列によってナノ孔を形成した結晶性の化合物であり、高密度にゲスト分子を収容できる吸着剤として利用が期待されている。本研究では、高い透過力を有する硬 X 線分光イメージングにより、ナノチャネル方向 (結晶終端方位) が粒子の形状から判別可能な MOF 結晶に対し、内部で進行する水分子の吸着過程のその場時間分解計測を検討した。

試料には八面体の HKUST-1 結晶を用い、ガラスキャピラリーに封入して真空脱気した状態から、飽和水蒸気圧を瞬時に導入し、時間分解能 20 ms で二次元計測を行った。HKUST-1 への水の吸着に伴い、X 線吸収コントラスト $\mu_{\text{H}_2\text{O}}$ が時間方向に指数関数的に変化する様子が観測され (Fig. 1)、画像全域でのカーブフィッティング解析により、MOF 骨格中での吸着の様子と拡散速度を解析することに初めて成功した。発表では、結晶内部での吸着挙動の違いを議論する。

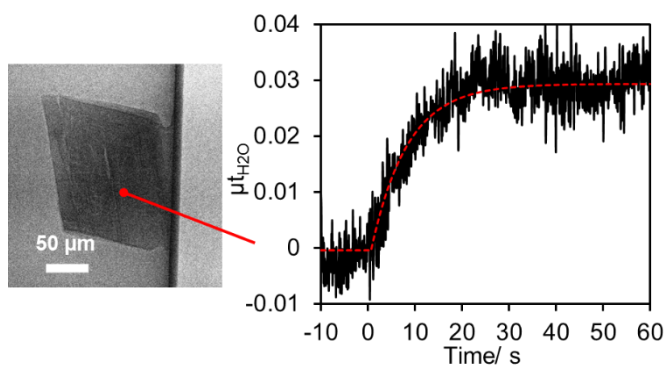


Fig.1 (left) The X-ray absorption image of a HKUST-1 crystalline particle. (right) Time-course plot for water adsorption in the HKUST-1 crystal particle.

金属錯体菱形十二面体の合成と構造柔軟性

(京大院工¹・京大 iCeMS²) ○吉田 亮平^{1,2}・宮田 彩名^{1,2}・徳田 駿²・古川 修平^{1,2}
 Synthesis and structural flexibility of metal-organic rhombic dodecahedra (¹Grad School of Eng., Kyoto Univ., ²iCeMS, Kyoto Univ.) ○Ryohei Yoshida^{1,2}, Ayana Miyata^{1,2}, Shun Tokuda², Shuheï Furukawa^{1,2}

Metal-organic polyhedra (MOPs) have attracted attention as components of porous materials. Their structural flexibility provides an opportunity to control the internal cavity because the flexible MOPs adopt their structures according to the size of guest molecules or the size of ligand substituents.¹ However, it is still challenging to rationally synthesize flexible MOPs and to elucidate the structure-property relationship.²

Here, we synthesized novel MOPs based on benzenetriamide derivatives (TM_X) based on different amino acids (X). The tridentate ligands were reacted with copper(II) ions, leading to the formation of the rhombic dodecahedral MOPs, [Cu₁₂(TM_X)₈]. We found that the type of amino acid residue on the ligands affects the torsion angle of the amide group, leading to the change in the diameter of the rhombic dodecahedra. This result suggests the potential of this MOP family as a new platform for developing flexible porous materials.

Keywords: Metal-organic Polyhedra; Structural Chemistry

中空かご状分子である金属錯体多面体(MOP)は溶解性に優れた多孔性材料の構成要素として注目されている。特に、柔軟な配位子を持つ MOP は、ゲスト分子や配位子上の置換基の嵩高さに応じて分子構造を変化させる。これにより MOP 内部空間の制御が可能となることから、新たな機能の開拓につながると期待されている¹。しかしながら、上記のような構造柔軟性を示す MOP は合成例が少ないため、構造—機能相関に対する知見が乏しく、新たな設計指針の確立が必要とされている²。

