

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

📅 Thu. Mar 27, 2025 1:00 PM - 2:30 PM JST | Thu. Mar 27, 2025 4:00 AM - 5:30 AM UTC 🏠 Poster Site
B(Hall, Shin-KansaiDaigaku-Kaikan North Bldg. [1F])

[[PB]-2pm] 09. Coordination Chemistry, Organometallic Chemistry

🇯🇵 Japanese

[[PB]-2pm-01]

Syntheses and structures of polynuclear Cu(I)-C₂H₄ complexes bridged by 4-(pyrazin-2-yl)-2,2'-bipyridine

○Sho Yoshimura¹, Masahiko Maekawa², Goo Zi Lang¹, Kuniyoshi Sugimoto¹, Takayoshi Kuroda¹
(1. Graduate School of Science and Engineering, Kindai University, 2. Science and Technology Research Institute, Kindai University)

🇯🇵 Japanese

[[PB]-2pm-02]

Synthesis and characterization of Au(III) complexes having pincer and aryl ligands

○Koki Itamura¹, Keishir Tahara¹ (1. Kagawa university)

🇯🇵 Japanese

[[PB]-2pm-03]

Synthesis of Anionic Metal–Organic Framework Containing Chiral Cation in its Pores

○Sota Tadenuma¹, Masaaki Sadakiyo¹ (1. Tokyo Univ. of Sci)

🇬🇧 English

[[PB]-2pm-04]

Synthesis of quinones having crown ether moiety and electrochemical capturing of carbon dioxide

○Sotaro Fukuchi¹, Toshi Nagata¹ (1. Meijo University)

🇯🇵 Japanese

[[PB]-2pm-05]

synthesis and reactivity of cobalt(II) hydroxido complex

○FUKA OBU¹, HIDEHITO KOMATSUZAKI¹, MINORU SATO¹, KAZUNARI OHIRA², TOMOMI OHARA², TOMOHIRO AGOU³, SHIRO HIKICHI⁴ (1. National Institute of Technology(KOSEN), Ibaraki College, 2. Graduate School of Sci. and Eng., Ibaraki Univ, 3. University of Hyogo, Graduate School of Science, 4. Graduate School Engineering. Kanagawa University)

🇯🇵 Japanese

[[PB]-2pm-06]

Synthesis of diverse structures by dithiolate complexes with Cu₄I₄ crown motifs

○Kazuma Sakamoto¹, Zi Lang Goo¹, Fumitaka Takeiri¹, Kuniyoshi Sugimoto¹ (1. Kindai University)

🇯🇵 Japanese

[[PB]-2pm-07]

Development of N₂S₃-Type NHase Model Complex with Asymmetric Chelate Rings

○Ryoma Kawano¹, Satoshi Fujii¹ (1. Konan University)

🇯🇵 Japanese

[[PB]-2pm-08]

Synthesis of a Novel Metal–Organic Framework Composed of Anthraquinone Derivatives and Trivalent Metal Cations

○Shota Takahashi¹, Masaaki Sadakiyo¹ (1. Tokyo Univ. of Sci.)

◆ Japanese

[[PB]-2pm-09]

Synthesis of Cu₂ Hydride Complexes Supported by Linear Tetraphosphine Ligand dpmppe

○Sayaka Kawatsu¹, Iwai Kento¹, Takayuki Nakajima¹, Tomoaki Tanase¹ (1. Nara Women's University)

◆ Japanese

[[PB]-2pm-10]

Introducing chirality into the crystalline nano-cavity of giant cyclic Ni(II) complexes of a flexible peptide using counter-anions

○Asuka Kikuchi¹, Ryosuke Miyake¹ (1. Ochanomizu University)

◆ Japanese

[[PB]-2pm-100]

Development of novel complexes for CO₂ reduction based on the facet extraction strategy

○Maho Imai¹, Kento Kosugi¹, Mio Kondo¹ (1. Science Tokyo)

◆ Japanese

[[PB]-2pm-101]

Regioselective Insertion of Heteroatom-Substituted Alkynes into a Ruthenium-Phosphine Coordination Bond

○Haruki Horinouchi¹, Naho Ota¹, Sumika Akimoto¹, Ryoga Harada¹, Takahiro Iwamoto², Youichi Ishii¹ (1. Chuo University, 2. Kyoto Institute of Technology)

◆ Japanese

[[PB]-2pm-102]

Visible light-induced trans selective terminal C-H bond activation of vinyl ketones mediated by Ir(III) dihydride complex bearing the Cp ring and PPh₃

○Maho Taniguchi¹, Yasutaka Kataoka¹, Yutaka Ishida², Hiroyuki Kawaguchi² (1. Nara Women's University, 2. School of Science, Institute of Science Tokyo)

◆ Japanese

[[PB]-2pm-103]

Hydrogen Production/Storage Based on the Use of Organosilicon Compounds as Hydrogen Storage Materials

○Reo Shimura¹, Yusuke Sunada^{1,2} (1. Graduate School of Engineering, The University of Tokyo, 2. Institute of Industrial Science, The University of Tokyo)

◆ English

[[PB]-2pm-104]

Improved Photocatalytic H₂ Evolution Using Novel UiO67-bpy-RuPt MOFs under Visible Light

○QINGEN ZHENG¹, Kosei Yamauchi¹, Ken Sakai¹ (1. Kyushu Univ.)

◆ Japanese

[[PB]-2pm-105]

Iridium(I) mediated Si-C bond activation using a vinylsilyl part as a directing group

○YUKA ONO¹, YASUTAKA KATAOKA¹, Ayaka Itakura (1. nara woman university)

◆ Japanese

[[PB]-2pm-106]

Preparation and Catalytic Activities of a TiO₂ Photoanode Modified with a Co Polyoxometalate Water Oxidation Catalyst and Photosensitizer

○Yuki Tomita¹, Ken Sakai¹, Hironobu Ozawa¹ (1. Kyushu Univ.)

◆ Japanese

[[PB]-2pm-107]

Carboxylation of arylsodium with carbon dioxide

○Yui Fujisawa¹, Bubwoong Kang¹, Tetsuya Sato² (1. The Univ. of Kobe, 2. Osaka Metropolitan Univ.)

◆ Japanese

[[PB]-2pm-108]

Effect of Introduction of Halogen and Sulfone Groups on the Antimicrobial Activity of Salicylidene Aniline Complexes

○Arisa Niinobe¹, Satoshi Ohmura¹ (1. National Institute of Technology, Niihama College)

◆ Japanese

[[PB]-2pm-109]

Complex formation by wet-etching of Sb-based compound semiconductor

○Hiroyoshi Ohtsu¹, Yasuo Matsumiya¹, Kouji Tsunoda¹ (1. Fujitsu Limited)

◆ Japanese

[[PB]-2pm-11]

Reactions of Germylenes with Boranes

○Hiroyuki Shigematsu¹, Kei Ota¹, Tsukasa Matsuo¹ (1. The Univ. of Kinki)

◆ Japanese

[[PB]-2pm-110]

Fabrication and characterization of OLED devices using [CuI(phend)]_n as an emission layer

○Tsumugi Matsumoto¹, Arata Okawa¹, Sota Nakano¹, Naohiro Takahashi¹, Tomoki Nishiyama¹, Hirotaka Kitoh-Nishioka¹, Senku Tanaka¹, Takashi Okubo¹ (1. Kindai University)

◆ Japanese

[[PB]-2pm-111]

Synthesis of Tin(IV)-Porphyrin Complexes and Their Application to Organic Thin Film Solar Cells

○Shuho Morita¹, Naohiro Takahashi¹, Tomoki Nishiyama¹, Hirotaka Kitoh-Nishioka¹, Senku Tanaka¹, Takashi Okubo¹ (1. Kindai university)

◆ Japanese

[[PB]-2pm-12]

Synthetic Studies of Silylene Compounds with Bulky Rind Groups

○Koshi Sakoda¹, Kazuki Mochihara¹, Kei Ota¹, Tsukasa Matsuo¹ (1. Kindai Univ.)

◆ Japanese

[[PB]-2pm-13]

Synthesis of Pt(II) and Pd(II) complexes with phenanthroline derivative ligands and their anticancer activity

○Yusuke Tsutsumi¹, Misaki Nakai¹, Yasuo Nagaoka¹, Kazune Sano¹, Hitoshi Ishida¹ (1. Kansai university)

◆ Japanese

[[PB]-2pm-14]

Synthesis of Iron Complexes Coordinated with a Secondary Phosphine Oxide, Phosphinates, or Phosphinic Acid Esters Using Multidentate Ligands

○Asuka Taniguchi¹, Shogo Sasaki¹, Yasuyuki Ura¹ (1. Nara Women's University)

◆ Japanese

[[PB]-2pm-15]

Synthesis and properties of core-modified pentanuclear metal complexes

○Hikaru Hamano¹, Saga Yutaka¹, Kambe Tatsuya¹, Kondo Mio^{1,2}, Masaoka Shigeyuki¹ (1. Osaka Univ., 2. Science Tokyo)

◆ Japanese

[[PB]-2pm-16]

Synthesis of a propeller-shaped tricobalt complex incorporating a tridentate 3-(2-pyridyl)pyrazole ligand

○Shinichiro Nakanishi¹, Hidetaka Yuge¹ (1. Kitasato University)

◆ Japanese

[[PB]-2pm-17]

Reactions of bis(2-pyridylmethyl)ether tridentate ligand with Fe(II) and Fe(III) salts to synthesize new iron complexes

○SHU IGARASHI¹, TOMOYO MISAWA¹, HIROTAKA NAGAO¹ (1. Sophia Univ.)

◆ Japanese

[[PB]-2pm-18]

Synthesis of a metal complex with functional moieties for multi-electron reduction of CO₂

○Kazumune Yo¹, Kento Kosugi¹, Kondo Mio¹ (1. Institute of Science Tokyo)

◆ Japanese

[[PB]-2pm-19]

Synthesis of Multinuclear Iron-oxo Complexes Using Dihydroxybipyridine Ligands and Their Structures

○Ayano Sakai¹, Aina Sakamoto, Syogo Sasaki¹, Yasuyuki Ura¹ (1. Nara Women's University.)

◆ Japanese

[[PB]-2pm-20]

Synthesis and Properties of Zinc and Cadmium Complexes with Dihydroxybenzene Ligands

○Mao Suzuki¹, Masakatsu Fujita¹, Kousei Ooura¹, Yusaku Nakano¹, Masaki Sairenji¹, Hidehito Komatuzaki¹, Minoru Satou¹, Tomomi Oohara², Agou Tomohiro³, Hikichi Shiro⁴ (1. National Institute of Technology(KOSEN), Ibaraki College, 2. Graduate School of Sci. and Eng., Ibaraki Univ, 3. University of Hyogo, Graduate School of Science, 4. Graduate School Engineering. Kanagawa University)

◆ Japanese

[[PB]-2pm-21]

Synthesis and Properties of Iron-Porphyrin Supramolecular Frameworks Constructed by Multipoint Ar-Ar^F Interactions

○Karin Uchida¹, Akira Yoneda¹, Tetsuya Kambe¹, Mio Kondo², Shigeyuki Masaoka¹ (1. Osaka University, 2. Science Tokyo)

◆ Japanese

[[PB]-2pm-22]

Development of Multinuclear Metal Complexes with Lanthanide Elements

○Yuya Ueda¹, Akira Hasegawa¹, Yutaka Saga¹, Tetsuya Kanbe¹, Mio Kondo², Shigeyuki Masaoka¹ (1. Osaka Univ., 2. Institute of Science Tokyo)

◆ Japanese

[[PB]-2pm-23]

Syntheses and properties of amphiphilic phthalocyanines peripherally and non-peripherally introduced with four or eight oxyethylene chains

○Mai Ozaki¹, Tamotsu Sugimori², Haruo Akashi³, Masahiro Mikuriya⁴, Makoto Handa¹ (1. Shimane Univ., 2. Univ. of Toyama, 3. Okayama Univ. of Sci., 4. Kwansei Gakuin Univ.)

◆ Japanese

[[PB]-2pm-24]

Synthesis of Iron Porphyrin Complexes Containing Sulfur Coordination Sites at the meso Positions

○Ryota Futaki¹, Noriko Chikaraishi¹, Masakazu Hirotsu¹ (1. kanagawa Univ.)

◆ Japanese

[[PB]-2pm-25]

Syntheses of Ruthenium Complexes by Reactions of Ruthenium Sources and a Macrocyclic Ligand Consisting of Two Bis(imino)pyrrole Units

○Karin Yasue¹, Tomoyo Misawa¹, Yasuhiro Funahashi², Hirotaka Nagao¹ (1. Fac. of Sci. and Tech., Sophia Univ., 2. Osaka Univ.)

◆ Japanese

[[PB]-2pm-26]

Synthesis and Structure of Anionic Dinuclear Gold Hydrido Complexes

○Takuto Kambayashi¹, Hajime Kameo¹, Hiroyuki Matuzaka¹ (1. Osaka Metropolitan University)

◆ Japanese

[[PB]-2pm-27]

Synthesis, Structure, and Luminescence Properties of a Chiral Thulium Complex with a 1,4,7,10-Tetraazacyclododecane Skeleton

○Mitsuki Hirose¹, Kazuhiro Harada², Hidetaka Nakai¹ (1. Fac. Sci. Eng. Kindai Univ., 2. Grad. Sch. Sci. Eng. Kindai Univ.)

◆ Japanese

[[PB]-2pm-28]

Stabilization of the intermediate in the course of the O₂ oxidation of Cu(II)-phenoxide complexes by intramolecular interaction of an indole group

○Momoka Miwa¹, Hoshihiko Kanashiro¹, Yuichi Shimazaki¹ (1. The Univ. of Ibaraki)

◆ Japanese

[[PB]-2pm-29]

Structure of the Dimer of a Tropone Tripalladium Sandwich Complex

○Shintaro Jushi¹, Merika Taguchi, Tsubasa Omoda¹, Tetsuro Murahashi¹ (1. Institute of Science Tokyo)

◆ Japanese

[[PB]-2pm-30]

Synthesis and reaction of a palladium complex with an NHC ligand having a reaction cavity

○Yuya Shirahashi¹, Mao Minoura¹ (1. Rikkyo University)

◆ Japanese

[[PB]-2pm-31]

Hybridization of monomeric platinum(II) complex bearing nucleobase with complementary DNA oligomer

○Shunichi Isobe¹, Manabu Nakaya¹ (1. Graduate School of Science, Josai University)

◆ Japanese

[[PB]-2pm-32]

Synthesis of Hydrogen-Bonded MetalloSupramolecules with Carboxy Substituents

○Kichi Kato¹, Manabu Nakaya¹ (1. Graduate School of Science, Josai University)

◆ Japanese

[[PB]-2pm-33]

Synthesis of cocrystal of [5,10,15,20-tetrakis(4-acetylphenyl)-porphinato]nickel(II) and C60

○Kosuke Toki¹, Ryojun Toyoda¹, Nobuhiro Sato¹, Yuta Chiba¹, Taku Kitayama¹, Hiroaki Iguchi² (1. Tohoku Univ., 2. Nagoya Univ.)

◆ Japanese

[[PB]-2pm-34]

Conjugate Addition of Boron-substituted Silyllithium

○Yuya Kadota¹, Atsushi Kawachi² (1. Graduate School of Science and Engineering, Hosei University, 2. Faculty of Bioscience and Applied Chemistry, Hosei University)

◆ Japanese

[[PB]-2pm-35]

Synthesis of disila- β -ionone with a disilylbenzene skeleton○Yuki Takahashi¹, Atsushi Kawachi² (1. Graduated School of Science and Engineering, Hosei University, 2. Faculty of Bioscience and Applied Chemistry, Hosei University)

◆ Japanese

[[PB]-2pm-36]

Synthesis and physical properties of tetrasilanes with different arrangements of substituents

○Masaya Fukawa¹, Atsushi Kawachi² (1. Graduate School of Science and Engineering, Hosei University, 2. Faculty of Bioscience and Applied Chemistry, Hosei University)

◆ Japanese

[[PB]-2pm-37]

Synthesis of titanium (IV) complexes with redox-active phenylenediamido ligands

○Ryoya Yajima¹, Hiroki Kurihara¹, Yutaka Ishida¹, Hiroyuki Kawaguchi¹ (1. School of Science, Institute of Science Tokyo)

◆ Japanese

[[PB]-2pm-38]

Synthesis of Silicon Compounds with Extremely Bulky Rind Groups

○Shoma Ishimoto¹, Kei Ota¹, Tsukasa Matsuo¹ (1. Kindai University)

◆ Japanese

[[PB]-2pm-39]

Reactivity of Iron Complexes bearing Phosphine and N,C,S-tridentate Ligands

○Yuichi Akaike¹, Noriko Chikaraishi¹, Masakazu Hirotsu¹ (1. Kanagawa Univ.)

◆ English

[[PB]-2pm-40]

Synthesis and electrochemical behaviors of dinuclear copper(I) complexes of trimethylenedioxy-bridged dinucleating ligands

○Haruna Yamada¹, Toshi Nagata¹ (1. Meijo University)

◆ Japanese

[[PB]-2pm-41]

Composition and Structure Control and Fluorescence Properties of Zinc(II) Complexes with Quinololinol Ligand

○Koji Kubono¹, Yumena Yagi¹, Mana Imaizumi¹, Takato Takii¹, Yukiyasu Kashiwagi², Keita Tani¹ (1. Osaka Kyoiku University, 2. Osaka Research Institute of Industrial Science and Technology)

◆ Japanese

[[PB]-2pm-42]

Preparation of Hybrid Films of Copper Iodide Complexes and Various SQs and Their Emission Properties

○Ryoto Inaba¹, Masashi Nakamura¹, Tsutomu Shinagawa¹, Daiki Miyamoto², Hiroyuki Enomoto², Seiji Watase¹ (1. ORIST, 2. Grad. Sch. of Eng., Osaka Electro-Commun. Univ.)

◆ Japanese

[[PB]-2pm-43]

Synthesis and Crystal Structure of the Vanadium Complex with the Diamidoamine Lignad
Ryokei Sawada¹, Yoshiaki Kokubo¹, ○Yuji Kajita¹ (1. Aichi Institute of Technology)

◆ Japanese

[[PB]-2pm-44]

Synthesis and magnetic properties of novel Co^{II}-W^V octacyanido complexes.○Daiki Kobayashi¹, Ohkoshi Shinichi², Tokoro Hiroko^{1,2} (1. University of Tsukuba, 2. University of Tokyo)

◆ Japanese

[[PB]-2pm-45]

Synthesis of Polymer Films by Electropolymerization of Chiral C₃-Symmetric Schiff Base Nickel Complexes and Their Circular DichroismRyusei Tomita¹, Hiroto Nishibe¹, ○Naoto Kuwamura², Noriko Chikaraishi¹, Masakazu Hirotsu¹ (1. Graduate School of Science, Kanagawa University, 2. Kogakuin University)

◆ Japanese

[[PB]-2pm-46]

Synthesis and properties of a cerium(III)-radical hetero-spin complex

○Kanta Tagami¹, Ryota Matsuoka¹, Tetsuro Kusamoto^{1,2,3} (1. Osaka Univ., 2. JST-FOREST, 3. OTRI-Spin, Osaka Univ.)