本研究では、銅(II)イオンと α-アミノ酸(X)由来のカルボキシ基を持つベンゼントリアミド誘導体三座配位子(TM_X)とを反応させ、パドルホイール型銅二核錯体構造を持つ菱形十二面体型 MOP ([Cu₁₂(TM_X)₈]) を 4 種類合成した(図)。それらを比較した結果、X の側鎖構造の違いがアミド結合のねじれ角を変化させ、MOP 分子全体の直径に影響を与えることが明らかになった。具体的には、X が Leu < Tle < Gly < Phe である順に平均直径が大きくなっていった。これら新規 MOP 群は構造柔軟性を示す新しい多孔性材料の構成要素となり得る。

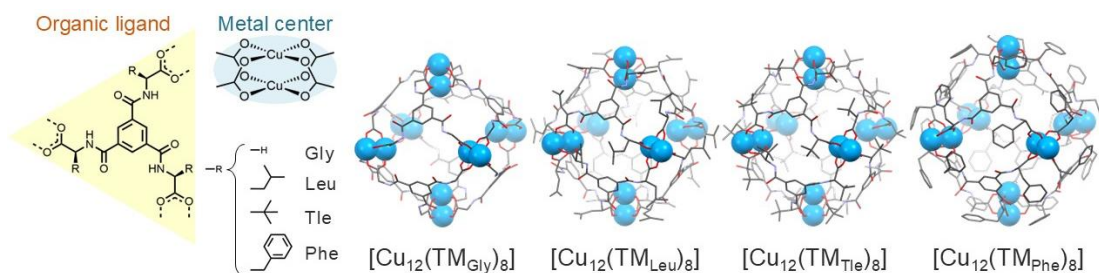


図. 菱形十二面体型 MOP の単結晶 X 線構造解析の結果

1. A. E. Martín Díaz, J. E. M. Lewis, *Front. Chem.*, **2021**, 9, 706462.
2. T. Tateishi et al., *Coord. Chem. Rev.* **2022**, 467, 214612.

多孔性アルミナ基板上でのカゴメ型 Cu-MOF 粒子集合体の作成と薄膜への変換

(名大院工) ○福地 咲樹・根喜田 康平・薄葉 純一・Jenny Pirillo・Liyuan Qu・日下 心平・土方 優・井口 弘章・松田 亮太郎

Fabrication of Kagomé-type Cu-MOF Particle Assemblies and Conversion to Their Thin Films on a Porous Alumina Substrate (*Graduate School of Engineering, Nagoya University*) ○Saki Fukuchi, Kohei Negita, Junichi Usuba, Jenny Pirillo, Liyuan Qu, Shinpei Kusaka, Yuh Hijikata, Hiroaki Iguchi, Ryotaro Matsuda

Metal-organic frameworks (MOFs) are crystalline nanoporous materials consisting of metal ions and organic ligands. MOFs have attracted attention as gas adsorption separation materials due to their pore uniformity and highly designable structures. Since the bulk MOF is microcrystalline powder, which needs to be shaped into pellets or membranes for practical use. However, due to the anisotropic nature of MOF pores, there are concerns that these shaped forms may exhibit reduced performance in terms of gas permeability and selectivity compared to the original sample. In this study, we aimed to synthesize a large, millimeter-scale single crystal of a Cu-based Kagomé-type MOF with uniform orientation. Initially, a regular and orientation-selective assembly of uniformly-sized MOF crystals was fabricated on a porous alumina substrate. This assembly was then converted into a thin film through thermal fusion of the crystal assembly.

Acknowledgments: This work was supported by Canon Medical Systems Corp.