◆ Japanese

[[PB]-2pm-47]

Structures of silver(I) clusters encapsulating sulfate ions with various counter anions

○Kazuki Matsuzawa¹, Ishizaki Toshiharu², Ozeki Tomoji² (1. Nihon University Graduate School of Integrated Basic Sciences, 2. Nihon University College of Humanities & Sciences)

◆ Japanese

[[PB]-2pm-48]

Spectroscopic study of $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ oligomer promoted by inclusion in cyclodextrin

○Ryo Okada¹, Koichi Nozaki¹, Munetaka Iwamura¹ (1. Grad. Sch. Sci. Eng., Univ. of Toyama)

◆ Japanese

[[PB]-2pm-49]

Control and Mechanism Elucidation of Crystallization of MOF Glasses

○Haruto Inoue¹, Taichi Nishiguchi², Satoshi Horike¹ (1. Graduate School of Science, 2. Graduate School of Engineering)

◆ Japanese

[[PB]-2pm-50]

Reactivities of a Benzo- and Benzofuran-fused Iridaoxabenzene

○Hinako Abeta¹, Mika Suzuki¹, Takahiro Iwamoto², Youichi Ishii¹ (1. Chuo University, 2. Kyoto Institute of Technology)

◆ Japanese

[[PB]-2pm-51]

Spin coherence phenomena of $S=1/2$ copper(II)-substituted Keggin-type phosphotungstate

○Toshiharu Ishizaki¹, Mizue Asada², Toshikazu Nakamura², Tomoji Ozeki¹ (1. Nihon University, 2. Institute for Molecular Science)

◆ Japanese

[[PB]-2pm-52]

Synthesis and Ionic Conductivity of Anionic Metal–Organic Frameworks Introducing Divalent Metal Ions

○Tomohiro Minagawa¹, Masaaki Sadakiyo¹ (1. Tokyo Univ. of Sci.)

◆ Japanese

[[PB]-2pm-53]

Synthesis and Physical Property of a Metal–Organic Framework Including Transition Metal Ions in its Pores.

○Mayu Suzuki¹, Masaaki Sadakiyo¹ (1. Tokyo Univ. of Sci.)

◆ Japanese

[[PB]-2pm-54]

Synthesis and Ion-Conductive Property of a Metal–Organic Framework Containing Fluoride Ions as Anionic Carriers

○Taisei Yoshihama¹, Masaaki Sadakiyo¹ (1. Tokyo Univ. of Sci.)

◆ Japanese

[[PB]-2pm-55]

NanoMOF Growth in Polyimide Gels with Uniformly Controlled Mesopores

○Ai Kurahashi¹, Masaki Negoro¹, Taichi Nishiguchi¹, Ellan Berdichevsky¹, Satoshi Horike¹, Kazuyoshi Kanamori¹ (1. Kyoto Univ.)

◆ Japanese

[[PB]-2pm-56]

Structure and spin-crossover property of a Fe(II) mononuclear complex functionalized with carboxyl groups

○Taisei Suzuki¹, Takuya Shiga¹, Nozomi Mihara¹, Masayuki Nihei¹ (1. Univ. of Tsukuba)

◆ Japanese

[[PB]-2pm-57]

Luminescence Properties of Chiral Cage-Shaped Octanuclear Eu(III) Complexes and Sensing Properties

○Ayumu Kuroda¹, Mihoko Yamada¹, Tsuyoshi Kawai¹ (1. Nara institute of science and technology)

◆ Japanese

[[PB]-2pm-58]

Synthesis and structure of 1-D polyoxometalate with two different silicotungstate units bridged by copper(II) ions

○Reo Wada¹, Toshiharu Ishizaki², Ozeki Tomoji² (1. Graduate school of integrated Basic Sciences, Nihon university, 2. College of Humanites & Sciences, Nihon University)

◆ Japanese

[[PB]-2pm-59]

Synthesis and Properties of Platinum(II) Complexes with Tetradentate Ligands

○Kazuki Okuyama¹, Hideo Konno², Masashi Hashimoto¹ (1. Josai Univ., 2. AIST)

◆ Japanese

[[PB]-2pm-60]

Rapid ammonia sensing by the luminescence ON-OFF behavior of metal complexes composed of chalcone-based ligands

○Mai Mukoyama¹, Manabu Nakaya¹ (1. Graduate School of Science, Josai University)

◆ Japanese

[[PB]-2pm-61]

Electronic structures of lanthanide complexes with a series of helical hexadentate ligands

○Kazuki Morooka¹, Naofumi Nakayama², Reo Ohno¹, Miki Hasegawa¹ (1. Coll. Sci. & Eng., Aoyama Gakuin Univ., 2. CONFLEX Co.)

◆ Japanese

[[PB]-2pm-62]

Synthesis and properties of coinage metal complexes with Bis(diphenylphosphino)thiophene ligands.

○Futa Umedzu¹, Mitsuaki Suzuki¹, Masashi Hashimoto¹ (1. Josai University)

◆ Japanese

[[PB]-2pm-63]

Synthesis and Properties of One-Dimensional Metal-Organic Frameworks with Tin-Sulfur Bonds

○Yuto Hiraki¹, Ryohei Akiyoshi¹, Daisuke Tanaka¹ (1. Kwansei Gakuin University)

◆ Japanese

[[PB]-2pm-64]

Development of novel luminescent crystals based on zinc dithiolene complexes

○Natsuki Mukudai¹, Soya Fujiwara¹, So Yokomori¹, Nobuyuki Matsusita¹ (1. College of Science, Rikkyo University)

◆ Japanese

[[PB]-2pm-65]

Structural Relaxation Dynamics in Photoexcited States in Gold(I)-Thiolate Coordination Polymers

○Kokichi Shiozawa¹, Taishi Kobayashi¹, Munetaka Iwamura¹, Koichi Nozaki¹ (1. grad. sch. sci. eng., Univ. of Toyama)

◆ Japanese

[[PB]-2pm-66]

Energy-donor ability of non-emissive bipiperidine units in Ag(I)-halogenido coordination polymers

○Katsura Ohno¹, Atsushi Takamori¹, Hideki Ohtsu¹, Kiyoshi Tsuge¹ (1. Graduate School of Science and Engineering, University of Toyama)

◆ Japanese

[[PB]-2pm-67]

Magnetic properties of 2p-3d-4f heterospin linear array in coordination polymers having a ground-triplet bridging ligand

○shota Tsukii¹ (1. The Univ. of Electro Communications)

◆ Japanese

[[PB]-2pm-68]

Synthesis and Reactivity toward Alcohols of Pd^{II}, Pt^{II}, Ni^{II} Complexes bearing Chromonylhydrazone

○Asahi Kamei¹, Yae Imai², Hiroshi Isobe³, Yukinari Sunatsuki⁴, Takayoshi Suzuki^{1,3} (1. Okayama Univ. Grad., Env., Life, Nat., Tech., 2. Okayama Univ. Grad. Nat., 3. Okayama Univ. RIIS, 4. Okayama Univ. Dept. Inst. Anal.)

◆ Japanese

[[PB]-2pm-69]

Effect of cyclic multi-nuclear structures on stimuli responsive properties of metal array templated by flexible chiral peptides.

○Kanae Okamura¹, Aika Kanazawa¹, Ryosuke Miyake¹ (1. Ochanomizu University)

◆ Japanese

[[PB]-2pm-70]

The short time scale behavior of ruthenium trichloride after dissolution in the hydrochloric acid

○Takashi Fujihara¹, Akira Nagasawa¹ (1. Saitama University)

◆ Japanese

[[PB]-2pm-71]

Luminescence Mechanism of Dye-sensitized Up-conversion Nanoparticles

○Shuhei Matsumura¹, Ryusuke Mizoguchi², Yusuke Kinoshita¹, Ayumi Ishii¹ (1. School of Advanced Science and Engineering, Waseda University, 2. Graduate School of Science and Engineering, Teikyo University of Science)

◆ English

[[PB]-2pm-72]

Synthesis of Ru-Zn based metallocupramolecular polymer with electrochromic and electrofluorochromic properties

○TINGWEI ZHANG^{1,2}, Satya R. JENA¹, Masayoshi Higuchi^{1,2} (1. National Institute for Materials Science, 2. Osaka University)

◆ Japanese

[[PB]-2pm-73]

Synthesis and Structure of Terpyridine Iron Complexes with Carboxyl Groups

○Mao Kihara¹, Zi Lang Goo¹, Fumitaka Takeiri¹, Masahiko Maekawa¹, Kuniyoshi Sugimoto¹ (1. KINDAI UNIVERSITY)

◆ Japanese

[[PB]-2pm-74]

Synthesis of silver(I) diazofluorene coordination polymers with vapo-chromic behavior

○Sota Tsutsumi¹, Zi Lang Goo¹, Fumitaka Takeiri¹, Kuniyoshi Sugimoto¹ (1. Kindai University)

◆ Japanese

[[PB]-2pm-75]

Synthesis and Property Evaluation of Halogen-Containing Three-Dimensional Coordination Polymers with Pb-S Network

○SHUTA GOBARA¹, Ryohei Akiyoshi¹, Daisuke Tanaka¹ (1. Kwansei Gakuin University)

◆ Japanese

[[PB]-2pm-76]

Syntheses, structures, and dynamic magnetic properties of lanthanide complexes constructed with a deca-dentate cage-type ligand

○Saho Tamayose¹, Yuki Nakamura¹, Hisami Wada¹, Yoji Horii¹, Takashi Kajiwaru¹ (1. Nara Women's University)

◆ Japanese

[[PB]-2pm-77]

Synthesis and crystal structures of Ni^{II}-(3-Fluoropyridine)-[W^{IV}(CN)₈] complexes

○Koki Ushijima¹, Shintaro Akagi¹, Junhao Wang¹, Shin-ichi Ohkoshi², Hiroko Tokoro¹ (1. University of Tsukuba, 2. The University of Tokyo)

◆ Japanese

[[PB]-2pm-78]

Effects of the number of platinum atoms on the photoabsorption and emission properties of platinum-radical complexes

○Genki Nonaka¹, Ryota Matsuoka¹, Tetsuro Kusamoto^{1,2,3} (1. Osaka Univ., 2. JST-FOREST, 3. OTRI-Spin, Osaka Univ.)

◆ Japanese

[[PB]-2pm-79]

Synthesis and characterization of metal complexes with bismuth(III) iodide

○Yuki Endo¹, Naohiro Takahashi¹, Hirotaka Kitoh-Nishioka¹, Tanaka Senku¹, Takashi Okubo¹ (1. KINDAI University)

◆ Japanese

[[PB]-2pm-80]

Structural and Physical Properties of Polynuclear Copper(I) Iodide Complexes with Diphenylthienylphosphine Derivatives as Ligands

○Ami Ito¹, Tomoki Nishiyama¹, Naohiro Takahashi¹, Taiki Yamaoka¹, Hirotaka Kitoh-Nishioka¹, Senku Tanaka¹, Takashi Okubo¹ (1. Kindai Univ.)

◆ Japanese

[[PB]-2pm-81]

Two-dimensional molecular assembly based on octahedral complexes

○Atsuto Okubo^{1,3}, Shun Tokuda³, Shuhei Furukawa^{2,3} (1. Undergrad School of Eng., Kyoto Univ., 2. Grad School of Eng., Kyoto Univ., 3. iCeMS, Kyoto Univ.)

◆ Japanese

[[PB]-2pm-82]

Changes in crystal structure and conduction behavior of coordination polymers with $M^{II}(C_2O_2S_2)_2$ (M = Ni, Pd, Pt) as bridging ligands by doping with bromine

○Kaho Nishimura¹, Takuya Kanetomo¹, Masaya Enomoto¹, Kota Yoshida, Mitsuki Nakayama (1. TOKYO UNIVERSITY OF SIENCE)

◆ Japanese

[[PB]-2pm-83]

Exploration of hydrogen-bonded cobalt(II)-organic structures using isophthalic acid derivatives as linkers

○Emi Takahashi¹, Takuya Kanetomo¹, Masaya Enomoto¹ (1. Tokyo Univ. of Science)

◆ Japanese

[[PB]-2pm-84]

Development of Pt and Au electrodes modified with Fe(III) complexes for methanol fuel cell fuel electrodes

○Takahiro Kawaguchi¹, Daisuke Nakane¹, Takashiro Akitsu¹ (1. Tokyo University of Science)

◆ Japanese

[[PB]-2pm-85]

Lifetime extension of catalyst for formate synthesis from bicarbonate

○Mariko Inoue¹, Makoto Hirano¹, Kazuhito Wada¹, Hirokazu Matsuda¹ (1. Nitto Denko Corporation)

◆ Japanese

[[PB]-2pm-86]

Catalytic hydrogenation by polysilane-supported nickel catalyst

○Hiromu Baba^{1,2}, Yusuke SUNADA² (1. Faculty of Science, Kitasato University, 2. Institute of industrial Science, The University of Tokyo)

◆ Japanese

[[PB]-2pm-87]

Catalytic C–H Hydroxylation of Alkanes Mediated by Dicopper Centers Encapsulated in Macrocyclic Ligands

○Tamaki Nishimura¹, Tsubasa Hatanaka¹, Yasuhiro Funahashi¹ (1. Osaka Univ.)

◆ Japanese

[[PB]-2pm-88]

Photosensitizer-Free Red-Light-Driven CO₂ Photoreduction Catalyzed by a Tungsten Mononuclear Complex

○Ryohei Hasegawa¹, Chihiro Yamada¹, Jieun Jung^{1,2}, Susumu Saito^{1,2} (1. Nagoya University, 2. Integrated Research Consortium on Chemical Sciences)

◆ Japanese

[[PB]-2pm-89]

Effect of amide donor on methane oxidation with H_2O_2 catalyzed by dicopper complexes with amide-containing ligands

○Kyoka Akamatsu¹, Kyosuke Fujikawa¹, Hiroaki Kitagishi¹, Masahito Kodera¹ (1. Doshisha university)

◆ Japanese

[[PB]-2pm-90]

Preparation of benzyl sodium species via cleavage of ether bonds on benzylic position

○Momoko Wakabayashi¹, Bubwoong Kang¹, Tetsuya Sato², Syunsuke Ijita¹ (1. Kobe University, 2. Osaka Metropolitan University)

◆ Japanese

[[PB]-2pm-91]

Rhodium-Catalyzed Asymmetric Addition of Alkenylboronic Acids: Concise Approach to the Core Structure of Madindolines A and B

○Kuuya Saitou¹, Muroyama Keito¹, Hoshi Takashi², Suzuki Toshio² (1. Graduate School of science and Technology, 2. Faculty of Engineering, Niigata University)

◆ Japanese

[[PB]-2pm-92]

Formic Acid Dehydrogenation Catalyzed by Cu_2 Hydride Complex Supported by Linear Tetrphosphine Ligand

○Yuka Matsuo¹, Kento Iwai¹, Takayuki Nakajima¹, Tomoaki Tanase¹ (1. Nara Women's University)

◆ Japanese

[[PB]-2pm-93]

Reactivities of a ruthenium(III) ammine complex in alcohols

○Sota Watanabe¹, Tsugiko Takase¹, Dai Oyama^{1,2} (1. Fukushima Univ., 2. HERI)

◆ Japanese

[[PB]-2pm-94]

Catalytic Hydroboration of Nitriles Promoted by Chromium–Silylyne Complex

Masahiro Matsuoka¹, ○Koichi Nagata¹, Yuto Shimizu², Seiji Mori², Hisako Hashimoto¹ (1. Tohoku University, 2. Ibaraki University)

◆ Japanese

[[PB]-2pm-95]

Redox Behavior of the Dinuclear Ruthenium Complex with Electron-Donating Tridentate Ligands

○Yoshiki Amita¹, Tohru Wada¹ (1. Graduate School of Science, Rikkyo University)

◆ Japanese

[[PB]-2pm-96]

Theoretical Investigations into the Double-Hydroboration of Nitriles Promoted by Chromium–Silylyne Complex

○Yuto Shimizu¹, Masahiro Matsuoka², Koichi Nagata², Hisako Hashimoto², Seiji Mori¹ (1. Graduate School of Science and Engineering, Ibaraki University, 2. Graduate School of Science, Tohoku University)

◆ Japanese

[[PB]-2pm-97]

Synthesis of Magnesium Porphyrin-Rhenium Complex Dyad for Photochemical CO₂ Reduction

○Kai Tsuchiya¹, Yusuke Kuramochi¹, Kazuyuki Ishii¹ (1. IIS, The Univ. of Tokyo)

◆ Japanese

[[PB]-2pm-98]

Synthesis and CO₂ Reduction Catalysis of Group 10 Transition Metal Complexes with a NHC/Pyridyl hybrid Ligand Bridged by a Phenylene Linker.

○Kota Imaizumi¹, Saki Kobana¹, Misa Kitahara¹, Rena Suzuki¹, Masaya Okamura¹, Shiro Hikichi¹ (1. Kanagawa University)

◆ Japanese

[[PB]-2pm-99]

Properties of trichloridoiron(III) complex bearing bis(2-pyridylmethyl)ether and the reactions with oxygen-donor ligands

○gaku nukariya¹, tomoyo misawa¹, hirotaka nagao¹ (1. Fac. of Sci. and Tech., Sophia Univ.)

4-(ピラジン-2-イル)-2,2'-ビピリジンに橋かけされた多核Cu(I)-エチレン錯体の合成および構造

(近畿大理工¹・理工総研²) ○吉村 祥¹・グー ジーラン¹・前川 雅彦²・杉本 邦久¹・黒田 孝義¹

Syntheses and structures of polynuclear Cu(I)-C₂H₄ complexes bridged by 4-(pyrazin-2-yl)-2,2'-bipyridine; (Kindai University) ○Sho Yoshimura, Goo Zi Lang, Masahiko Maekawa, Kunihi Sugimoto, Takayoshi Kuroda-Sowa

The reactions of [Cu(CH₃CN)₄]X (X = PF₆, BF₄) with 4-(pyrazin-2-yl)-2,2'-bipyridine (4-pzbp) in MeOH under C₂H₄ anion-dependently afforded polymeric Cu(I)-C₂H₄ complex [Cu(4-pzbp)(C₂H₄)]PF₆_n (**1**) and pentanuclear Cu(I)-C₂H₄ complex [Cu₅(4-pzbp)₄(C₂H₄)₄](BF₄)₅ (**2**), respectively.

Keywords : Cu complexes; C₂H₄ adducts; Coordination polymers; X-ray Crystal structures; multidentate nitrogen ligands

【目的】キレート部位とターミナル部位を有する多座窒素配位子である2,2':5',4''-terpyridineや2,2':6',4''-terpyridineとCu(I)イオンを反応させると、合成溶媒および対アニオン選択的に多様な構造を有するメタラマクロサイクリックや配位高分子が自己組織化することを報告してきた(M. Maekawa et al, *Inorg. Chim. Acta*, **497**, 2019, 119088; **528**, 2021, 120628)。本研究では類縁配位子として4-(pyrazin-2-yl)-2,2'-bipyridine (4-pzbp)を新たに合成し、対アニオンの異なるCu(I)イオンと反応させ、新規なCu(I)-4-pzbp/C₂H₄錯体の単離・単結晶化を試み、そのX線構造および性質を特徴付けた。

【実験・結果】(1) 4-(pyrazin-2-yl)-2,2'-bipyridine (4-pzbp)の合成。4-pzbpは無水トルエン中、[Pd(PPh₃)₄]を触媒とし、4-bromo-2,2'-bipyridineと2-tributylstannylpyrazineを反応させ合成した (収率: 0.801 g, 63.1 %)。

(2) Cu(I)-4-pzbp/C₂H₄錯体の合成およびX線構造。C₂H₄雰囲気下、MeOH中、[Cu(MeCN)₄]X (X=BF₄, PF₆)と4-pzbpをモル比2:1で反応させ、反応溶液をエーテルで拡散すると、対アニオン選択的に{[Cu(4-pzbp)(C₂H₄)]PF₆}_n (**1**)および[Cu₅(4-pzbp)₄(C₂H₄)₄](BF₄)₅ (**2**)の黄色結晶が得られた。X線構造解析の結果、錯体**1**は4-pzbpのキレート部位と橋かけ部位とC₂H₄が配位した四配位構造のCu(I)イオンが順次head-to-tail形式で4-pzbpにより橋かけされた一次元ジグザグ鎖型Cu(I)-4-pzbp/C₂H₄配位高分子であることがわかった(Fig. 1)。一方、錯体**2**は5つのCu(I)イオンと4つの4-pzbpから構成された五核Cu(I)-4-pzbp/C₂H₄錯体であり、1つのCu(I)イオンは4つの4-pzbpのターミナル部位がそれぞれ配位し四面体形構造を、残りの4つのCu(I)イオンはそれぞれ4-pzbpのキレート部位とC₂H₄が配位し三角平面形構造を取っていることがわかった(Fig. 2)。

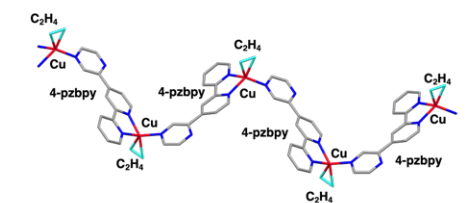


Fig. 1 Structure of complex 1

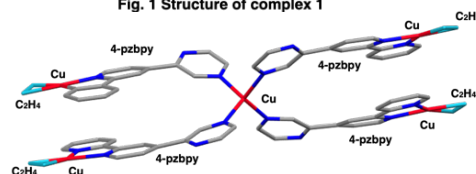


Fig. 2 Structure of complex 2

ピンサー型配位子を用いた金(III)錯体の合成と評価

(香川大創造工) ○板村弘貴・田原圭志朗

Synthesis and Characterization of Au(III) Complexes Having Pincer and Aryl Ligands (*Faculty of Engineering and Design, Kagawa University*) ○Koki Itamura, Keishiro Tahara

Au(III) complexes with pincer-type ligands have attracted significant interest from the viewpoint of application to organic light-emitting diodes due to their excellent thermally activated delayed fluorescence and thermally stable properties. Nowadays, Au(III) complexes are focused on applications to OLEDs. Toward applications of the Au(III) complexes to electrochemiluminescence devices, we designed and synthesized Au(III) complexes having a substituted phenyl ligand to improve the stability of the one-electron-oxidized species.