Keywords: Metal-organic frameworks, Nanospace, Gas adsorption and separation

Metal-Organic Framework (MOF)は金属イオンと有機配位子からなるナノポーラス結晶材料である。MOF は、その細孔の均一性と構造設計性の高さから、ガス吸着分離材料として注目されている。一般にバルクの MOF は微結晶であるため、ペレットや膜などに成形して用いる必要がある。しかしながら、MOF の細孔には異方性があるため、このような多結晶からなる成形体において、ガス吸着や分離特性が本来のサンプルと比べて低下することが懸念される。

そこで本研究では、ミリメートルスケールにおいて均一な配向を有する、銅イオンからなる Kagomé 型 MOF の巨大単結晶の合成を目指した。まず、粒径の揃った MOF の結晶が規則的かつ配向選択的に配列した集合体を多孔質アルミナ基板上に作製した。さらに、加熱により結晶同士を融合させることによって、この集合体を薄膜状の成形体へと変換した。

謝辞：本研究はキャノンメディカルシステムズ（株）のサポートを受けています。

含フッ素アニオンを有する柔軟性二次元銅配位高分子のガラス化の検討

(北大院環境科学¹・北大院地球環境科学²) ○湯谷 悠希¹・鄭 キン^{1,2}・野呂 真一郎^{1,2}

Investigation of Vitrification of Flexible Two-Dimensional Copper Coordination Polymer with Fluorinated Anions (¹ Graduate School of Environmental Science, Hokkaido University, ² Faculty of Environmental Earth Science, Hokkaido University) ○Yuki Yutani,¹ Xin Zheng,^{1,2} Shin-ichiro Noro^{1,2}

Flexible coordination polymers containing fluorinated anions exhibit intriguing properties such as selective CO₂ gated adsorption and phase transition behavior. Our research group has reported flexible coordination polymers utilizing fluorinated anions such as PF₆, BF₄, CF₃SO₃, and N(SO₂CF₃)₂. In this study, we succeeded in the vitrification of a novel flexible coordination polymer using another fluorinated bis(fluorosulfonyl)imide (FSI) anion, [Cu(FSI)₂(bpp)₂] (**1**, bpp = 1,3-bis(4-pyridyl)propane), by heat treatment. Detailed characteristics will be discussed.

Keywords : Coordination polymer; Phase transition; Vitrification

含フッ素アニオンを有する柔軟性配位高分子は、選択的な二酸化炭素ゲート吸着や相転移特性のような興味深い特性を持つ。我々の研究グループは、PF₆, BF₄, CF₃SO₃, N(SO₂CF₃)₂などの含フッ素アニオンを用いた柔軟性配位高分子について研究を行ってきた¹⁾。

今回、別の含フッ素アニオン bis(fluorosulfonyl)imide (FSI)を有する新規柔軟性二次元配位高分子[Cu(FSI)₂(bpp)₂] (**1**, bpp = 1,3-bis(4-pyridyl)propane)の熱処理によるガラス化に成功したので(下図)、その特性について報告する。

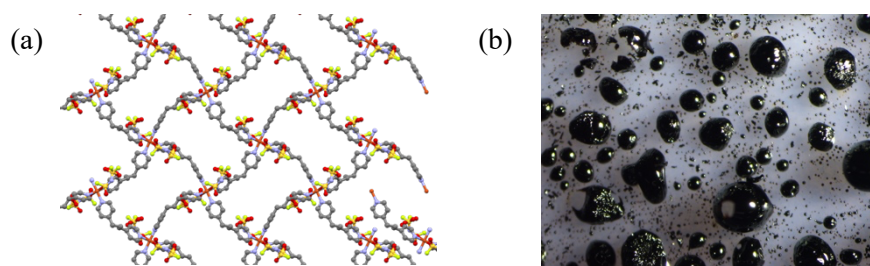


図 (a) **1** の二次元構造と (b) 熱処理によるガラス化。

1) S. Noro, *et al. Chem. Mater.* **2009**, 21, 3346; K. Fukuhara, *et al. Inorg. Chem.* **2013**, 52, 4229; X. Zheng, *et al. Commun. Chem.* **2020**, 3, 143.