Keywords : Au(III) Complex; Pincer Ligand; Thermally Activated Delayed Fluorescence; Electrochemiluminescence

ピンサー型三座配位子を有する金(III)錯体は、優れた熱的安定性を持ち、アルケニル基などの強い σ 供与性配位子を導入することで、発光を示すことが知られている。その中でも、アリール配位子を導入した金(III)錯体は、熱活性化遅延蛍光に起因して高い発光量子収率を示し、有機発光ダイオードへの応用が研究されている^{1,2)}。ピンサー型金(III)錯体を、有機発光ダイオードの姉妹デバイスである電気化学発光デバイスへ応用するために、本研究では、電気化学的な性質の評価を目的とし、金(III)錯体 **1** の合成を行った (図 1)。

錯体 **1a** において、HOMO はフェニル基に分布するため、電極酸化で生成させる 1 電子酸化体は、フェニル基の C-H 結合の開裂を伴う副反応を起こすと考えられる。そこで、C-F 結合で安定性を向上できる **1b**、HOMO を非局在化できる **1c** を設計した。OH 基を有する前駆体とアリールボロン酸とのトランスメタル化により、**1b** と **1c** を合成した。**1b** について、ESI-MS でプロトン付加体を検出した。また、**1c** の生成を ¹H NMR で確認した。**1b** と **1c** について、UV-vis スペクトル測定で、アリール配位子から三座配位子への配位子間電荷移動(LL'CT)遷移由来の吸収帯を観測した。また、LL'CT 励起状態からの発光を観測した。

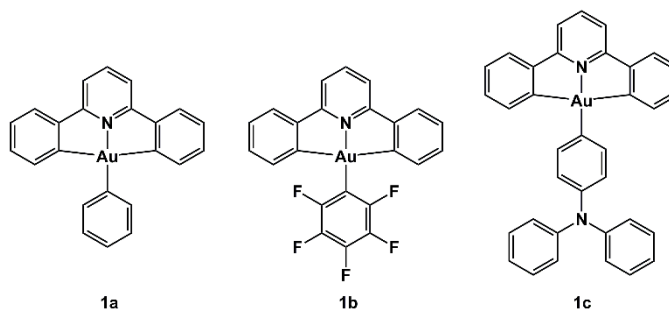


図 1. 金錯体の化学構造

- 1) W.-P. To, D. Zhou, G. S. M. Tong, G. Cheng, C. Yang, C.-M. Che, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, 56, 14036. 2) M.-C. Tang, M.-Y. Chan, V. W.-W. Yam, *Chem. Rev.*, **2021**, 121, 7249.

キラルカチオンを導入したアニオン性配位高分子の合成

(東理大¹) ○蓼沼 走太¹・貞清 正彰¹

Synthesis of Anionic Metal–Organic Frameworks Containing Chiral Cations (¹ Tokyo University of Science) ○Sota Tadenuma¹, Masaaki Sadakiyo¹

Metal–organic frameworks (MOFs) have attracted much attention as materials for chiral separation due to their high surface area, thermal and chemical stability, and ability for molecular recognition. However, there is a lack of report on easily available porous MOFs with chiral sites in their pores. In this study, we attempted to introduce chiral sites through cation exchange reaction with highly stable MOFs. The chiral cation [$A^{n+} = (S)$ -propane-1,2-diammonium ((S)-PDA)] was introduced into SU-102 through ion exchange reaction. The sample was characterized using X-ray powder diffraction (XRPD), nitrogen adsorption isotherm measurement.

Keywords : Metal–organic framework ; Ion-exchange; Chiral cation

配位高分子 (PCP または MOF) はその高い比表面積や熱的・化学的安定性、優れた分子認識能などから、キラル分離材料としても注目されている。一方、先行研究として様々なホモキラル配位高分子のキラル分離能が報告されているが、そのほとんどはキラル部位が有機配位子上に存在するため、有機合成により各配位高分子に合わせたキラル配位子を都度合成

する必要があり、汎用で安価な、キラル部位を有する多孔性配位高分子を手に入れるのは困難であるという問題があった。本研究では、キラル部位を持たない高安定性配位高分子を用いたイオン交換反応により、細孔内にキラル部位を付与した多孔性配位高分子の合成を試みた。まず、母骨格としてアニオン性配位高分子 SU-102^[1]を選定し、既報に従い合成した。次に、キラルカチオン [$A^{n+} = (S)$ -propane-1,2-diammonium ((S)-PDA)] の溶液に 4 日間浸し、メタノールで 3 日間洗浄することにより SU-102-(S)-PDA を合成した。得られた試料は粉末 X 線回折 (XRPD)、窒素吸着等温線、および ¹H NMR 測定により同定を行った。XRPD および ¹H NMR 測定より、イオン交換が化学量論的に進行し、反応後も骨格構造が保たれていることがわかった。窒素吸着等温線測定(図 1) より、イオン交換後も試料の多孔性が保たれていることがわかった。

[1] E. S. Grape, et al., *Nat. Water*. **2023**, *1*, 433.

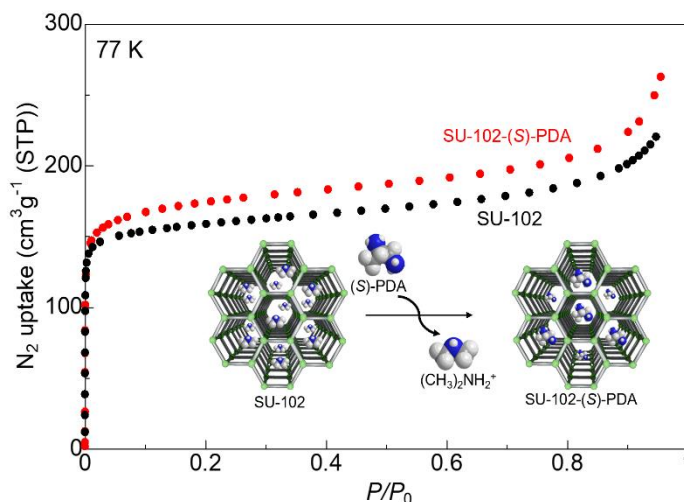


図 1. SU-102 及び、SU-102-A の窒素吸着等温線

Synthesis of quinones having crown ether moiety and electrochemical capturing of carbon dioxide.

(Graduate School of Science and Technology, Meijo University) ○Sotaro Fukuchi, Toshi Nagata

Keywords: Magnesium, Crown ether, Quinone, Cyclic voltammetry, Capture of carbon dioxide

Introduction. One of the technologies for CO₂ capture, utilization, and storage (CCUS) is an electrolytic reaction that enable reversibly capture and release CO₂ at normal temperature and pressure. Quinones are known to form reversible adducts with CO₂ through electrolytic reactions¹. We aim at efficient formation of CO₂ adducts in cooperation with alkaline earth metals that make bonds with the oxygen atoms of CO₂ with quinone molecules. In this study, a quinone (Q-15-C-5) having crown ether moiety capable of trapping an alkaline earth metal ion was synthesized and its reactivity with CO₂ was evaluated from electrochemical measurements.

Synthesis. Q-15-C-5 was synthesized as shown in Figure 1. Aza-15-crown 5-ether and dimethoxyphenyl carboxylic acid were linked by an amide bond², and the desired compound was obtained by concurrent demethylation and oxidation with cerium diammonium nitrate³. The resulting product was purified by silica gel column chromatography and identified by NMR measurements (¹H NMR, ¹³C NMR, HMQC).

Electrochemistry. Cyclic voltammetry measurements of Q-15-C-5 were performed under N₂ and CO₂, using DMF as solvent and Et₄NClO₄ as supporting electrolyte (Figure 2). Two reduction peaks were observed, suggesting the formation of a semiquinone radical at around -1.1 V and a dianion at around -1.8 V. Two oxidation peaks were also observed, suggesting a reversible change from anion to neutral quinone. On the other hand, only one reduction peak was observed under CO₂, and the current value was increased compared to that under N₂. These results indicate that the second reduction peak is shifted to positive and overlaps with the first reduction peak. This suggests that the second reduction take places at higher potential because of the formation of an adduct between the semiquinone radical and CO₂. The oxidation peak also shifted to positive, which suggests that more positive potential is required to oxidize an adduct than to oxidize anion.

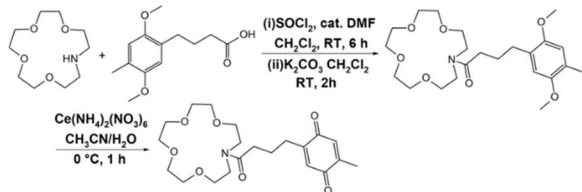


Figure1. Synthetic scheme of Q-15-C-5

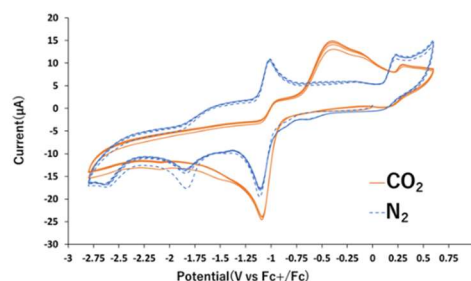


Figure2. Voltammograms of Q-15-C-5

1) F. Simeon *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **2022**, 126, 1389-1399. 2) M. Inouye *et al.*, *J. Org. Chem.*, **1992**, 57, 5377-5383. 3) K. Yoshioka *et al.*, *ACS Omega*, **2019**, 4, 11737-11748.

ヒドロキシド配位子を有するコバルト(II)錯体の合成と反応性

(茨城高専¹・茨城大院工²・兵庫県立大院理³・神奈川大院工⁴) ○大部 楓華¹・小松崎 秀人¹・佐藤 稔¹・大平 和成²・大原 朋海²・吾郷 友宏³・引地 史郎⁴

Synthesis and reactivity of cobalt (II) hydroxido complex (¹National Institute of Technology (KOSEN), Ibaraki College, ²Graduate School of Science and Engineering, Ibaraki University, ³University of Hyogo, Department of Material Science, Graduate School of Science, ⁴Graduate School Engineering, Kanagawa University) ○Fuka Obu¹, Hidehito Komatsuzaki¹, Minoru Satoh¹, Kazunari Ohira², Tomomi Oohara², Tomohiro Agou³, Shiro Hikichi⁴

Metal-hydroxide species are considered to be the active species of enzymes involved in the reversible hydration of CO₂ and hydrolysis of esters and amides. We have synthesized metal-hydroxide complexes with bulky hydrotris(3,5-diisopropyl-1-pyrazolyl)borate ligand (Tp). In this work, we have shown that the dinuclear cobalt(II, II) (μ -hydroxido)(μ -pyrazolato) complex **1** reacts with CO₂ to form a dinuclear complex bridged by a carbonato ligand. In this presentation, we report our investigation of the reaction of complex **1** with esters and amides. It was found that complex **1** reacts readily with 4-nitrophenylacetic acid, leading to C-O bond cleavage and the corresponding mononuclear 4-nitrophenoxido and mononuclear acetato complexes. The reaction could be traced by electronic spectral changes. The reaction of 4-nitroacetanilide with a toluene/THF mixture of complex **1** did not cleave its C-N bond. In this presentation, we will also report the results of our investigation of the reaction with phosphate esters.

Keywords : Cobalt complex; Hydroxide; hydrotris(pyrazolyl)borate

金属-ヒドロキシド種は CO₂ の可逆的水和、エステルやアミドの加水分解等に関与する酵素の活性種と考えられている¹⁾。我々は、これまでに嵩高いヒドロトリス(3,5-ジイソプロピル-1-ピラゾリル)ボレート配位子(Tp)を有する金属-ヒドロキシド錯体を合成してきた²⁾。その中で二核コバルト(II, II) (μ -ヒドロキシド)(μ -ピラゾラト)錯体 **1** が CO₂ と反応すると、カルボナト配位子が架橋した二核錯体が生成することを報告してきた³⁾。本発表では、錯体 **1** とエステル類やアミドとの反応を検討したので報告する。

錯体 **1** は 4-ニトロフェニル酢酸と容易に反応し、その C-O 結合開裂が進行し、相当する単核コバルト(II) 4-ニトロフェノキシド錯体や単核コバルト(II)アセタト錯体が生じることが判明した。この他に、錯体 **1** の中で架橋していた 3,5-ジイソプロピルピラゾラト配位子は反応中にプロトン化されてピラゾールとなり、4-ニトロフェノキシド錯体やアセタト錯体に結合していることも示唆された。錯体 **1** と 4-ニトロフェニル酢酸との反応は、電子スペクトル変化により追跡することができた。一方、錯体 **1** のトルエン/THF の混合溶液に 4-ニトロアセトアニリドを反応させたが、その C-N 結合開裂は確認できなかった。本発表では、リン酸エステル類との反応について検討した結果についても報告予定である。

1) W. N. Lipscomb, N. Sträter, *Chem. Rev.*, **1996**, 96, 2375-2434.

2) N. Kitajima, S. Hikichi, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 5496.

3) 大平和成、小松崎秀人、吾郷 友宏他、日本化学会第 10 回 CSJ 化学フェスタ 2020, P-061.

Cu₄I₄ クラウンモチーフを有するジチオレート錯体による多様な構造形成

(近畿大理工¹) ○坂本 一真¹・Zi Lang Goo¹・竹入 史隆¹・杉本 邦久¹

Synthesis of diverse structures by dithiolate complexes with Cu₄I₄ crown motifs (¹*Faculty of Science and Engineering, Kindai University*) ○Kazuma Sakamoto,¹ Zi Lang Goo,¹ Fumitaka Takeiri,¹ Kuniyoshi Sugimoto,¹

In our previous research, we reported multi-dimensional coordination polymers based on a Cu₄I₄ crown motif templated by dithiolate complexes¹⁾. By selecting the counter cation (K⁺, [K(18-crown-6)]⁺, [Na(15-crown-5)]⁺, Mg²⁺, or [Mg(15-crown-5)]²⁺), we obtained structures with different dimensionalities. These structures were determined by single-crystal X-ray diffraction. In this study, we synthesized several dithiolate complexes by reacting NiCl₂·6H₂O with Na₂(mnt) in the presence of these cations. Selecting the Mg²⁺ cation, Mg[Ni(mnt)₂], produced red-black needle-like crystals when reacted with CuI in THF under Ar. Single-crystal X-ray diffraction revealed a one-dimensional chain structure of composition [Mg(THF)₂(H₂O)₂][Ni(mnt)₂Cu₄I₄](THF), as shown in Figure 1. In Cu₄I₄ crown metal complex units, the choice of cation plays a critical role in controlling dimensionality and structural characteristics. Consequently, the development of new functional materials with diverse dimensional and structural properties.

Keywords : Cu₄I₄ Crown Motif; Dithiolate Metal Complex; Self-assemble Metal Complex

これまでに我々は、ジチオレート錯体をテンプレートとして構築した Cu₄I₄ クラウンモチーフを有する金属錯体ユニットによる多次元配位高分子を報告してきた¹⁾。先行研究では、Cu₄I₄ クラウン金属錯体ユニットにおける対カチオンの選択することにより、次元性の異なる多様な配位高分子を合成し、単結晶 X 線構造解析により構造を明らかにした。本研究では、K⁺、[K(18-crown-6)]⁺、[Na(15-crown-5)]⁺、Mg²⁺、[Mg(15-crown-5)]²⁺を対カチオンとして用い、NiCl₂·6H₂O と Na₂(mnt)を反応させジチオレート錯体を合成した。Mg²⁺を対カチオンとして選択した Mg[Ni(mnt)₂]では、Ar 雰囲気下、CuI を THF 中で反応させることにより赤黒色の針状結晶を得ることに成功した。この単結晶 X 線構造解析を行ったところ、[Mg(THF)₂(H₂O)₂][Ni(mnt)₂Cu₄I₄](THF) (**1**)の組成を有する 1 次元鎖構造であることがわかった。Cu₄I₄ クラウン金属錯体ユニットでは、次元性や構造特性を制御する上で、陽イオンの選択が重要であり、新しい機能性材料の創製が期待される。

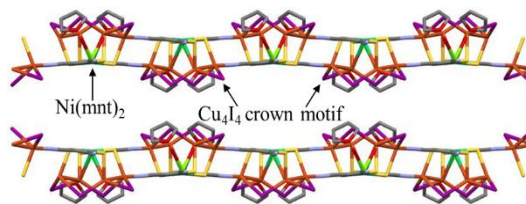


Fig. 1 1D chain structure of **1**.

1) Controlled Self-Assembly of a 2-D Sheet Coordination Polymer and Monomer Containing an Eight-Membered Cu₄I₄ Crown Motif, K. Sugimoto *et al.*, *Cryst. Growth Des.* **2018**, *18*, 571–575.

非対称キレート環を有する N_2S_3 型 NHase モデル錯体の開発

(甲南大 FIRST) ○河野 涼真・藤井 敏司

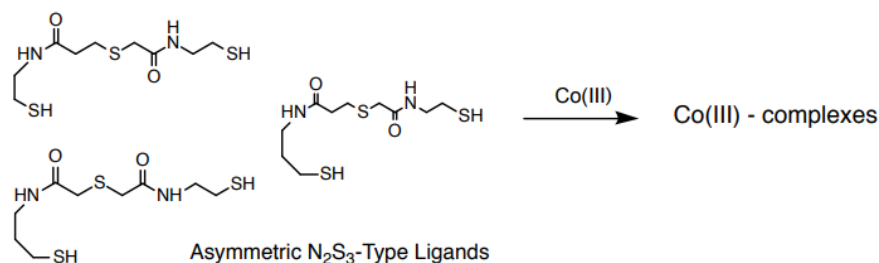
Development of N_2S_3 -Type NHase Model Complex with Asymmetric Chelate Rings
(FIRST, Konan University) ○Ryoma Kawano, Satoshi Fujii,

Nitrile hydratase (NHase) is a metalloenzyme capable of converting organic nitriles to organic amides with high yield by hydrolysis reaction. Nonetheless, NHase is susceptible to inactivation under varying reaction conditions and exhibits substrate specificity, thereby restricting the applicability of nitrile substrates. Although many researchers have developed model complexes that mimic NHase, no model complexes have been reported to exhibit catalytic activity to date.

In this study, we synthesized several asymmetric ligands that mimic the coordination environment of NHase to overcome the above problems and developed Co(III)-NHase model complexes by using these ligands. we developed a novel synthetic method and succeeded in developing an N_2S_3 -type ligand with an asymmetric chelate ring, which had not been developed before. In the future, we plan to synthesize model complexes by introducing metals to all N_2S_3 -type ligands to study their catalytic activity and to obtain structural knowledge of NHase.
Keywords : Coordination Chemistry; Enzyme Model Complexes; Artificial Catalysts

ニトリルヒドラーゼ (以下 NHase) は加水分解反応によって有機ニトリル (-RCN) を有機アミド (-RCONH₂) へと高収率で変換する金属酵素である。しかし、NHase は触媒として利用する際、反応条件による失活、基質特異性の影響があり、基質となる有機ニトリルに限られるなどの課題がある。以前より NHase を模倣したモデル錯体の開発が行われているが、現在に至るまでに優れた触媒活性を示したモデル錯体の開発は報告されていない。

上記の課題を克服するために NHase の活性中心と同様左右非対称なキレート環を形成する N_2S_3 型配位子を複数合成し、それらの配位子を用いて Co(III)-NHase モデル錯体の開発を行うことにした。本研究では新規合成方法を開発し、これまで開発されていなかった左右非対称キレート環を有する N_2S_3 型配位子の開発に成功した。今後、全ての N_2S_3 型配位子に金属を導入することでモデル錯体を合成し、触媒活性に関する研究及び NHase の構造的知見を獲得していく。



アントラキノン誘導体と三価金属カチオンを用いた新規配位高分子の合成

(東理大¹⁾) ○高橋 将太¹・貞清 正彰¹

Synthesis of a Novel Metal–Organic Framework Composed of Anthraquinone Derivatives and Trivalent Metal Cations (¹Tokyo University of Science) ○ Shota Takahashi,¹ Masaaki Sadakiyo¹

Metal–organic frameworks (MOFs) are porous solids composed of metal ions and organic ligands. Due to their stability and structural diversity, MOFs have attracted significant attention in recent years. Among these, MOFs using anthraquinone derivatives are expected to have applications as photocatalysts and proton-electron transport materials. However, reports on MOFs with anthraquinone derivatives are limited. In this study, we synthesized a novel MOF, Al-Quinizarin, by reacting the quinizarin as the anthraquinone derivatives and trivalent metal cations, Al³⁺. The sample was characterized using powder X-ray diffraction and nitrogen adsorption isotherms measurements. The XRPD results suggested the successful synthesis of a novel MOF and the nitrogen adsorption isotherms measurements indicated the apparent porosity of the sample.

Keywords : Metal–organic framework; Anthraquinone derivative

配位高分子 (PCP または MOF) は、金属イオンと有機配位子からなる多孔質固体であり、ガス貯蔵や分離材料などへの応用が期待され、近年盛んに研究されている。その中でも、アントラキノン誘導体を用いた配位高分子は光触媒やプロトン・電子輸送材料としての応用が期待されているが、一方で、化合物の報告例は未だ少ない。本研究では、アントラキノン誘導体を配位子とする新規な多孔性配位高分子の合成を試みた。アントラキノン誘導体の配位子としてキノザリンを選定し、様々な金属イオンと混合し、ソルボサーマル法により合成を試みた。得られた試料は粉末 X 線回折(XRPD)測定および窒素吸着等温線測定により評価した。反応の結果、三価金属カチオンである Al³⁺と反応させた場合に、既存⁽¹⁾のキノザリン配位高分子とは異なる XRPD パターンが確認されたことから、新規キノザリン配位高分子(Al-Quinizarin)の合成が示唆された。77 K における窒素吸着等温線測定の結果(図 1)、低压から多量の吸着を示したことから合成した試料が多孔性であることがわかった。

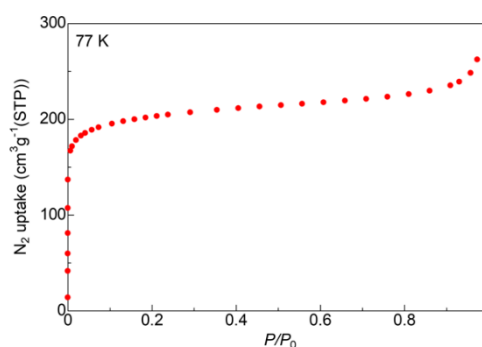


図 1. Al-Quinizarin の窒素吸着等温線

1) S. Agrawal, S. M. Clarke, et al., *Molecular Physics*, **2019**, *117*, 3424–3433.

直鎖状四座ホスフィン配位子 dpmppe に支持された銅二核ヒドリド錯体の合成

(奈良女子大学化学) ○河津沙也加・岩井健人・中島隆行・棚瀬智明

Synthesis of Cu₂ Hydride Complexes Supported by Linear Tetrphosphine

Ligand dpmppe (Nara Women's University) ○Sayaka Kawatsu, Kento Iwai, Takayuki Nakajima, Tomoaki Tanase

Reaction of the linear tetradentate phosphine ligands *meso*-dpmppe (*meso*-L2) and *rac*-dpmppe (*rac*-L2) with [Cu(CH₃CN)₄]BF₄, PPh₃, and NaBH₄ in CH₃CN/CH₃OH gave dinuclear copper hydride complexes [Cu₂H(*meso*-L2)(PPh₃)₂]BF₄ and [Cu₂H(*rac*-L2)(PPh₃)₂]BF₄, respectively. They were characterized by X-ray crystallography and various spectroscopic analysis.

Keywords : Copper, Hydride, Tetrphosphine Ligand

貴金属の代替材料として安価な銅を用いたヒドリド錯体は、水素化反応、CO₂還元反応などの触媒反応への応用や水素貯蔵材料設計への可能性から近年注目されている。¹⁾当研究室では、直鎖状四座ホスフィン配位子 Ph₂PCH₂P(Ph)(CH₂)_nP(Ph)CH₂PPh₂ (Ln) (*n* = 1 ~ 4) (**Figure 1**)を用いて、さまざまな新奇有機金属錯体の合成や反応開発を行ってきた。最近、L3 に支持された銅二核ヒドリド錯体[Cu₂H(*meso*-L3)(PPh₃)₂]PF₆が CO₂のヒドロシリル化反応と水素化反応の良好な触媒となることを報告した。²⁾

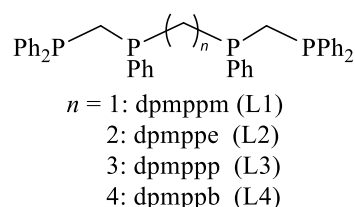
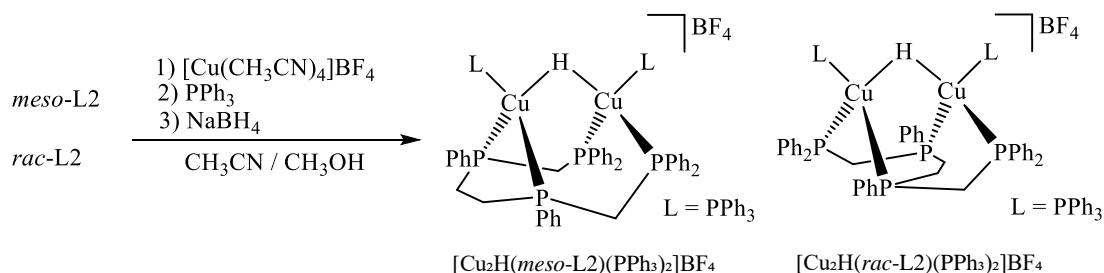


Figure 1 Structures of Ln

本研究では、直鎖状四座ホスフィン配位子 *meso*-dpmppe (*meso*-L2)と *rac*-dpmppe (*rac*-L2) を支持配位子とする銅二核ヒドリド錯体の合成を行った。*meso*-L2, *rac*-L2 に [Cu(CH₃CN)₄]BF₄, PPh₃, NaBH₄を CH₃CN/CH₃OH 中で反応させると、銅二核ヒドリド錯体 [Cu₂H(*meso*-L2)(PPh₃)₂]BF₄, [Cu₂H(*rac*-L2)(PPh₃)₂]BF₄ がそれぞれ得られた (**Scheme 1**)。これらの錯体を単結晶 X 線構造解析や各種分光分析により解析し、錯体の構造を明らかにした。



Scheme 1

- 1) T. Nakajima, K. Nakamae, Y. Ura, and T. Tanase, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2020**, 23, 2211-2226.
- 2) 三木萌香, 安達なつみ, 中島隆行, 棚瀬智明 錯体化学会 第 74 回討論会, 3PD-07, 岐阜, 2024 年 9 月

柔軟なペプチド巨大環状錯体の結晶ナノ空間へのカウンターアニオンを用いたキラリティ導入

(お茶大理) ○菊池 明日香・三宅 亮介

Introducing Chirality into the Crystalline Nano-Cavity of Giant Cyclic Ni(II) Complexes of a Flexible Peptide Using Counter-Anions

(Ochanomizu University) ○Asuka Kikuchi, Ryosuke Miyake

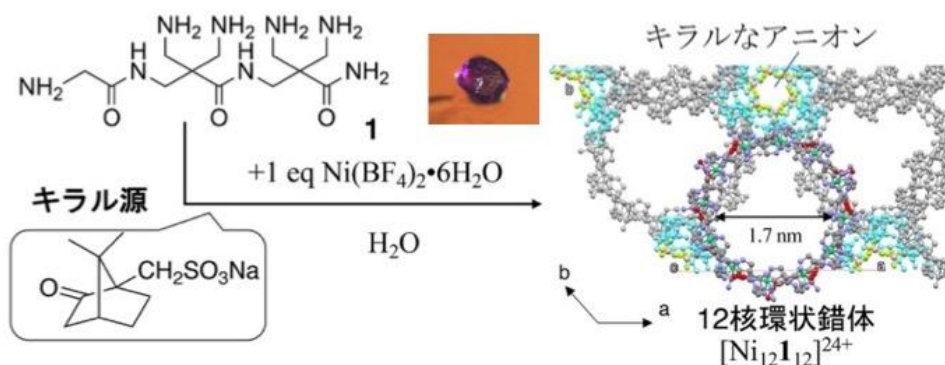
We previously reported the formation of giant cyclic Ni(II) complexes from an achiral flexible tripeptide. Herein, we report introducing chirality into the crystalline nano-cavity of these giant complexes. By using sodium D-camphor-10-sulfonic acid for replacing counter anions during the formation of the complexes, we succeeded in obtaining crystals of the giant cyclic complexes encapsulating the chiral anion.

Keywords : Flexible Giant Cavity, Cyclic Complex of Peptide, Chiral Anion, Crystalline Cavity

当研究室では、以前、柔軟なトリペプチド **1** から 3 種類の巨大 Ni(II)環状錯体が形成することを報告した¹⁾。これらの巨大環状錯体は、直径が 2 nm に迫る巨大空間を持つ。今回、アキラルな **1** から形成したこれらの巨大空間へキラリティを導入することを目指した。カチオン性の骨格を持つ巨大環状錯体に一部キラルなカウンターアニオンを用いることで、その結晶ナノ空間にキラリティを導入できたので報告する。

今回、キラルなカウンターアニオン源として D-10-カンファースルホン酸ナトリウムを共存させて、巨大環状錯体の結晶形成を行った。得られた結晶を X 線構造解析した結果、巨大環状錯体の結晶構造中にキラルなアニオンが取り込まれていることが確認できた。3 種類の巨大環状錯体全てで環状錯体あたり 1 つ以上のキラルなカンファースルホン酸イオンを内包した結晶を得ることに成功した(図)。

例えば、12 核環状錯体 ($[\text{Ni}_{12}\text{1}_{12}]^{24+}$) の結晶では、キラルなアニオンが存在することで、キラルなアニオンの非存在時とはパッキング構造がスライドしており、環状骨格の周りにキラルなアニオンが集積した空間を有していた。



図：キラルなアニオン（カンファースルホン酸イオン）を含むトリペプチド **1** の巨大環状錯体結晶（12 核環状錯体 ($[\text{Ni}_{12}\text{1}_{12}]^{24+}$) の BF_4 塩）

1) R. Miyake, A. Ando, M. Ueno, T. Muraoka, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141, 22, 8675–8679.

結晶面抽出戦略に立脚した CO₂ 還元錯体触媒の開拓

(東京科学大理¹⁾) ○今井 真秀¹・小杉 健斗¹・近藤 美欧¹

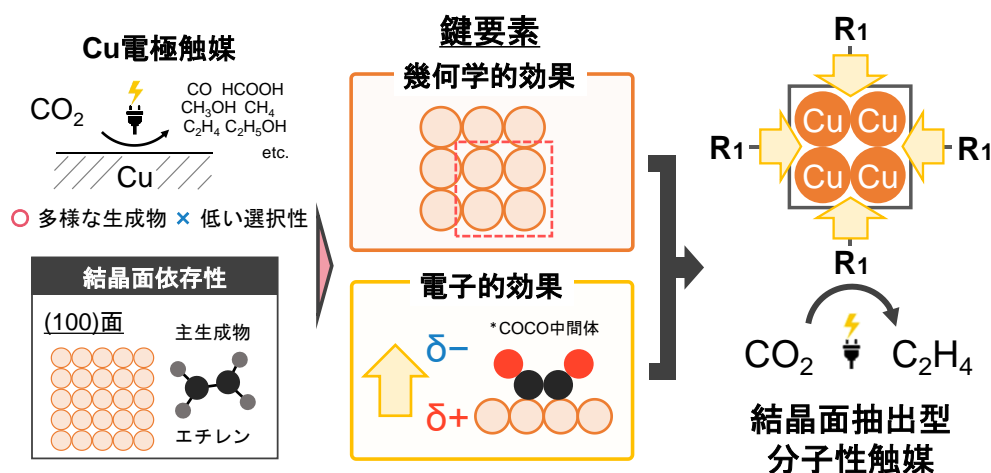
Development of novel complexes for CO₂ reduction based on the facet extraction strategy
(¹*School of Science, Institute of Science Tokyo*) ○Maho Imai,¹ Kosugi Kento,¹ Mio Kondo¹

As a solution to environmental and energy problems, CO₂ reduction is attractive. Especially, the highly difficult CO₂ reduction, which is the reduction from CO₂ to high energy-density and high added-value products, is promising. Therefore, the development of catalysts that selectively promote the highly difficult CO₂ reduction is required. However, examples of such catalysts are limited, and this issue is challenging. In this work, we have designed a new complex based on the facet extraction strategy inspired by the facet dependency of Cu electrodes to selectively promote the difficult CO₂ reduction. Details on the syntheses of novel ligands for facet-extracted molecular catalysts will be given in the poster presentation.

Keywords : CO₂ Reduction; Macrocyclic Compounds; Metal Complex Catalyst

昨今、環境・エネルギー問題の解決策として、温室効果ガスである CO₂ を高エネルギー密度・高付加価値化合物へと変換できる高難度 CO₂ 還元反応が注目されており、これらを選択的に促進させる触媒の開発が望まれる。しかし、このような触媒の報告例は少なく、合理的な触媒設計指針はいまだ確立されていない。

高難度 CO₂ 還元に向けた触媒の設計にあたって、我々は Cu 電極触媒に着目した。Cu 電極触媒を用いた CO₂ 還元では、主生成物が触媒の結晶面の種類に依存する¹⁾。そのため、各結晶面の特徴を Cu 電極触媒の鍵要素として抽出し、それらを分子性触媒に落とし込む「結晶面抽出戦略」を利用することは、高難度 CO₂ 還元に対して高選択的な触媒の開発につながると期待できる。本研究では、結晶面抽出戦略に立脚して、高難度 CO₂ 還元の選択的促進に向けた新規錯体の開発に取り組んだ。当日は新規配位子の合成について報告する。



1) Y. Hori *et al.*, *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 15.

ヘテロ元素置換アルキンの Ru-P 結合への位置選択的挿入反応

(中央大学¹・京都工業繊維大学²) ○堀之内 陽樹¹・太田 菜穂¹・穂本 純花¹・原田 遼芽¹・岩本 貴寛²・石井 洋一¹

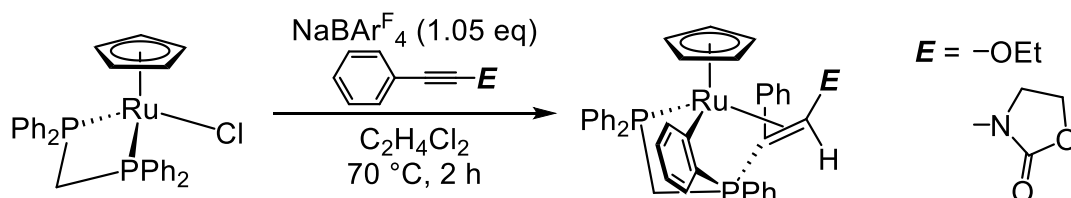
Regioselective Insertion of Heteroatom-Substituted $\text{R}_2\text{C}\equiv\text{CR}_2$ Alkynes into a Ruthenium-Phosphine Coordination Bond (¹*Chuo University*, ²*Kyoto Institute of Technology*) ○Haruki Horinouchi,¹ Naho Ota,¹ Sumika Akimoto,¹ Ryoga Harada,¹ Takahiro Iwamoto,² Youichi Ishii¹

Although insertion reactions of alkynes into a metal represent an elementary step in the chemistry of transition metal complexes, insertion into metal-phosphine coordination bonds is not necessarily well-understood. Previous studies by this laboratory have revealed that treatment of in-situ generated $[\text{CpRu}(\text{dppm})]^+$ with $\text{PhC}\equiv\text{CCOPh}$ leads to the alkyne insertion into the Ru-P bond, where the regioselectivity is opposite to Michael addition. In this study, we have investigated the regioselectivity of similar insertion reactions of alkynes with heteroatom substituents. For example, in the reaction of $\text{PhC}\equiv\text{COEt}$, the P atom was found to be introduced regioselectively to the alkyne carbon adjacent to the Ph group.

Keywords : Heteroatom-Substituted Alkyne; Alkyne Insertion; Ruthenium

不飽和化合物の挿入反応は有機金属化学における重要な素反応であるが、金属-リン配位結合への挿入反応は限られている。^{1,2} 当研究室ではこれまでに、系中で発生させた $[\text{CpRu}(\text{dppm})]^+$ に対して $\text{PhC}\equiv\text{CCOPh}$ を作用させると、Ru-P 配位結合へのアルキン挿入がマイケル付加とは逆の位置選択性で進行した後、P-Ph 基のオルトメタル化を経てホスホニオアルケン錯体を与えることを見出している。一方、 $[\text{CpRu}(\text{dppm})]^+$ に対して $\text{PhC}\equiv\text{CCOPh}$ が η^2 配位した錯体に PMe_3 を作用させると、 PMe_3 はマイケル付加型の位置選択性で付加が進行する。また、非対称ジアリールアルキンの反応でも、電子求引性置換基側のアルキン炭素に P 原子が導入されることが確認されており、本反応の位置選択性には誘起効果が影響していることが示唆された。

本研究では、ヘテロ元素置換基をもつアルキンを作用させた場合の位置選択性について検討した。 $\text{PhC}\equiv\text{COEt}$ 、および $\text{PhC}\equiv\text{C}(1,3\text{-oxazolidin-2-on-3-yl})$ の反応では、いずれの場合も P 原子はフェニル基側のアルキン炭素に位置選択的に導入された。興味深いことに、これらの反応は炭素二置換アルキンとの反応の場合よりも、より穏和な条件で速やかに進行することも明らかとなった。発表では、本反応において予想される中間体の構造に関する考察についても報告する。



(1) Kambe, N. et al. *Organometallics* **2015**, 34, 1373–1376. (2) Lin, W. et al. *Organometallics* **1999**, 18, 2922–2925.