エラグ酸を架橋配位子とした導電性一次元銅配位高分子の合成と電子物性

(名大院工) ○山口 智大・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 Electronic Properties of an Ellagate-Bridged Conductive one One-Dimensional Cu Coordination Polymer (*Graduate School of Engineering, Nagoya University*)

○Chihiro Yamaguchi, Junichi Usuba, Jenny Pirillo, Liyuan Qu, Shinpei Kusaka, Yuh Hijikata, Hiroaki Iguchi, Ryotaro Matsuda

Conducting one-dimensional coordination polymers are crystalline solids composed of metal ions and organic ligands, and they are expected to be applied to electrode materials and biological sensors due to their conductivity and flexibility of crystal lattice. Although redox-active ligands are generally used for conductive coordination polymers, many of these ligands are toxic, and their biocompatibility and environmental impact have been an issue. In this study, we aimed to synthesize new conductive coordination polymers that solve these issues by using a naturally occurring organic ligand called ellagic acid found in chestnut and pomegranate peels. There are a few coordination polymers with ellagate ligand, while none of them utilizes its oxidized state. The new conductive coordination polymer with ellagate ligand was obtained as black needle-like microcrystals by reaction with copper ions together with powdered impurities. Single crystal structure analysis revealed that the unit structure consists of a single copper ion and an ellagate ligand, which are alternately connected to form one-dimensional chains. Current-voltage characteristics of the pellet sample showed that the electrical conductivity above $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ at room temperature.

Keywords : *Conductive Coordination Polymer; Natural acid; Ellagic acid; Copper*

導電性一次元配位高分子は、金属イオンと有機配位子が交互に結合して形成される結晶性固体であり、その導電性や結晶格子の柔軟性から、電極材料や生体センサーへの応用が期待されている。一般的に導電性配位高分子には酸化還元活性な配位子が用いられている^{1,2)}。しかし、これらの配位子には毒性があるものが多く、その生体適合性や環境への負荷に課題がある。本研究では、地球上で最も量の多い有機物の一つとして知られるリグニン由来の天然酸に着目し、栗やザクロの皮に含まれるエラグ酸という天然由来の有機分子を配位子として用いて、これらの課題を解決した新規導電性配位高分子の合成を目指した。エラグ酸を含む配位高分子の報告はあるが^{3,4)}、酸化状態にある例はない。我々は銅イオンとエラグ酸を反応させることで、粉末状不純物とともに導電性配位高分子を黒色針状微結晶として得た。単結晶構造解析の結果、エラグ酸と銅イオンが配位結合で連なった一次元鎖が積層していることが明らかとなった。また、ペレット試料の電流－電圧特性の測定により、室温の電気伝導率は $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ を超えることが示された。

1) S. Morikawa, T. Yamada, H. Kitagawa, *Chem. Lett.* **2009**, 38, 7, 654.

2) S. Takaishi et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*. **2021**, 13, 38188.

3) K. Inge et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, 142, 16795.

4) S.-H. Li, *Adv. Energy Mater.* **2024**, 14, 2400871.

銅(I)多核錯体の結晶構造における水素結合ネットワーク構築と外部刺激による発光応答性

(兵庫県立大学院理) ○須原 凜・小澤 芳樹・高原 一真・阿部 正明

Construction of hydrogen-bonding network in the crystalline state on multinuclear copper(I) complexes and photoemission responsiveness via external stimuli (*Graduate School of Science, University of Hyogo*) ○Rin Suhara, Yoshiki Ozawa, Kazuma Takahara, Masaaki Abe

External stimuli-responsive photoluminescent compounds have gained attention for potential applications in sensing and optical switching materials. In this study, we investigated photoluminescent multinuclear iodo-copper(I) complexes using pyridine-derived ligands and examined their luminescence response to temperature and solvent vapor stimuli.

Three structurally distinct multinuclear Cu(I) complexes were obtained from a reaction mixture of CuI and nicotinamide (na) in DMF solvent (Fig. 1). For double-ladder-type $\{[\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{na})]\cdot\text{DMF}\}_\infty$ (**2**) and cuban-type $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{na})_4]\cdot 2\text{DMF}$, solvent inclusion via hydrogen-bonded networks was observed. Solvent-desorbed complex **2** shows remarkable emission enhancement upon DMF adsorption (Fig. 2). Complexes **1** to **3** show different emission colors and thermochromic behavior (Fig. 3). These results highlight the diverse emission responses of Cu(I) complexes depending on solid-state structural variations.