可視光を利用したイリジウム錯体によるエノン化合物のトランス選択的末端炭素-水素結合活性化反応

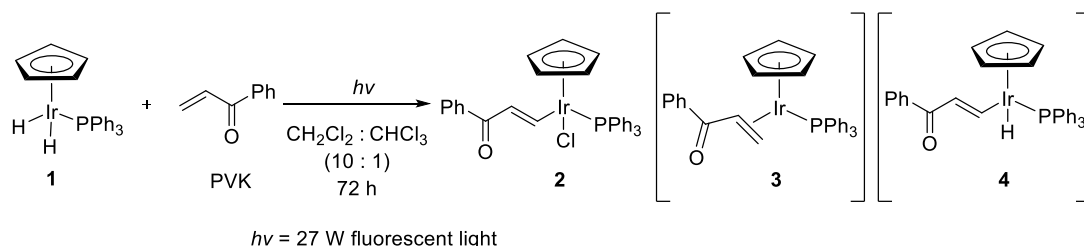
(奈良女大理¹・東京科学大理²) ○谷口真歩¹・片岡靖隆¹・石田豊²・川口博之²
 Visible light-induced *trans*-selective terminal C-H bond activation of vinyl ketones mediated by Ir(III) dihydride complex bearing the Cp ring and PPh₃ (¹*Faculty of Science, Nara Women's University*, ²*School of Science, Institute of Science Tokyo*) ○Maho Taniguchi¹, Yasutaka Kataoka¹, Yutaka Ishida², Hiroyuki Kawaguchi²

Selective C-H bond activation using transition metal complexes is one of the key reactions for the development of highly selective catalytic reactions. The C-H bond activation of enone compounds by transition metal complexes generally proceeds in a *cis* selectivity due to the carbonyl group acting as a directing group. We report here the *trans*-selective C-H bond activation of enone compounds. When CpIr(H)₂PPh₃ (**1**) was treated with phenyl vinyl ketone (50 equiv) in a mix solvent of CH₂Cl₂ and CHCl₃ (10 : 1) under the 27 W fluorescent light for 72 h, *trans*-selective C-H bond activation proceeded to afford alkenyl Ir complex **2** in a 63% NMR yield. The structure of **2** was confirmed by an X ray analysis, several spectral data as well as an elemental analysis.

Keywords : Iridium Complex; C(sp²)-H Bond Activation; Enone; Visible Light

遷移金属錯体を用いる選択的な炭素-水素結合活性化反応は、高選択的な触媒反応開発の鍵となる反応である。遷移金属錯体によるエノン誘導体の活性化反応では、一般的に配向基として働くカルボニル基の *cis* 位の炭素-水素結合が切断される。今回私達は、エノン誘導体にシクロペンタジエニル基と PPh₃ を有するイリジウム III 価ジヒドリド錯体(**1**)を作用させ可視光を照射すると、エノン誘導体の *trans* 位選択的な炭素-水素結合活性化反応が進行することを見出した。

ジクロロメタンとクロロホルム混合溶媒(10 : 1)中室温で、イリジウム III 価ジヒドリド錯体 **1** に、フェニルビニルケトン(PVK)を 50 当量加え蛍光灯の光を 72 h 照射したところ、選択的な炭素-水素結合活性化反応が進行し、*E* 体のクロロ(3-オキソ-3-フェニルプロペニル)イリジウム III 価錯体(**2**)が 63%の収率 (内部標準を基準とした NMR 収率)で得られた。反応を NMR で追跡したところ、イリジウム I 価錯体 **3** およびイリジウム III 価モノヒドリド錯体 **4** の存在を確認した。本反応は、i) 錯体 **1** から水素の還元的脱離により発生したイリジウム I 価種への PVK の配位 (錯体 **3** の発生), ii) 配位した PVK の *trans* 位選択的な炭素-水素結合活性化 (錯体 **4** の発生), iii) 錯体 **4** のヒドリド配位子とクロロホルム由来の塩素との配位子交換、をへて進行したと考えている。



ケイ素を用いた水素付加・発生可能な化合物の合成と触媒活性

(東大院工¹・東大生研²・神奈川産技総研³) ○志村 怜雄¹・砂田 祐輔^{1,2,3}

Hydrogen Production/Storage Based on the Use of Organosilicon Compounds as Hydrogen Storage Materials

(¹Graduate School of Engineering, The University of Tokyo, ²institute of Industrial Science, The University of Tokyo, ³Kanagawa Institute of Industrial Science and Technology) ○Reo Shimura,¹ Yusuke Sunada^{1,2,3}

Hydrogen has received much attention as the new energy carrier. The development of effective hydrogen production/storage system as well as transportation technologies is essential to realize the advanced utilization of hydrogen. In this study, we focused on the synthesis of organosilicon hydrides as the hydrogen carrier, and development of catalytic reactions for hydrogenation and dehydrogenation by using silicon hydrides as key materials was investigated. Namely, a series of organosilicon hydrides as well as their synthetic precursors were synthesized, and their structure was analyzed based on the ¹H, ¹³C and ²⁹Si NMR spectra and IR spectrum. In addition, hydrogen production from organosilicon hydrides was investigated by using homogeneous nickel catalysts. For instance, nickel(0) precursors generated by treatment of Ni(cod)₂ (cod = 1,5-cyclooctadiene) with appropriate auxiliary ligands such as *N*-heterocyclic carbene were applied to the catalytic hydrogen production from organosilicon hydrides.

Keywords : Nickel; Silicon; Hydrogenation; dehydrogenation

水素は次世代のエネルギーキャリアとして近年の注目を集めている。水素のエネルギーキャリアとしての高度活用の実現には、省エネルギー条件下かつ高効率に水素を貯蔵・運搬できる技術の開発が必要とされる。水素貯蔵・運搬においては、様々な手法が開発・活用されているが、近年、有機化合物への水素付加と、逆反応である水素発生から構成される水素貯蔵・発生システムの開発が注目を集めている。例えば、メチルシクロヘキサンを水素キャリアとする水素貯蔵・運搬法である有機ハイドライド法では、触媒存在下でのメチルシクロヘキサンからの脱水素によるトルエンの生成と、逆反応である触媒存在下でのトルエンへの水素付加を鍵反応としている。有機ハイドライド法は、多量の水素を貯蔵・運搬可能であり、かつ優れた運搬性を示すという特徴があるが、特に水素発生過程において、比較的高温条件下を必要とする。本研究では、より省エネルギー条件下において、水素発生および貯蔵が可能となるシステムの開発を着想し、ケイ素水素化物の水素キャリアとしての活用に着目した研究を行った。そこで本研究ではまず、ケイ素—水素結合を有する数種のケイ素化合物の合成を行った。併せて、これらのケイ素水素化物からの水素発生を、特にベースメタルであるニッケル触媒を用いて検討した。

- 1) Kobayashi, Y.; Sunada, Y. *Chem. Sci.*, **2023**, *14*, 1065.

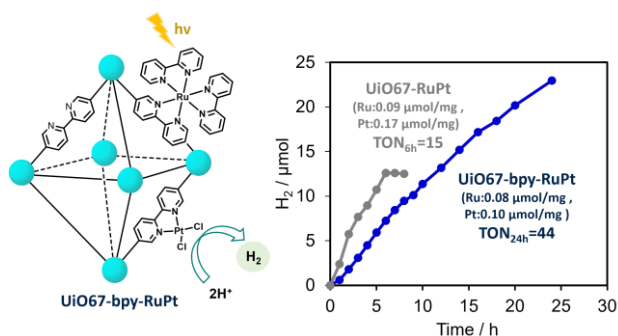
Improved Photocatalytic H₂ Evolution Using Novel UiO67-bpy-RuPt MOFs under Visible Light

(¹Kyushu Univ.) ○Qingen Zheng¹, Kosei Yamauchi¹, Ken Sakai¹

Keywords: Metal-organic framework; Hydrogen evolution; Photocatalysis

Metal-organic frameworks (MOFs), known as porous crystalline materials, represent a novel class of hybrid materials consisting of metal clusters as secondary building units (SBUs) and organic linkers. Some reports demonstrated the UiO67-derived MOFs modified with [Ru(dcbpy)(bpy)₂]²⁺ (dcbpy=2,2'-bipyridyl-5,5'-dicarboxylic acid) (PS) and Pt(dcbpy)Cl₂ (Cat.) can serve as photocatalytic materials for visible-light driven hydrogen evolution reaction (HER).^[1,2] However, the reported UiO67-RuPt has relatively low photocatalytic activity. In our investigation, UiO67-RuPt (Ru: 0.09 μmol/mg, Pt: 0.17 μmol/mg) can achieve TON_{6h} =15 for HER in the DMF: H₂O=4:1 (v/v) solution with Dimethylaniline (DMA) as sacrificial donor (SED) under light irradiation (λ>420 nm). After 6 hours of photocatalysis, Ru PS and Pt Cat. detached from the framework, with only 81 % of Ru and 42 % of Pt remaining in the sample.

In this study, we attempt to further optimize the photocatalytic performances of the UiO67-RuPt MOFs by incorporating different linkers that can positively influence HER. A novel UiO67-bpy-RuPt MOFs successfully synthesized by changing the linker from the DCBP (2,2'-biphenyl-4,4'-dicarboxylic acid) to DCBPY (2,2'-bipyridyl-5,5'-dicarboxylic acid). In this bpy-MOF system, the diimine sites is expected to facilitate re-bonding of broken metal-diimine bonds during photocatalysis, which can significantly improve the durability of photocatalyst.^[3] To our surprised, under the same photocatalytic performance condition as UiO67-RuPt MOFs, UiO67-bpy-RuPt MOFs show 3 times higher HER activity (TON_{24h}=44) compared with UiO67-RuPt MOF (TON_{6h} = 14), despite the lower loading in both Ru (0.08 μmol/mg) and Pt (0.10 μmol/mg). After 24 hours of photocatalysis, 99% of Ru and 75 % of Pt were confirmed to be retained in the framework.



1) C. C. Hou, W. F. Fu, et al. J. Mater. Chem. A, 2015, 3, 10386-10394. 2) S. Z. Yang, J. E. Huang, et al. J. Phys. Chem. C, 2018, 122, 3305-3311. 3) D. H. Kim, S. Y. Park, et al. J. Am. Chem. Soc., 2016, 138, 8698-8701.

イリジウム錯体によるビニルケイ素部位を配向基とする炭素-ケイ素結合活性化反応

(奈良女大理) ○小野由佳・片岡靖隆

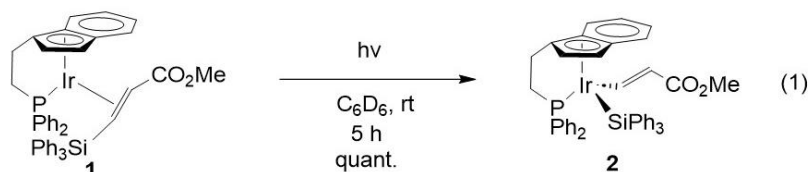
Iridium(I) mediated Si-C bond activation using a vinylsilyl part as a directing group
(Faculty of Science, Nara Women's University) ○Yuka Ono, Yasutaka Kataoka

When Ir(I)-coe complex **3** bearing the Ind-P ligand was treated with 2 equiv of ethyl α -(dimethylvinylsilyl)acetate (**4**) in C_6D_6 at 60 °C for 22 h, generation of ethyl acetate was confirmed in a 40% NMR yield, indicating that the Csp^3 -Si bond cleavage in **4** proceeded. In the case of using ethyl α -trimethylsilylacetate, ethyl acetate was not obtained at all. From these observations, we suppose that following the coordination of Ir species to the vinyl group in **4** with the assistance of the ester group as a directing group, the intramolecular Csp^3 -Si bond activation occurred to give ethyl acetate.

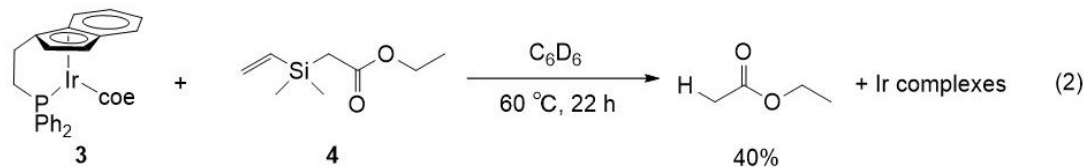
Keywords : Vinylsilyl group; Iridium complex; C-Si bond activation; Directing group

有機ケイ素化合物における炭素-ケイ素結合の切断反応は、入手容易なケイ素化合物を出発物質として複雑な有機ケイ素化合物を合成するための重要な反応の1つである。これまでに私達は、ビニルシラン誘導体が π 配位している Ind-P 配位子を有するイリジウム I 価錯体 **1** に可視光を照射すると、 sp^2 炭素-ケイ素結合が切断され、シリルアルケニル錯体 **2** が生成することを明らかにしている(式1)¹。今回、アルケニルシラン誘導体とし

て、 α -(ジメチルビニルシリル)酢酸エチル **4** を用いたところ、 sp^2 炭素ではなく sp^3 炭素-ケイ素結合の切断反応が進行することを見出した(式2)。



Ar 雰囲気下 C_6D_6 中、Ind-P 配位子を有するイリジウム I 価-coe 錯体 **3** に対し 2 当量の **4** を加え 60°C で 22 時間加熱したところ、**4** の sp^3 炭素-ケイ素結合が切断されて発生する酢酸エチルが錯体 **3** を基準として 40% の NMR 収率で得られた。一方、ビニル基をもたない α -(トリメチルシリル)酢酸エチルを用いても、酢酸エチルは全く生成せず、反応系は複雑な混合物となった。現在のところ本反応は、**4** のエステル部位が配向基として働くことにより (Ind-P)Ir 種がビニルシランのビニル基に配位し、その後、分子内の sp^3 炭素-ケイ素結合の活性化を引き起こした、と推定している。



1) 片岡靖隆他, 日本化学会第 59 回春季年会 (甲南大学), **2019**, 2D1-06.

Co ポリオキシメタレート触媒と光増感剤を共吸着した酸素生成 TiO₂ フォトアノードの作製と機能評価

(九大¹⁾) ○富田侑樹¹・酒井 健¹・小澤弘宜¹

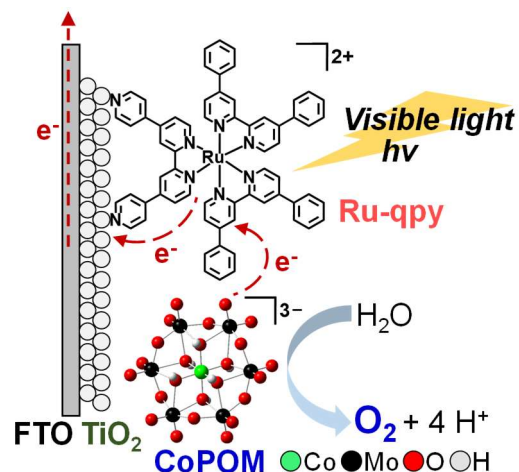
Preparation and Photoelectrocatalytic Performance of a TiO₂ Photoanode Modified with a Co Polyoxometalate Water Oxidation Catalyst and a Photosensitizer

(¹Kyushu Univ.) ○Yuki Tomita,¹ Ken Sakai,¹ Hironobu Ozawa¹

Solar energy conversion by using a molecular-based photoelectrochemical cell has attracted considerable attention. Recently, we have reported that a molecular-based TiO₂ photoanode chemisorbed by both a molecular water oxidation catalyst (WOC) and a polypyridyl Ru photosensitizer (**Ru-qpy**, Figure) shows a higher photoelectrocatalytic performance for water oxidation due to the superior light harvesting ability of the FTO/TiO₂/**Ru-qpy** electrode. In this study, a novel molecular-based TiO₂ photoanode has been prepared by utilizing an electrostatic interaction between the positively charged **Ru-qpy** chemisorbed over the FTO/TiO₂ electrode surfaces and a negatively charged cobalt polyoxometalate WOC (**CoPOM**, Figure). The preparation method and photoelectrocatalytic performance of the novel photoanode will be presented.

Keywords : Water Oxidation; Polyoxometalate; Photoanode; Photosensitizer; TiO₂

近年、分子性光電気化学セルによる光エネルギー変換に関する研究が注目されている。最近我々は、分子性酸素生成触媒(WOC)とポリピリジルルテニウム光増感剤(**Ru-qpy**, 下図)をピリジルアンカーによって化学吸着した分子性 TiO₂ フォトアノードを報告した[1]。本フォトアノードは、FTO/TiO₂/**Ru-qpy** 電極の優れた光捕集機能によって既存の酸素生成フォトアノードと比べて非常に高い外部量子収率(0.7%)で光酸素生成触媒反応を駆動できるものの、多電子酸化された WOC が TiO₂ 表面から徐々に脱離することによって活性が低下してしまうことも明らかとなっている[1]。



本研究では、比較的小さな過電圧下においても触媒活性を示すコバルトポリオキシメタレート WOC (**CoPOM** [2], 下図)が負の電荷を有することに着目し、FTO/TiO₂/**Ru-qpy** 電極に対して **CoPOM** を静電相互作用によって吸着した分子性 TiO₂ フォトアノード (FTO/TiO₂/**Ru-qpy**+**CoPOM**, 左図)の作製と機能評価を行った。発表では、FTO/TiO₂/**Ru-qpy**+**CoPOM** の作製方法、および **Ru-qpy** と **CoPOM** の吸着比率と光触媒機能の相関などを報告する予定である。

1) X. Yan, K. Sakai and H. Ozawa, *ACS Catal.*, **2023**, *13*, 13456-13465.

2) Y. Tomita, N. Taira, K. Sakai and H. Ozawa, *ACS Catal.*, **2024**, *14*, 5788-5794.

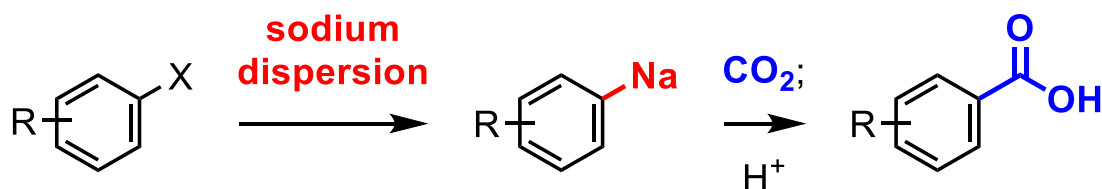
アリールナトリウムの二酸化炭素によるカルボキシル化反応

(神戸大院農¹・神戸大農²・阪公大院理³) 姜 法雄¹・○藤澤 ゆい²・佐藤 哲也³Carboxylation of Arylsodium with Carbon Dioxide (¹*Graduate School of Agricultural Science, Kobe University*, ²*Faculty of Agriculture, Kobe University*, ³*Graduate School of Science, Osaka Metropolitan University*) Bubwoong Kang,¹ ○Yui Fujisawa,² Tetsuya Satoh³

Benzoic acid derivatives are useful as synthetic intermediates and structural motifs in many valuable compounds. While the carboxylation of aryl metal species with carbon dioxide is a common method, commonly used reagents such as aryl lithium and aryl magnesium compounds require either cooling or heating for their preparation. Arylsodium compounds, however, can be easily prepared around room temperature,^a offering a promising alternative, though their applications have been less explored.^b We established a protocol for carbon dioxide-mediated carboxylation of arylsodium species which are generated by sodium dispersion-mediated reduction of aryl halides.^a The substrate scope and limitations will be presented in detail on the poster.

Keywords : *Organosodium; Arylsodium; Carboxylation; Benzoic acid; Carbon dioxide*

安息香酸類は有用な合成中間体であるだけでなく、多くの有用物質に広く見られる部分構造であるため、その合成法はこれまでに数多く報告されている。代表的合成法として、アリール金属種を二酸化炭素でカルボキシル化する手法が挙げられるが、一般的に用いられるアリールリチウムやアリールマグネシウムでは調製に冷却や加温を要するなど、スケールアップを妨げうる問題がある。一方、室温付近で簡便に調製可能なアリールナトリウムを利用する手法^aは、有用な代替法として注目されるが、その知見は極めて乏しい^b。本研究では、ハロゲン化アリールとナトリウム分散体からアリールナトリウムを生成し^a、これを二酸化炭素と反応させることで、安息香酸誘導体が良好な収率で生じる条件を見出した。詳細は基質適応範囲および適応限界と合わせて、ポスターにて報告する。



a) S. Asako, H. Nakajima, K. Takai., *Nat. Catal.* **2019**, 2, 297-303.

b) G. Dilauro, C. Luccarelli, A. F. Quivelli, P. Vitale, F. M. Perna, V. Capriati, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, 62, e202304720.

ハロゲン基およびスルホン基の導入によるサリチリデンアニリン錯体の抗微生物活性に与える影響

(新居浜高専生物応用化学) ○新延 亜利紗・大村 聡

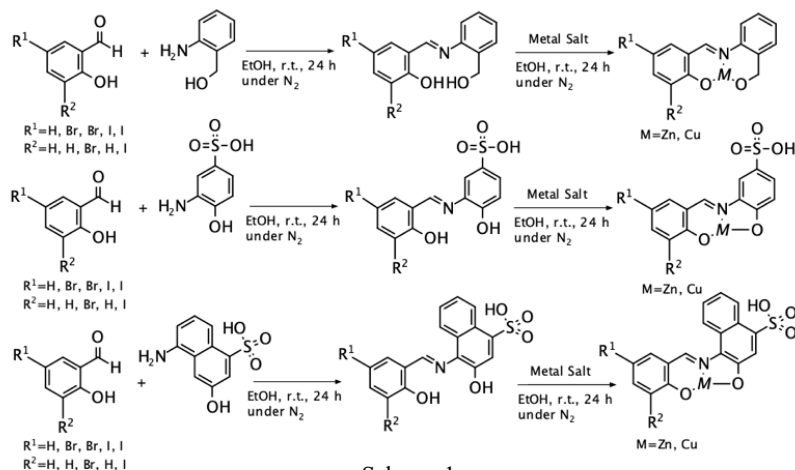
Antimicrobial properties of metal complexes bearing salicylideneaniline ligand (*Department of Applied Chemistry and Biotechnology, National Institute of Technology, Niihama College*)
○Arisa Niinobe, Satoshi Ohmura

Some metal complexes with Schiff base ligands have been reported to exhibit antimicrobial activity. In our group, metal complexes composed of salicylideneaniline derivatives bearing various substituents and Cu(II) or Zn(II) exhibited good antimicrobial activity against *Bacillus subtilis* [1][2]. In this study, salicylideneaniline derivatives introduced halogen and sulfonyl groups were synthesized and Cu(II) or Zn(II) complexes were prepared from the corresponding salicylideneaniline derivatives as ligands (Scheme 1).

The electronic properties of the obtained metal complexes were studied spectroscopically. Furthermore, the antimicrobial activities were evaluated using the paper disk diffusion method and compared with the complexes halogen substituents on the ligand. The details of the results will be reported.

Schiff 塩基を配位子とする金属錯体について、抗微生物活性を示すものが報告されている。当研究室においても、これまでにサリチリデンアニリン誘導体に種々の置換基を導入した配位子を用いて合成した金属錯体が、バチルス菌に対して優れた抗微生物活性を示すことを報告している[1][2]。本研究では、新たにハロゲン基およびスルホン基を導入したサリチリデンアニリン誘導体を合成し、これらを配位子とする亜鉛および銅錯体を合成した (Scheme 1)。

得られた金属錯体について、分光学的手法を用いて電子的特性の評価を行った。また、ペーパーディスク法を用いてハロゲン基のみを導入した誘導体との抗微生物活性の比較・検討を行ったので詳細を報告する。



[1] 日本化学会第 104 春季年会, P1-3pm-89, (2024)

[2] 日本化学会中国四国支部大会 岡山大会, 1PB-54 (2024)

Sb 系化合物半導体のウェットエッチングによる錯体生成

(富士通(株)¹) ○大津 博義¹・松宮 康夫¹・角田 浩司¹

Complex formation by wet-etching of Sb-based compound semiconductors (¹*Fujitsu Limited*)
○Hiroyoshi Ohtsu,¹ Yasuo Matsumiya,¹ Koji Tsunoda¹

Compound semiconductors are widely used in communication devices such as infrared detectors and high-speed electron transfer transistors (HEMTs) because of their properties that cannot be achieved with Si semiconductors. To achieve good physical properties in compound semiconductor devices, it is important to understand fabrication process such as wet etching.

Here, we focused on GaSb and analyzed the compounds produced by its reaction with etchants to reveal the chemistry of wet etching. After the GaSb substrate was immersed in the etchant consisting of phosphoric acid, hydrogen peroxide, citric acid and pure water, the immersion solution was removed and analyzed. ESI-MS, UV-Vis, and cyclic voltammetry revealed that the antimony complex $[\text{Sb}(\text{citrate})(\text{OH})_3]^-$ was generated.

Keywords : *GaSb; Wet etching; Chelate; Compound semiconductor*

化合物半導体は赤外線検出器や高速電子移動トランジスタ(HEMT)など、Si 半導体では十分な特性が得られないセンサや通信機器などに広く使われている。このような化合物半導体において優れた物理特性(例えば高い量子効率や電子移動度)を引き出すためには、バンド設計のみならず半導体加工プロセスも重要である。特に加工プロセスにおいては、その条件によりデバイスの特性が大きな影響を受ける。加工プロセスの中でもウェットエッチングは半導体表面とエッチャントとの化学反応によるプロセスのため、表面状態に影響を与え、それが特性に影響を及ぼす¹⁾²⁾。そのため、ウェットエッチングプロセスを化学的に理解することが重要である。

今回我々は、赤外領域の光学デバイス特性から注目されている GaSb²⁾に着目して、そのエッチャントとの反応によって生じる化合物を調べた。GaSb 基板をリン酸、過酸化水素水、クエン酸、純水からなるエッチャントに浸漬後、浸漬溶液を取り出し分析した。その結果、エッチャントとの反応によりアンチモン錯体 $[\text{Sb}(\text{citrate})(\text{OH})_3]^-$ が生じていることを ESI-MS, UV-Vis, Cyclic Voltammetry(CV)によって明らかにした。また、CV ではクエン酸の存在による Sb の溶出が酸化電位として観測された。Sb 溶出量とクエン酸量は単純な正の比例関係ではなく、クエン酸量を一定以上増やすとエッチングは進まなくなることから、酸化電位とクエン酸量とのトレードオフが存在することを明らかにした。このことは、ウェットエッチングプロセスにおいてエッチャント組成の最適点が存在することを示唆している。

1) Etching of III-V Semiconductors - An Electrochemical Approach, P. H. L. Notten, J. E. A. M. Van Den Meerakker, J.J. Kelley, Elsevier Advanced Technology, Oxford, **1991**.

2) The physics and technology of gallium antimonide: An emerging optoelectronic material. P. S. Dutta, H. L. Bhat, V. Kumar, *J. Appl. Phys.* **1997**, *81*, 5821.

種々のゲルミレンとホウ素試薬との反応

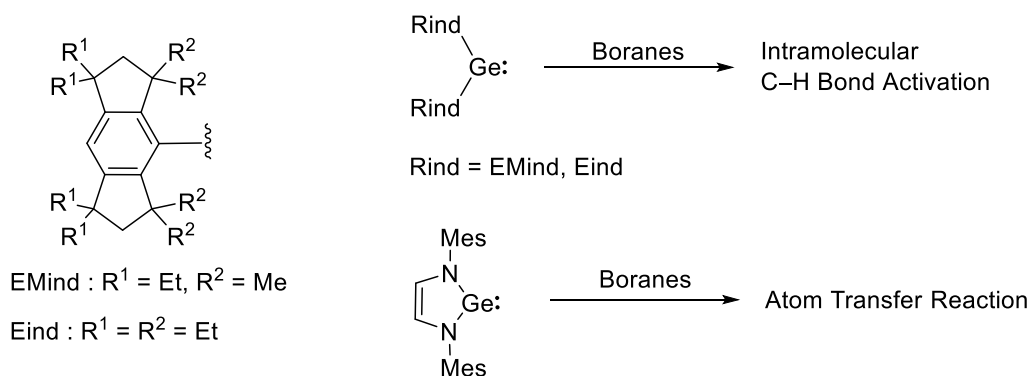
(近畿大理工) ○重松 宏幸・太田 圭・松尾 司

Reaction of Germylens with Boranes (*Department of Applied Chemistry, Faculty of Science and Engineering, Kindai University*) ○Hiroyuki Shigematsu, Kei Ota, Tsukasa Matsuo

We have been studying the low-coordinate germanium compounds using the fused-ring bulky Rind groups. Previously, we reported the synthesis, structures, and reactivity of the Rind-based germylens, (Rind)₂Ge:. For example, the Eind-based germylene, (Eind)₂Ge:, reacted with amine oxides to yield the germanone, (Eind)₂Ge=O. Herein, we report the reactions of various germylens incorporating aryl and amino groups with boranes (R₃B, where R represents halogen, aryl, or amino groups). These reactions include intermolecular C–H bond activation, boron atom-transfer reactions, and redox reactions. The reaction products were characterized by NMR spectroscopy and X-ray crystallography.

Keywords : Germanium; Germylens; Boron; Intramolecular C–H Bond Activation; Atom Transfer Reaction

我々は、かさ高い縮環型立体保護基である Rind 基 (Rind = 1,1,7,7-tetra-R¹-3,3,5,5-tetra-R²-s-hydrindacen-4-yl) を用いてゲルマニウム二価化学種であるゲルミレンを合成し、その反応性の調査により、ゲルマノンなどの種々のゲルマニウム化合物への合成変換について報告している^{1,2)}。本研究では、アリール基やアミノ基を有するゲルミレンと、ハロゲンやアリール基、アミノ基が置換したホウ素試薬 (R₃B) との反応について調査した。Rind 基の分子内 C–H 結合活性化やホウ素原子移動反応について明らかにし、その生成物の分子構造を各種 NMR や単結晶 X 線構造解析により決定したので報告する。



- 1) L. Li, T. Fukawa, T. Matsuo, D. Hashizume, H. Fueno, K. Tanaka, K. Tamao, *Nat. Chem.*, **2012**, *4*, 361.
- 2) N. Fujita, L. Li, N. Lentz, S. Konaka, A. Kuroda, R. Ohno, N. Hayakawa, K. Tamao, D. Madec, T. Kato, A. Rosas-Sánchez, D. Hashizume, T. Matsuo, *Chem. Lett.*, **2020**, *49*, 141.

[CuI(phend)]_n を発光層に用いた有機 EL 素子の作製と特性評価

(近畿大理工¹⁾ ○松本 紡季¹・大川 新¹・中野 蒼太¹・高橋 直大¹・西山 智貴¹・鬼頭 宏任¹・田中 仙君¹・大久保 貴志¹

Fabrication and characterization of OLED devices using [CuI(phend)]_n as an emission layer(¹*Faculty of Science and Engineering, Kindai University*) ○Tsumugi Matsumoto,¹ Arata Okawa,¹ Sota Nakano,¹ Naohiro Takahashi,¹ Tomoki Nishiyama,¹ Hirotaka Kitoh-Nishioka,¹ Senku Tanaka,¹ Takashi Okubo¹

Coordination polymers that combine electrical conductivity and luminescence properties are useful as next-generation semiconductor materials in optoelectronic devices. The coordination polymer [CuI(phend)]_n consisting of copper(I) iodide and phenanthridine synthesized in this laboratory has been confirmed to exhibit high carrier transport capacity and highly efficient luminescence due to thermally activated delayed fluorescence (TADF).

Based on the above, we have fabricated OLED devices using [CuI(phend)]_n as the emission layer. The device shown in Fig. 3 was fabricated. The coordination polymer that serves as the light-emitting layer is made by crystallizing CuI and phend deposited by vacuum evaporation on a substrate by exposing them to solvent vapor to fabricate the EL device. However, the problem with conventional devices is that the TFB used in the hole transport layer also emits light. Therefore, by replacing the TmPyPB used as the electron transport layer with mSiTRZ and TmPPPyTZ¹⁾, the emission of TFB was suppressed.

Keywords : coordination polymer; OLED; thin films

電気伝導性と発光特性を併せ持つ配位高分子は、光電子デバイスにおける次世代の半導体材料として有用である。本研究室で合成したヨウ化銅(I)とフェナントリジンからなる配位高分子[CuI(phend)]_nは、高いキャリア輸送能や熱活性化遅延蛍光 (TADF) による高効率な発光を示すことが確認されている。

以上を踏まえ本研究では、発光層として[CuI(phend)]_nを用いた有機 EL 素子の作製を行っている。今回 Fig.3 の素子を作製した。発光層となる配位高分子は、真空蒸着により成膜した CuI と phend を溶媒蒸気に曝すことで基板上で結晶化を行い、EL 素子を作製している。ただし、従来の素子は正孔輸送層に用いていた TFB も発光してしまうことが課題であった。そこで、これまで電子輸送層として用いた TmPyPB を mSiTRZ および TmPPPyTZ¹⁾に置き換えることで、TFB の発光を抑えることができた。

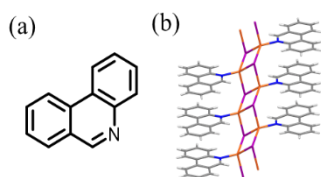


Fig.1 (a)phenanthridine

(b)[CuI(phend)]_n の結晶構造

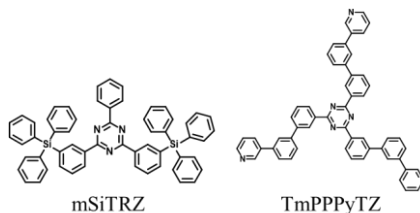


Fig.2 電子輸送材料

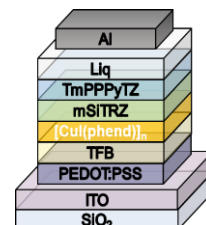


Fig.3 有機 EL の素子構造

1) Yufei Chang *et al.*, *Endo-Encapsulated Multi-Resonance Dendrimers with Through-Space Interactions for Efficient Narrowband Blue-Emitting Solution-Processed OLEDs*, *Angew. Chem. Int Ed*, **2024**, 7-9

スズ(IV)-ポルフィリン錯体の合成と有機薄膜太陽電池への応用

(1. 近畿大理工) ¹森田 秀穂・¹高橋 直大・¹西山 智貴・¹鬼頭 宏任・¹田中 仙君
・¹大久保 貴志

Synthesis of Tin(IV)-Porphyrin Complexes and Their Application to Organic Thin Film Solar Cells (¹*Kindai university*) Shuho Morita¹, Naohiro Takahashi¹, Tomoki Nishiyama¹, Hiroataka Kitoh-Nishioka¹, Senku Tanaka¹, Takashi Okubo¹

Porphyrins are luminescent dyes that show strong absorption in the visible region, and various metal ions can be introduced at the center. In this study, we synthesized a porphyrin derivative with tin(IV) as the central metal. This derivative was obtained by the reaction of alkylated 4-hydroxybenzaldehyde with pyrrole and the introduction of tin(IV) as the central metal. Metal complexes with substituted halogen bonded to the axial position of tin(IV) were also synthesized. Each porphyrin derivative exhibited high luminescence properties in addition to absorption in the visible region characteristic of porphyrins.

Organic thin-film solar cells were fabricated using the obtained tin(IV) porphyrins as n-type semiconductors, and the optimal p-type semiconductor for each porphyrin derivative was investigated. In this presentation, we will report on the fabrication and characterization of organic thin-film solar cells and the effect of the obtained tin(IV) porphyrins on the organic thin-film solar cells.

Keywords : Porphyrin; Tin(IV) complexes; Organic solar cells

ポルフィリンは可視領域に強い吸収を示す発光性色素であり、中心に様々な金属イオンを導入することができる。今回、スズ(IV)を中心金属として導入したポルフィリン誘導体を合成した。この誘導体はアルキル化した 4-Hydroxybenzaldehyde とピロールを反応させ、さらに中心金属としてスズ(IV)の導入することで得られた。またスズ(IV)のアキシャル位に結合したハロゲンを置換した金属錯体についても合成した。それぞれのポルフィリン誘導体はポルフィリン特有の可視領域の吸収に加え、高い発光特性を示した。

得られたスズ(IV)ポルフィリンを n 型半導体として用い有機薄膜太陽電池を作製し、それぞれのポルフィリン誘導体に対して最適な p 型半導体の検討を行った。当日は有機薄膜太陽電池の作製と特性評価、および得られたスズ(IV)ポルフィリンが有機薄膜太陽電池に与える影響について報告する。

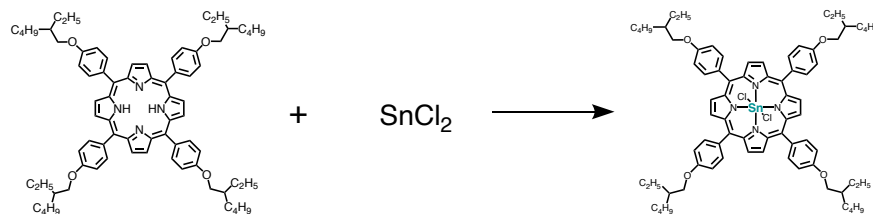


Fig. 1 スズ(IV)ポルフィリンの合成

かさ高い Rind 基を有するシリレン化合物の合成研究

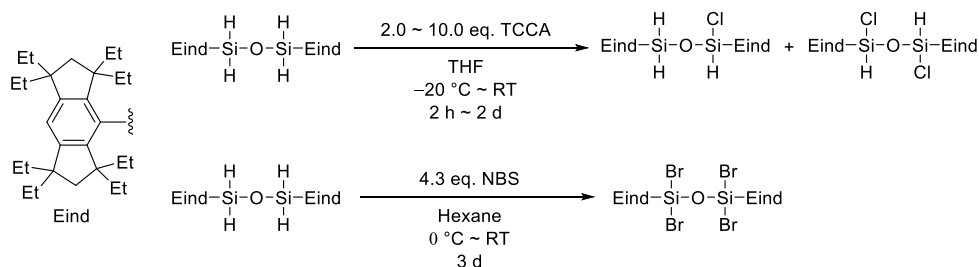
(近畿大理工) ○迫田 功士・餅原 和輝・太田 圭・松尾 司

Synthetic Studies of Silylene Compounds with Bulky Rind Groups (*Department of Applied Chemistry, Faculty of Science and Engineering, Kindai University*) ○Koshi Sakoda, Kazuki Mochihara, Kei Ota, Tsukasa Matsuo

Recently, we reported the formation and characterization of diarylsilylenes, (Rind)₂Si:, incorporating the two fused-ring bulky Rind groups. The diarylsilylenes were thermally stable at low temperatures (below -20 °C), but decomposed upon warming above -20 °C, yielding the cyclic hydrosilanes via intramolecular C-H bond insertion at the Si(II) center. Here, we report an approach to the synthesis of a bis-silylene compound containing a siloxane bond, in addition to further studies on the diarylsilylenes. We are currently investigating the halogenation reaction of the Si-H bonds in the Rind-based tetrahydrosiloxane, (Rind)₂H₂SiOSiH₂(Rind). (Eind)₂H₂SiOSiH₂(Eind) reacted with TCCA to form (Eind)HClSiOSiH₂(Eind) and (Eind)HClOClH(Eind). On the other hand, the reaction of (Eind)₂H₂SiOSiH₂(Eind) with NBS yielded tetrabromosiloxane, (Eind)Br₂SiOSiBr₂(Eind), whose structure was determined by single-crystal X-ray diffraction analysis. The reduction of (Eind)Br₂SiOSiBr₂(Eind) is currently under investigation.