Keywords: *Multinuclear iodo-copper(I) complexes, Hydrogen-bonding network, Vapor induced emission enhancement*

外部刺激に応答して発光特性を変化させる化合物は、スイッチング材料や分子センサーへの応用が期待され、近年注目を集めている。本研究では、ピリジン誘導体を配位子とする発光性の銅(I)多核錯体を用い、外部刺激に対する発光応答を検討した。

ヨウ化銅とニコチンアミド(na)をジメチルホルムアミド(DMF)中で反応させると、骨格構造の異なる3種類の発光性ヨウ化銅(I)多核錯体 $\{[\text{CuI}(\text{na})]\}_\infty$ (**1**), $\{[\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{na})]\cdot\text{DMF}\}_\infty$ (**2**), $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{na})_4]\cdot 2\text{DMF}$ (**3**) (Fig. 1)を得た。3つの錯体ともアミド基を含む水素結合によりネットワーク構造を形成している。錯体**2**と**3**では、水素結合によるDMF分子の包接が確認された。錯体**2**ではDMF分子の吸脱着によって発光強度が約30倍変化する発光スイッチング現象が観察された(Fig. 2)。また温度変化によって発光挙動が可逆的に変化する発光サーモクロミズムが確認された(Fig. 3)。温度や溶媒蒸気に対する発光応答は、3つの結晶でそれぞれ異なる挙動を示した。本発表では、外部刺激に対する発光応答と結晶構造との関連性について報告する。

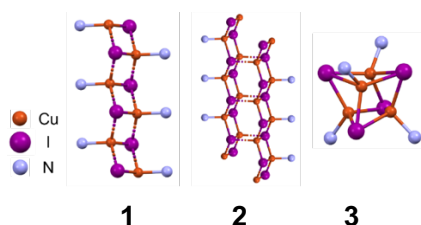


Fig. 1. Structures of **1** to **3**

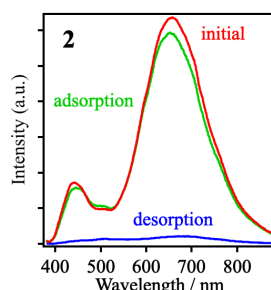


Fig. 2. Vapor-induced emission enhancement of **2**.

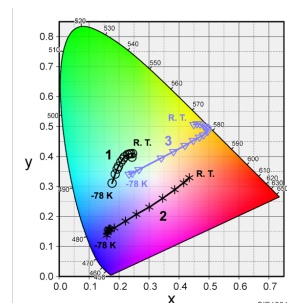


Fig. 3. Emission thermochromism of **1** to **3**.

アニオン架橋型三次元配位高分子骨格を有する多孔性分子導体の系統的合成と物性評価

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

Systematic Syntheses and Physical Properties of Porous Molecular Conductors with Anion-Bridged Three-Dimensional Coordination Framework (*Graduate School of Engineering, Nagoya University*) ○Kazato Shiraki, Junichi Usuba, Jenny Pirillo, Liyuan Qu, Shinpei Kusaka, Yuh Hijikata, Hiroaki Iguchi, Ryotaro Matsuda

Porous Molecular Conductors (PMCs), which have the features of Metal-organic frameworks (MOFs) and molecular conductors composed of the stacked array of π -conjugated planar linkers hold promise for applications such as electrode catalysts and gas sensors, owing to their high crystallinity, porosity, and conductivity. In the previous work, we synthesized $[\text{CdCl}(\text{NDI-trz})]\text{Cl}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ from CdCl_2 and a naphthalenediimide (NDI) derivative with triazole groups as coordination sites (NDI-trz). In this study, I synthesized isostructural PMCs with four different metal sources (Zn, Fe, Mn, Cu) in addition to Cd. Measurements of electrical conductivity revealed a wide range of values, from 5.7×10^{-5} to 1.3×10^{-3} S/cm. This variation is thought to arise from differences in π -stacking distances and the charge of the NDI. Single-crystal structural analysis clarified variations in π -stacking distances, and through extensive measurements to determine the charge of NDI, we herein discuss the factors responsible for differences in electrical conductivity.