Keywords : Silylenes; Silicon; Siloxanes; Hydrosilanes; Fused Ring Steric Protecting Groups

最近我々は、かさ高い Rind 基をケイ素上に 2 つ有するジアリールシリレンの生成について報告した。ジアリールシリレンは低温下 (-20 °C 以下) では安定に存在し、分子構造を X 線構造解析により決定した。しかし、温度が上昇するとシリレン中心が分子内の C-H 結合を活性化することを見いだしている¹⁾。今回、ジアリールシリレンに加えて、シロキサン結合を有するビスシリレン化合物の合成にアプローチしたので報告する。(Eind)₂H₂SiOSiH₂(Eind) に TCCA を作用させたところモノクロロ体とジクロロ体が生成した。一方、(Eind)₂H₂SiOSiH₂(Eind) に NBS を作用させたところ、テトラブロモ体 (Eind)Br₂SiOSiBr₂(Eind) が生成し、分子構造を X 線構造解析により明らかにした。現在、(Eind)Br₂SiOSiBr₂(Eind) の還元反応について調査中である。



1) K. Mochihara, T. Morimoto, K. Ota, S. Marumoto, D. Hashizume, T. Matsuo, *Int. J. Mol. Sci.*, **2024**, 25, 3761.

フェナントロリン誘導体配位子を持つ Pt(II)および Pd(II)錯体の合成と抗がん活性評価

(関西大学) ○堤 友涼・中井 美早紀・長岡 康夫・佐野量子・石田 斉

Synthesis Pt(II) and Pd(II) complexes with phenanthroline derivative ligands and their anticancer activity (*Kansai University*) ○Yusuke Tsutsumi, Misaki Nakai, Yasuo Nagaoka, Kazune Sano, Hisashi Ishida

The development of effective anticancer drugs is the most important research. In this study, Pt(II) and Pd(II) complexes with phenanthroline derivative ligands, i.e. $[\text{Pt}(\text{dppz})(\text{py})_2](\text{PF}_6)_2$, $[\text{Pt}(\text{thdppz})(\text{py})_2](\text{PF}_6)_2$, $[\text{Pd}(\text{dppz})(\text{py})_2](\text{PF}_6)_2$, $[\text{Pd}(\text{thdppz})(\text{py})_2](\text{PF}_6)_2$ were synthesized as DNA intercalators. The interaction of these complexes with DNA was measured by CD spectroscopy, and the cytotoxic activity of these complexes against A549 was investigated. The CD spectral results suggested that the $[\text{Pt}(\text{dppz})(\text{py})_2](\text{PF}_6)_2$ bond to DNA via intercalation, and that $[\text{Pd}(\text{dppz})(\text{py})_2](\text{PF}_6)_2$ bond to DNA via covalent bond. The Pt(II) complexes showed no cytotoxicity even at 100 μM , while the Pd(II) complexes showed strong cytotoxicity at 10 μM against A549 for 48 h and 72 h. These results suggested that the Pd complexes were expected for anti-tumor drugs.

Keywords : anti-tumor drug; Pt(II) and Pd(II) complexes; DNA interaction

シスプラチンに代表される白金製薬は、現在のがん化学療法においてしばしば抗がん薬として利用されているが、それらは強い副作用や耐性がんを誘発することが問題となっている。したがって、副作用の軽減や耐性がんに対して有効な白金製薬の研究は重要である。そのためには、ガン細胞に対し異なるアプローチで作用する必要があると考え、共有結合的ではなくインターカレーション的に作用するものと考えた。当研究室では、インターカレーターとして優秀な dppz (dipyridophenazine) および少し平面構造を落とした thdppz (tetrahydrodipyridophenazine) を配位子とした Pt(II) および Pd(II) 錯体の合成法を見出した。本研究では、それぞれの錯体 $[\text{Pt}(\text{dppz})(\text{py})_2](\text{PF}_6)_2$, $[\text{Pt}(\text{thdppz})(\text{py})_2](\text{PF}_6)_2$, $[\text{Pd}(\text{dppz})(\text{py})_2](\text{PF}_6)_2$, $[\text{Pd}(\text{thdppz})(\text{py})_2](\text{PF}_6)_2$ (py = pyridine) を合成し、これらの錯体と DNA との相互作用の評価、これらの錯体について A549 細胞を用いた WST-8 試験による細胞毒性評価を行った。CD 測定結果より $[\text{Pt}(\text{dppz})(\text{py})_2](\text{PF}_6)_2$ は DNA とインターカレーションにより結合しており、 $[\text{Pd}(\text{dppz})(\text{py})_2](\text{PF}_6)_2$ は共有結合により結合していることが示唆された。

A549 細胞に各錯体 1 μM , 10 μM , 100 μM の濃度で添加したところ、48 h, 72 h 後の細胞毒性結果は、2 種の Pt 錯体は、100 μM でも細胞毒性がなく、Pd 錯体の 2 種は 10 μM で細胞毒性を示した。以上により、 $[\text{Pd}(\text{dppz})(\text{py})_2](\text{PF}_6)_2$, $[\text{Pd}(\text{thdppz})(\text{py})_2](\text{PF}_6)_2$ は抗がん薬として期待できることが判明した。

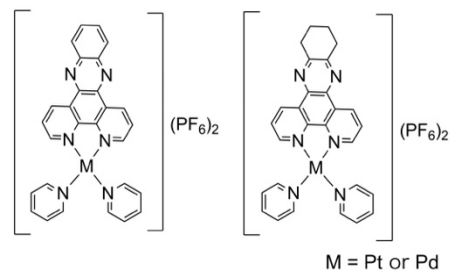


Fig. Structure of $[\text{M}(\text{dppz})(\text{py})_2](\text{PF}_6)_2$ and $[\text{M}(\text{thdppz})(\text{py})_2](\text{PF}_6)_2$

多座配位子を用いる第二級ホスフィンオキシド, ホスフィナート, またはホスフィン酸エステルが配位した鉄錯体の合成

(奈良女大理) ○谷口 明日香・佐々木 捷悟・浦 康之

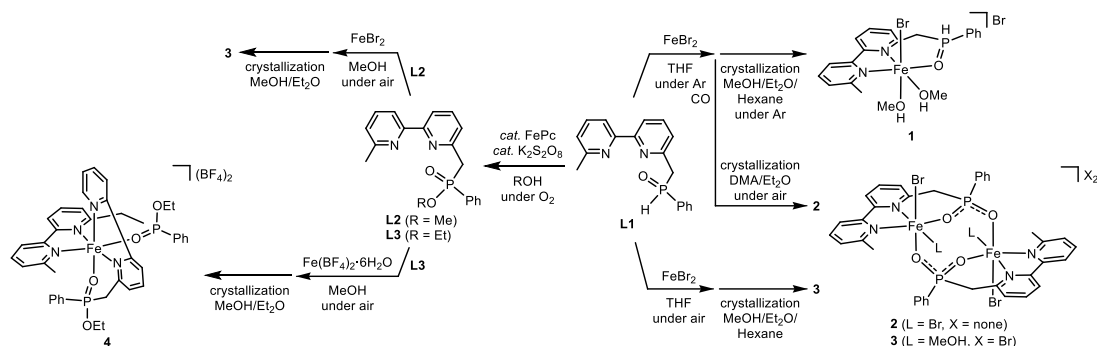
Synthesis of Iron Complexes Coordinated with a Secondary Phosphine Oxide, Phosphinates, or Phosphinic Acid Esters Using Multidentate Ligands (*Faculty of Science, Nara Women's University*) ○Asuka Taniguchi, Shogo Sasaki, Yasuyuki Ura

Secondary phosphine oxides (SPOs) can be coordinated to metal in various forms, and the reactivity of SPO-coordinated complexes is of interest as well as their structures. In this study, we synthesized novel iron complexes using a ligand **L1** with SPO and bipyridine moieties. The synthesis of iron complexes was also investigated using **L2** and **L3** with phosphinic acid ester moieties obtained from **L1**. When **L1** and FeBr_2 reacted in THF under Ar/CO and crystallized under Ar, **1** was formed. On the other hand, when the same reaction was followed by crystallization under air, Fe and P in **L1** were oxidized, yielding **2** bridged by phosphinate ligands. A similar reaction under air produced **3**. The reaction of **L2** with FeBr_2 in MeOH under air also produced **3**. On the other hand, the reaction of **L3** with $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2$ under air gave **4**.

Keywords : iron complex, secondary phosphine oxide, phosphinate, phosphinic acid ester, multidentate ligand

第二級ホスフィンオキシド (SPOs) は金属に対し多様な形式での配位が可能であり, SPO が配位した錯体の構造と共にその反応性にも興味を持たれる。本研究では, SPO とビピリジン部位をもつ配位子 **L1**¹⁾ を用いて新規鉄錯体の合成を行った。また, **L1** から得られるホスフィン酸エステル部位をもつ **L2**, **L3** も用いて錯体合成を検討した。

THF 溶媒中, Ar/CO 下において **L1** と FeBr_2 を反応させ Ar 下で結晶化したところ, **L1** が NNO 型で配位した錯体 **1** が生成した。一方, 同様の反応後に空気下で結晶化すると, 鉄原子と **L1** のリン原子が酸化され, ホスフィナート配位子で架橋された二核錯体 **2** が得られた。同様の反応を空気下で行ったところ **2** と類似の錯体 **3** が生成した。従って, 鉄原子存在下において **L1** の SPO 部位が空気によって容易に酸化されることがわかった。また, メタノール溶媒中, **L2** と FeBr_2 との反応を空気下で行うと **L1** を用いた場合と同じく **3** が生成した。一方, **L3** と $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2$ を空気下で反応させると, 鉄原子に 2 個の **L3** が配位した錯体 **4** が得られた。



硫黄を中心とした金属多核錯体の合成

(阪大院工¹・東京科学大院理²) ○濱野 輝¹・嵯峨 裕¹・神戸 徹也¹・近藤 美欧²・正岡 重行¹

Synthesis and properties of core-modified pentanuclear metal complexes

(¹Graduate School of Engineering, Osaka University, ²Graduate School of Science, Institute of Science Tokyo) ○Hikaru Hamano,¹ Yutaka Saga,¹ Tetsuya Kambe,¹ Mio Kondo,² Shigeyuki Masaoka¹

It is important to change the element of the ligand from the viewpoint of creating functional materials because the type and arrangement of the ligand has an influence on its properties. We have synthesized pentanuclear complexes using various metals and heterometallic complexes by changing the metal. In this study, we investigated the modification of the elements in the center of these multinuclear complexes.

A pentanuclear complex with an oxo ligand at the center was synthesized from Fe^{II} and Hbpp. A pentanuclear complex with a hydroxo ligand was also synthesized by adding ascorbic acid to the system. Furthermore, the formation of a pentanuclear complex was confirmed by reacting a mononuclear ruthenium complex with Cu^{II}. The introduction of a sulfur element into the center of the pentanuclear complex was also investigated and will be reported.

Keywords : Multinuclear Complex; Tetranuclear complex; Replacement of ligands

金属多核錯体は天然において重要な役割を果たしている分子構造である。例えば、ニトロゲナーゼを基に得られる多核金属錯体が示す窒素固定は、構成する配位子の種類と配置がその特性に大きな影響を与える。そのため配位子を構成する元素を変化させることは機能性材料創出の観点において重要である。我々はこれまで様々な金属を利用した五核錯体を合成してきた¹⁾。

本研究では、この多核金属錯体の中心に存在する元素の変更を検討した。Fe^{II}と3,5-Bis(2-pyridyl)pyrazole (Hbpp)をメタノール中で反応させることでオキソ配位子を中心を持つ五核錯体[Fe₅(bpp)₆O](ClO₄)₃ (**Fe₅O**)を合成した²⁾。また、系中にアスコルビン酸を加えることによりヒドロキソ配位子を持つ五核錯体(**Fe₅OH**)を合成した²⁾。さらに、ルテニウム単核錯体である[Ru(Hbpp)₃](ClO₄)₂をCu^{II}と反応させることで、[Ru₂Cu₂OH(bpp)₆](ClO₄)₂ (**Ru₂Cu₃OH**)の生成を確認した³⁾。五核錯体の中心への硫黄元素の導入についても検討したので併せて報告する予定である。

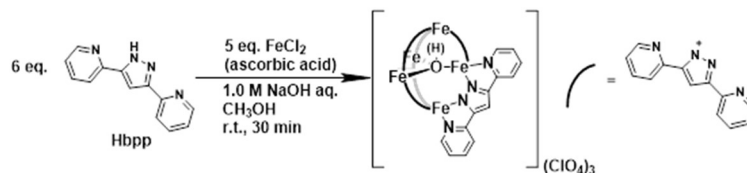


Figure 1. 金属 5 核錯体の合成反応式

1) M. Kondo, S. Masaoka, *Acc. Chem. Res.* **2020**, *53*, 2140.

2) S. Masaoka et al., *Nature*, **2016**, *530*, 465.

3-(2-ピリジル)ピラゾール三座配位子を導入したプロペラ型コバルト三核錯体の合成

(北里大院理) ○中西 伸一郎・弓削 秀隆

Synthesis of a propeller-shaped tricobalt complexes incorporating a tridentate 3-(2-pyridyl) pyrazole ligands (*Graduate School of Science, Kitasato University*) ○Shinichiro Nakanishi, Hidetaka Yuge

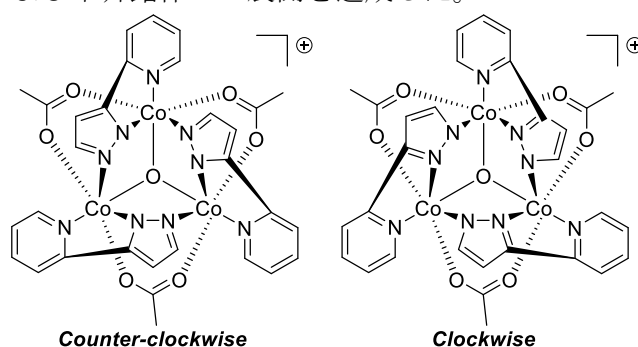
Trinuclear oxo-acetato-bridged complexes $[M^{III}_3O(OAc)_6(L)_3]^+$, which catalyze hydrocarbon oxidation, can be easily synthesized using a variety of transition metals. While the bridging acetates are generally inert to substitution, in cobalt complexes, one acetate can be readily replaced by a hydroxide or primary alkoxide ligand (80% yield).¹⁾ Our group reported cobalt complexes that were partially substituted with μ -pyrazolato ligands, resulting in mono- to tetra-substituted products with yields ranging from 2% to 14%.²⁾ This study developed a chiral trinuclear complex by using the tridentate 3-(2-pyridyl)pyrazole ligand in place of the bridging pyrazole and peripheral pyridine.

A propeller-shaped trinuclear complex was synthesized with a 27% isolated yield as a racemate of a C_3 symmetry. In the next stage, the complex was reacted with a Lewis acid such as BF_3 , followed by the addition of an excess of a carboxylic acid (other than acetic acid), successfully achieving bridging-ligand substitution.

Keywords : Cobalt Complexes; Trinuclear Complexes; Tridentate Ligands; Acetate Bridged; Bridging Ligand Substitution

炭化水素の酸化触媒機能を有する酸素・酢酸基架橋三核錯体 $[M^{III}_3O(OAc)_6(L)_3]^+$ は、様々な金属を用いて展開できるとともに、骨格構造の構築が容易であるという特徴を持つ。架橋酢酸基が置換不活性なルテニウム錯体に対して、コバルト錯体では架橋酢酸基の1つが容易に μ -ヒドロキシドまたは第一級アルコキシド配位子で置換される(収率 80%)。¹⁾ さらに我々のグループでは、 μ -ピラゾラト配位子による置換を試み、酢酸基をランダムな位置で置換した1置換体から4置換体までを収率 2~14%で分離した。²⁾ 本研究では、ピラゾールの代わりに3-(2-ピリジル)ピラゾール三座配位子を導入することで、生成物の単純化および不斉錯体への展開を達成した。

プロペラ型の三核錯体を、単離収率 27%で合成した。生成した三核錯体は1種類のみで、 C_3 対称分子のラセミ体として結晶化した。次に、架橋酢酸基の置換を目的に、錯体に BF_3 などのLewis酸を反応させた後、過剰量の別のカルボン酸を加えることで、酢酸基の置換を達成した。



1) C. E. Sumner, Jr., G. R. Steinmetz. *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 4290-4294.

2) J. Yoshida, S. Kondo, H. Yuge, *Dalton Trans.* **2013**, 42, 2406-2413.

ビス(2-ピリジルメチル)エーテル三座配位子と Fe(II)および Fe(III) 塩との反応による鉄錯体の合成

(上智大理工¹) ○五十嵐 柊有¹・三澤 智世¹・長尾 宏隆¹

Reactions of bis(2-pyridylmethyl)ether tridentate ligand with Fe(II) and Fe(III) salts to synthesize new iron complexes (¹*Fac. of Sci. and Tech., Sophia Univ.*) ○Shu Igarashi,¹ Tomoyo misawa,¹ Hirotaka Nagao¹

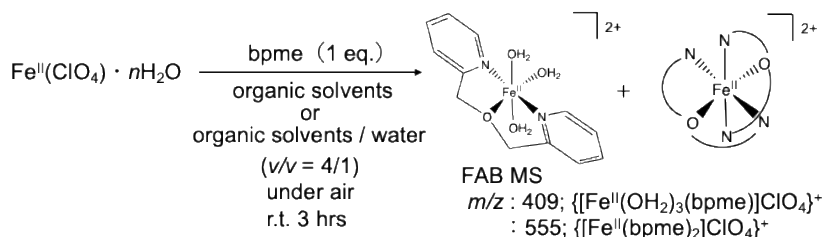
We have been investigating syntheses of iron complexes bearing oxidatively resistant bis(2-pyridylmethyl)ether (bpme) tridentate ligand to develop iron complexes that are active toward oxidation reactions.¹⁾ In this work, the reactions of $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{ClO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TfO})_3$ with bpme were investigated in organic and organic solvent-water mixed solvent at room temperature to synthesize bpme-containing new complexes. The reaction products of $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{ClO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ in any solvent are considered to be mixtures of $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{OH}_2)_3(\text{bpme})]^{2+}$ and $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bpme})_2]^{2+}$ (Scheme) by cyclic voltammetry (CV) and mass spectrometry. Since uncoordinated protonated bpme was observed as the main product of the reactions of $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TfO})_3$ from CV and X-ray structural analysis, more detailed investigations on the reaction conditions are necessary.

Keywords : Tridentate ligand; Electrochemistry; Spectrochemistry

高活性な酸化反応場となる遷移金属錯体の創製を目指して、ビス(2-ピリジルメチル)エーテル (bpme) を支持配位子とする鉄錯体の合成を行い、構造や物性、および反応性について検討してきた¹⁾。本研究では $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{ClO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ および $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TfO})_3$ と物質で等量の bpme との反応を、有機溶媒および水との混合溶媒中で室温において行うことで鉄錯体の合成を目的とした。

$\text{Fe}^{\text{II}}(\text{ClO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ と bpme のアセトン、メタノールあるいはアセトニトリル反応溶液を減圧濃縮することで黄土色粉末を回収した (スキーム)。反応生成物の電気化学測定および質量分析から、いずれの反応においても $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{OH}_2)_3(\text{bpme})]^{2+}$ および $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bpme})_2]^{2+}$ の混合物が生成したと考えられる。

$\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TfO})_3$ と bpme のアセトン、メタノールあるいはエタノール反応溶液を減圧濃縮し、 NH_4PF_6 を加えることで黄土色粉末を回収した。反応生成物の電気化学測定および X 線単結晶構造解析から、いずれの反応においても未配位でプロトン化した (Hbpme)(PF_6) が主生成物であるとわかったため、より詳細に反応条件を検討する必要がある。



スキーム $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{ClO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ と bpme の反応

(1) T. Misawa-Suzuki, H. Nagao, *et al.*, *Polyhedron*, **2022**, 218, 115735.