Keywords : Metal-Organic Frameworks, Molecular conductors, Electrical conductivity

金属イオンと有機配位子の自己集合で形成される MOF と π 共役平面型分子が分子間力で集積した分子性導体の両方の特徴を併せ持つ多孔性分子導体 (PMC)、その高い結晶性と導電性から電極触媒やガスセンサーなどへの応用が期待されている。これまでに我々は、トリアゾイル基を配位部位に有するナフタレンジイミド (NDI) 誘導体 (NDI-trz) と CdCl_2 から $[\text{CdCl}(\text{NDI-trz})]\text{Cl}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ を合成し、 Cd^{2+} イオンと Cl^- イオンからなる鎖状骨格が NDI-trz で架橋された三次元配位高分子骨格を有することを報告した。本研究では、この PMC に注目し、さまざまな金属塩を用いて同型構造を持つ PMC を合成し、その構造や電気伝導率の違いについて検討した。実際に、Cd の他に 4 種類の金属 (Zn, Fe, Mn, Cu) について、同型骨格を有する PMC の合成に成功した。また、電気伝導度を測定したところ、これらの導電率は $5.7 \times 10^{-5} \sim 1.3 \times 10^{-3}$ S/cm の範囲で大きく変化していた。この変化は π 積層距離および NDI 部位の電荷の違いによるものと考えられる。単結晶構造解析により π 積層距離に違いがあることが明らかになった。さらに、各種測定を通じて電荷を推定し、電気伝導率の違いが生じる要因について考察した。

ビス(ジチオカルボキシレート)配位子および銅イオンを基盤とする導電性フレームワークの開発

(九大院理¹) ○古川 廉¹・バンジャマン ルウェ¹・大場正昭¹

Conductive Coordination Frameworks based on Bis(dithiocarboxylate) Ligands and Copper Ions (¹Graduate School of Science, Kyushu University) ○Ren Furukawa,¹ Benjamin Le Ouay,¹ Masaaki Ohba¹

The development of electron-conductive metal-organic frameworks (MOFs) shows great promise for electrochemical applications. However, most MOFs present practically no conductivity, because of the limited orbital overlap between metals and common ligands such as carboxylates. Here, we evaluate the use of dithiocarboxylate ligands for the development of conductive MOFs. In particular, Na₂BDC(4S), a bis-dithiocarboxylic analogue of sodium terephthalate (Na₂BDC), was synthesized, and combined with Cu(II) ions to build conductive MOFs. The direct synthesis with Cu(II) and Na₂BDC(4S) led to compounds with low crystallinity due to the high reactivity of dithiocarboxylates. On the other hand, a solid-to-solid ligand exchange strategy from preformed MOF, [Cu₂(BDC)₂], allowed to modulate the reactivity, leading to materials with more regular structure and an appreciable conductivity ($\sigma = 5.61 \times 10^{-3}$ S/cm).

Keywords : Metal-organic frameworks; Electron conductivity

電子伝導性金属-有機構造体 (MOF) の開発は、電気化学的応用に大きな期待を寄せている。しかし、金属イオンとカルボン酸のような一般的な配位子との結合では軌道の重なりが限られているため、ほとんどの MOF は実質的に導電性を示さない。本研究では、配位原子の軌道がより広がったジチオカルボキシレート配位子を用いて、導電性 MOF の開発を目指した。テレフタル酸ナトリウム (Na₂BDC) のビスジチオカルボン酸類似体 Na₂BDC(4S) を合成し、Cu(II)イオンと組み合わせて導電性 MOF の合成を検討した。Cu(II) と Na₂BDC(4S)との直接合成では、BDC(4S)²⁻ の高い反応性により、結晶性の低い化合物しか得られなかった。一方、前駆体 MOF [Cu₂(BDC)₂] からの配位子交換では、反応性を調節することで、より規則的な構造で導電性 ($\sigma = 5.61 \times 10^{-3}$ S/cm) を示す固体が得られた。

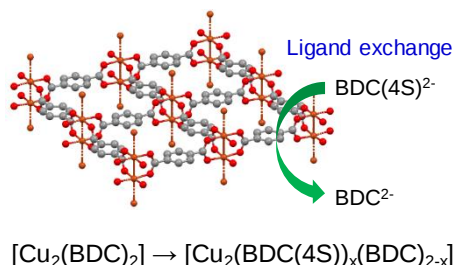


Fig. 1 Synthetic strategy for conductive MOFs with Cu(II) and BDC(4S)²⁻.

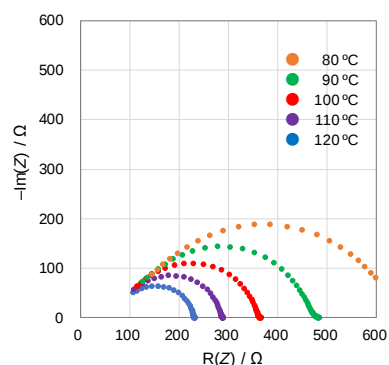


Fig. 2 Impedance of conductive MOFs with Cu(II) and BDC(4S)²⁻.

ゲスト分子により特異な構造変化を示す柔軟性カゴメ型 MOF のガス分離特性

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

Gas Separation Property of a Flexible Kagomé-type MOF Showing Specific Structural Depending on Guest Molecules (Graduate School of Engineering, Nagoya University) ○ Teppei Takahara, Junichi Usuba, Jenny Pirillo, Liyuan Qu, Shinpei Kusaka, Yuh Hijikata, Hiroaki Iguchi, Ryotaro Matsuda

Metal-organic frameworks (MOFs) are crystalline solids with an infinite framework formed by self-assembly of metal ions and organic ligands. MOFs are expected to be applied to the separation of small molecules such as gases. MOFs with structural flexibility show a rapid increase in gas adsorption following a structural change, called gate-adsorption. Here, if MOFs with significantly different crystal structures during gas adsorption can be developed depending on gas molecules, it is expected that a gas corresponding to one of the structures will be selectively adsorbed during mixed-gas adsorption.

In this study, we synthesized a new MOF with a Kagome-type MOF, which is one of flexible MOFs, having an azulene moiety (Cu-Azulene-MOF). Cu-Azulene-MOF showed two-step adsorption isotherms for CO₂, C₂H₂ and C₂H₄. Powder X-ray diffraction measurements under gas atmospheres revealed that the lattice constants of CO₂-adsorbed Cu-Azulene-MOF was different from those of C₂H₂ or C₂H₄-adsorbed ones. This suggests that Cu-Azulene-MOFs are expected to effectively separate CO₂ from C₂H₂ or C₂H₄. In fact, gas separation test demonstrated that CO₂ could be separated from the gas mixture with C₂H₄ using Cu-Azulene-MOF.

Keywords : MOF, Gas adsorption, Flexibility

Metal-organic frameworks (MOFs) は、金属イオンと有機配位子の自己集合によって構築される無限骨格を有する結晶性の固体であり、ガスなどの小分子の分離への応用が期待されている。MOF の中でも構造柔軟性を有するものは、構造変化に伴う急激なガスの吸着量の増加、すなわちゲート吸着を示す。ここで、ガス分子によって、ガス吸着時の結晶構造が大きく異なる MOF を開発することができれば、混合ガスの吸着時においていずれか片方の構造に対して有利な吸着を示すガスが選択的に吸着されると期待される。

本研究では、柔軟性 MOF の一つであるカゴメ型 MOF に注目し、アズレン部位を有する新規 MOF(Cu-Azulene-MOF)を合成した。Cu-Azulene-MOF は CO₂, C₂H₂, C₂H₄ において 2 段階のステップを示す吸着等温線を示した。また、ガス雰囲気下における粉末 X 線回折測定の結果、CO₂ 吸着時の Cu-Azulene-MOF の格子定数は C₂H₂, C₂H₄ 吸着時と異なることが分かった。このことから、Cu-Azulene-MOF は CO₂ と C₂H₂ または C₂H₄ を効果的に分離できることが期待された。実際に Cu-Azulene-MOF を用いて CO₂ と C₂H₄ の混合ガスから CO₂ を分離できることが分かった。