CO₂ の多電子還元を志向した機能性部位を有する金属錯体の合成

(東京科学大理¹⁾) ○楊 和宗¹・小杉 健斗¹・近藤 美欧¹

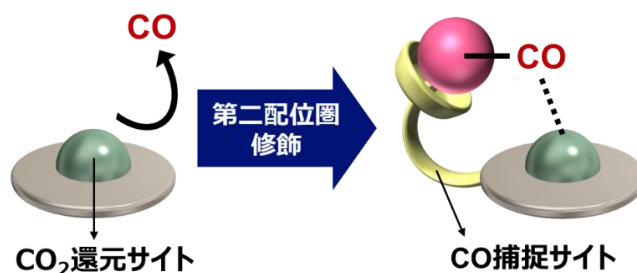
Synthesis of a metal complex with functional moieties for multi-electron reduction of CO₂
(¹*School of Science, Institute of Science Tokyo*) ○Kazumune Yo,¹ Kento Kosugi,¹ Mio Kondo¹

The development of CO₂ reduction technologies to convert CO₂ into valuable substances is crucial for addressing energy and environmental challenges. Producing multi-electron reduction products, such as methane, is particularly attractive because they have high energy density and value. However, molecular catalysts for such reactions are extremely limited. Multi-electron reduction products from CO₂ generates via the reduction of a two-electron reduction intermediate, CO. However, CO tends to easily dissociate from the catalytic active center of the intermediate, preventing further reduction. In this study, we designed a heteronuclear metal complex to achieve multi-electron reduction of CO₂. By modifying the secondary coordination sphere of the CO₂ reduction site, we introduced a CO capture site to retain the CO intermediate near the catalytic active center.

Keywords : CO₂ Reduction; Catalyst; Second Coordination Sphere

温室効果ガスである二酸化炭素 (CO₂) を有用物質に変換する CO₂ 還元技術の開発は昨今のエネルギー・環境問題の解決に向けて極めて重要である。その中でもメタンに代表される CO₂ 多電子還元体の生成は高エネルギー密度・高付加価値化合物を得られることから、魅力的な CO₂ 還元反応として関心を集めている。しかし、このような多電子還元反応を促進する分子性触媒の例は極めて限定的である¹⁾。

CO₂ から多電子還元体を生成するにあたって、二電子還元体である CO 中間体を経由する必要がある。ただし、一般的に CO は触媒活性中心から容易に解離するため、多電子還元体に至らない。そこで CO₂ を多電子還元するためには CO 中間体を触媒活性中心近傍に留めておく必要があると考えた。本研究では分子性触媒による CO₂ 多電子還元を実現するために、CO₂ 還元サイトの第二配位圏修飾を行うことで、CO 中間体を触媒活性中心近傍に留めておくための CO 捕捉サイト²⁾を導入した異核型金属錯体を設計した。当日は錯体合成に関する詳細を報告する。



1) H. Rao, L. C. Schmidt, J. Bonin, M. Robert, *Nature* **2017**, 548, 74. 2) Y. Yamauchi, Y. Hoshimoto, T. Kawakita, T. Kinoshita, Y. Uetake, H. Sakurai, S. Ogoshi, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, 144, 8818.

ジヒドロキシビピリジン配位子を用いた多核鉄オキソ錯体の合成とその構造

(奈良女大理) ○酒井 彩乃・阪本 愛菜・佐々木 捷悟・浦 康之

Synthesis of Multinuclear Iron-oxo Complexes Using Dihydroxybipyridine Ligands and Their Structures (*Faculty of Science, Nara Women's University*) ○Ayano Sakai, Aina Sakamoto, Shogo Sasaki, Yasuyuki Ura

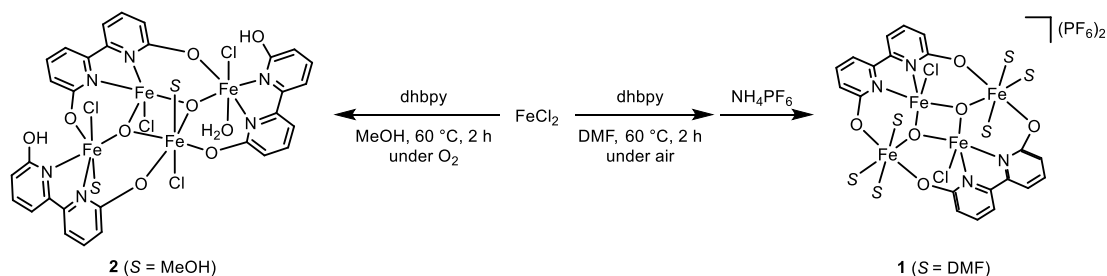
Multinuclear iron-oxo complexes are of interest for their characteristic reactivity and catalytic activity based on multi-electron redox.^{1,2} Our laboratory has previously synthesized a novel tetranuclear iron-oxo complex **1** containing two bipyridonate ligands by the reaction of iron(II) chloride with 6,6'-dihydroxy-2,2'-bipyridine (dhbpy) in DMF.³ In this study, we found that a novel multinuclear iron-oxo complex was formed by changing the solvent used in the synthesis of the complex.

The reaction of iron(II) chloride with dhbpy in methanol under an oxygen atmosphere at 60 °C for 2 h was followed by crystallization, yielding dark brown crystals. X-ray crystallography revealed the formation of a neutral tetranuclear iron-oxo complex **2** with three bipyridonate ligands, two μ_3 -oxo ligands, four chloride ligands, and three solvent molecules. The iron-oxo structure of **2** (Fe_4O_2) was similar to that of **1**.

Keywords : iron complex, multinuclear complex, bipyridonate ligand, oxo ligand

多核鉄オキソ錯体は多電子の酸化還元に基づく特徴的な反応性や触媒活性の発現に興味を持たれている^{1,2)}。当研究室では以前に、DMF 溶媒中での塩化鉄(II)と 6,6'-ジヒドロキシ-2,2'-ビピリジン(dhbpy)との反応によって、ビピリドナート配位子を 2 個含む新規四核鉄オキソ錯体 **1** を合成している³⁾。本研究では、錯体合成の際の溶媒を変えることによって新たな多核鉄オキソ錯体が生成することを見出した。

酸素下、メタノール溶媒中、塩化鉄(II)と dhbpy を 60 °C で 2 時間反応させた後に貧溶媒を加えて結晶化を行ったところ、濃褐色結晶が得られた。X 線結晶構造解析の結果、3 個のビピリドナート配位子、2 個の μ_3 -オキソ配位子、4 個のクロリド配位子、および 3 個の溶媒分子をもつ中性の四核鉄オキソ錯体 **2** が生成したことが明らかとなった。錯体 **2** の鉄オキソ構造 (Fe_4O_2) は **1** の構造と類似していた。



1) Masaoka, S. *et al. Nature* **2016**, 530, 465.

2) Boskovic, C. *et al. Inorg. Chem.* **2009**, 48, 7765.

3) 酒井彩乃, 阪本愛菜, 梶原孝志, 佐々木捷悟, 浦康之, 錯体化学会第 74 回討論会, **2024**, 1PA-59.

ジヒドロキシベンゼン配位子を有する亜鉛およびカドミウム錯体の合成と性質

(茨城高専¹・茨城大院工²・兵庫県立大院理³・神奈川大院工⁴) ○鈴木真央¹・藤田正勝¹・大浦恒星¹・中野悠作¹・西連地雅樹¹・小松崎秀人¹・佐藤 稔¹・大原朋海²・吾郷友宏³・引地史郎⁴

Synthesis and Properties of Zinc and Cadmium Complexes with Dihydroxybenzene Ligands
(¹National Institute of Technology (KOSEN), Ibaraki College, ²Graduate School of Science and Engineering, Ibaraki University, ³University of Hyogo, Department of Material Science, Graduate School of Science, ⁴Graduate School Engineering, Kanagawa University) ○Mao Suzuki,¹ Masakatsu Fujita,¹ Kosei Ohura,¹ Yusaku Nakano,¹ Masaki Sairenji,¹ Hidehito Komatsuzaki,¹ Minoru Satoh,¹ Tomomi Oohara,² Tomohiro Agou,³ Shiro Hikichi⁴

We have synthesized a variety of metal complexes with hydrotris(3,5-diisopropyl-1-pyrazolyl)borate ligand. In this presentation, we report on the synthesis, structure, and spectroscopic properties of zinc(II) and cadmium(II) complexes with dihydroxybenzene ligands. Each target complex was synthesized by the reaction of a mononuclear zinc(II) hydroxide complex or a dinuclear cadmium(II,II) bis(μ -hydroxide) complex with 3,5-di-*tert*-butylcatechol. Both complexes obtained were blue in color, and the electronic spectra also showed absorption that could be attributed to the semiquinonato ligand. X-ray crystallography revealed that both complexes are mononuclear semiquinonato complexes, since the C-C bond lengths in the catecholato ring are characteristic of semiquinonato complexes. These results suggest that the catecholato ligand in the monoanionic state was first formed, followed by one-electron oxidation by oxygen to form the semiquinonato complex.

Keywords : Zinc complex; Cadmium complex; hydrotris(pyrazolyl)borate

我々は、ヒドロトリス(3,5-ジイソプロピル-1-ピラゾリル)ボレート配位子を有する種々金属錯体の合成を行ってきた^{1,2)}。本発表では、ジヒドロキシベンゼン配位子を結合させた亜鉛(II)およびカドミウム(II)錯体を合成したので、その合成法と構造、そして分光学的性質について報告する。各標的錯体は、単核亜鉛(II)ヒドロキシド錯体もしくは二核カドミウム(II,II)ビス(μ -ヒドロキシド)錯体に3,5-ジ-*tert*-ブチルカテコールを反応させることで合成することができた。得られた錯体はどちらも青色を呈し、電子スペクトルからセミキノナト配位子由来と考えられる吸収も確認された。X線結晶構造解析により、両錯体ともカテコラト環内のC-C結合長がセミキノナト錯体に特徴的な四長二短となっていることから、単核セミキノナト錯体であることが判明した。以上のことから、どちらの反応においても、まずモノアニオン状態のカテコラト配位子が結合した錯体が生成し、その後、酸素による1電子酸化を受けてセミキノナト錯体が生成したと考えられる。本発表では、ヒドロキノナト配位子を有する亜鉛錯体の合成と性質についても報告する。

1)N. Kitajima, S. Hikichi, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5496. 2) S. Agake, H. Komatsuzaki, M. Satoh, T. Agou, Y. Tanaka, M. Akita, J. Nakazawa, S. Hikichi, *Inorg. Chim. Acta*, **2019**, *484*, 424.

多点 Ar-Ar^F 相互作用を用いた鉄ポルフィリン超分子フレームワークの合成と性質

(阪大院工¹・東京科学大院理²) ○内田 夏鈴¹・米田 暁¹・神戸 徹也¹・近藤 美欧²・正岡 重行¹ Synthesis and Properties of Iron-Porphyrin Supramolecular Frameworks Constructed by Multipoint Ar-Ar^F Interactions(¹Graduate School of Engineering, Osaka Univ.; ²School of Science, Institute of Science Tokyo) Karin UCHIDA¹, Akira YONEDA¹, Tetsuya KAMBE¹, Mio KONDO,² Shigeyuki MASAOKA¹

Molecular catalysts can tune their properties via ligands, while solid catalysts possess high durability. Therefore, heterogeneous molecular catalysts with these advantages are attractive. MOFs are an example but struggle to introduce active sites due to saturation with coordination bonds. We previously showed that addition of intermolecular interaction sites to metal complexes forms porous structures while retaining active sites, achieving high catalytic activity. In this study, we synthesize and characterize iron porphyrin supramolecular frameworks by introducing interaction sites at the meso-position of porphyrins.

Keywords : Supramolecular complex; self-assembly; porphyrin

分子触媒は特性調整が容易で、固体触媒は耐久性が高いことから、両者の特性を併せ持つ不均一系分子触媒が注目されている。この代表例の MOF は配位結合で飽和しており触媒活性サイトの導入が難しい。そのため、構造内に置換活性サイトを持つ多孔性材料の構築は、多様な機能発現が可能な点で重要である。当研究室では、これまでに高い対称性と置換活性サイトを有する鉄ポルフィリン錯体のメソ位に分子間相互作用可能な官能基を導入することで置換活性サイトを失うことなく超分子フレームワークを形成し（図 1）、高い触媒活性を示すことを見出している¹⁾。本研究では、ポルフィリンのメソ位にアレーン-パーフルオロアレーン (Ar-Ar^F) 部²⁾を導入、新規鉄ポルフィリン錯体を合成し、その触媒応用を検討している。フッ素置換基により、高い電気陰性度と強い電子求引性がオーバーポテンシャルを低下させ、触媒性能の向上が期待できる³⁾。当日はこれらフレームワーク触媒の設計や合成を中心に発表する予定である。

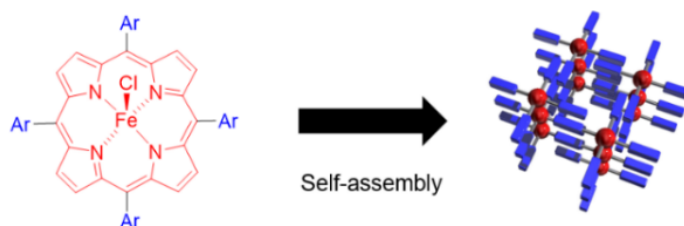


図 1. 超分子骨格触媒の構築戦略

1) K. Kosugi, C. Akatsuka, H. Iwami, M. Kondo, S. Masaoka. J. Am. Chem. Soc. **2023**, *145*, 10451.

2) T. Itoh, M. Kondo, H. Sakamoto, K. Wakabayashi, M. Kanaïke, K. Itami, S. Masaoka. Dalton Trans., **2015**, *44*, 15334. 3) C. Costentin, G. Passard, M. Robert, J-M Savéant, PNAS., **2014**, *111*, 14990.

ランタノイド元素を用いた多核金属錯体の開発

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

Development of Multinuclear Metal Complexes with Lanthanide Elements (¹*Graduate School of Engineering, Osaka Univ.*; ²*Graduate School of Science, Institute of Science Tokyo*) ○Yuya Ueda¹・Akira Hasegawa¹・Yutaka Saga¹・Tetsuya Kambe¹・Mio Kondo²・Shigeyuki Masaoka¹

Lanthanide elements, which are classified as f-block elements, are used in various fields such as phosphors and strong magnets. We have synthesized metal pentanuclear complexes and found various catalytic functions by changing the type of metal ions. However, the introduction of lanthanide elements into the framework of pentanuclear complexes has not been explored yet. In this study, we attempted to synthesize a europium complex by reacting the ligand 3,5-Bis(2-pyridyl)pyrazole (Hbpp) with europium ion at 80 °C in ethanol, referring to the synthesis of iron pentanuclear complexes. The reaction suggested the formation of a dinuclear europium complex.

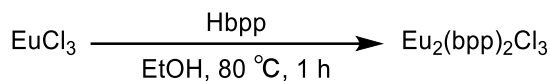
In this presentation, we will discuss the synthesis and characterization of the generated europium complexes.

Keywords : *Europium; Pentanuclear Complex; Multinuclear Metal Complex; Lanthanide Complex*

f ブロック元素に分類されるランタノイド元素は、蛍光体や強力磁石など様々な分野で利用されている。我々はこれまでに金属五核錯体の合成を行っており、金属イオンの種類を変えることによって様々な触媒機能の発現を見出してきた^{1,2}。しかし、五核錯体骨格へのランタノイド元素の導入については未開拓である。

今回、先行研究である鉄五核錯体の合成¹に利用している架橋配位子 3,5-Bis(2-pyridyl)pyrazole (Hbpp)とユウロピウムイオンとをエタノール中 80 °Cで反応させ、ユウロピウム錯体の合成を試みた。その結果、ユウロピウム二核錯体 Eu₂(bpp)₂Cl₃の生成が示唆された。(Scheme. 1)

当日は生成されたユウロピウム錯体についての合成、および物性評価について発表する。



Scheme. 1 Eu₂(bpp)₂Cl₃の合成スキーム

- 1) M. Okamura *et al.*, *Nature*, **2016**, 530, 465.
- 2) T. Akai *et al.*, *Chem. Commun.*, **2022**, 58, 3755-3758

環周辺にオキシエチレン鎖を 4 および 8 個導入した両親媒性フタロシアニンの合成と性質

(島根大院自然科学¹・富山大教養教育院²・岡山理大フロンティア理工学研³・関学大生命環境⁴) ○尾崎 真衣¹・杉森 保²・赤司 治夫³・御厨 正博⁴・半田 真¹

Syntheses and properties of amphiphilic phthalocyanines peripherally and non-peripherally introduced with four or eight oxyethylene chains

(¹Shimane Univ., ²Univ. of Toyama, ³Okayama Univ. of Sci., ⁴Kwansei Gakuin Univ.) ○Mai Ozaki¹, Tamotsu Sugimori², Haruo Akashi³, Masahiro Mikuriya⁴, Makoto Handa¹

Metallophthalocyanines (MPcs) have a strong absorption band (called as Q-band) in the near infrared region (650–800 nm), and hence attract much attention as a photosensitizer for photodynamic therapy (PDT). Although MPcs with tri(oxyethylene) chains at α or β positions are known to be amphiphilic,^{1,2)} there is no study on properties of the amphiphilic Pc complexes, focusing on the introduced α or β position of the Pc ring. We here present syntheses and properties of amphiphilic MPcs with four and eight oxyethylene chains around the Pc ring.

Zinc(II), nickel(II), and palladium(II) complexes of amphiphilic phthalocyanines (Pcs) with four or eight oxyethylene chains ((OCH₂CH₂)_nOCH₃; $n = 1-3$) (Fig. 1) were synthesized and characterized by elemental analyses and ¹H NMR spectra. All the Pc complexes synthesized in this study showed the Q bands in the wavelength region of 680–750 nm. It was found that the Pc complexes substituted at the β positions have the Q bands at rather shorter wavelength (~680 nm), higher solubilities in water, and stronger aggregating nature compared with the α -substituted MPcs.

Keywords : Phthalocyanine; Amphiphilic properties; Substitution effects; Aggregation

フタロシアニン錯体 (MPcs) は、近赤外領域 (650–800 nm) に強い吸収帯 (Q バンド) を有することから、光線力学的治療 (PDT) の光増感剤として注目されている。トリ(オキシエチレン)鎖を α または β 位に導入した MPcs は両親媒性であることが知られているが^{1,2)}、オキシエチレン鎖を導入した Pc 環の導入位置に着目した両親媒性 Pc 錯体の性質に関する研究例はない。今回、Pc 環の周囲に 4 個または 8 個のオキシエチレン鎖を導入した両親媒性 MPc の合成と性質について報告する。

4 個または 8 個のオキシエチレン鎖 ((OCH₂CH₂)_nOCH₃; $n = 1-3$) を導入した両親媒性フタロシアニン (Pcs) の亜鉛(II)、ニッケル(II)およびパラジウム(II)錯体 (Fig. 1) を、文献^{1,2)}の方法に従い合成し、元素分析と ¹H NMR スペクトルによって同定を行った。本研究で合成した Pc 錯体はすべて 680–750 nm に Q バンドを示した。また、 β 位にオキシエチレン鎖を導入した MPc は、 α 位に置換した場合と比べ、より短い波長 (~680 nm) に Q バンドを示し、さらに、水への溶解性が高いが、凝集性がより強いことが分かった。

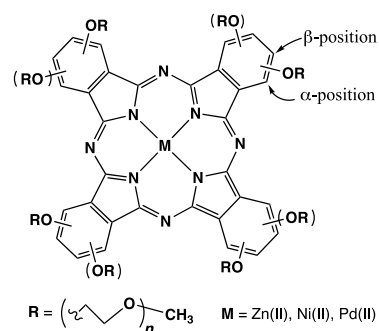


Fig. 1. Structure of MPc with oxyethylene chains

1) N. Kobayashi *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1999**, 72, 1263.

2) M. Handa *et al.*, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **2023**, 27, 314.

メソ位に硫黄配位部位を導入したポルフィリン鉄錯体の合成

(神奈川大院理¹⁾ ○二木 涼太¹・力石 紀子¹・廣津 昌和¹

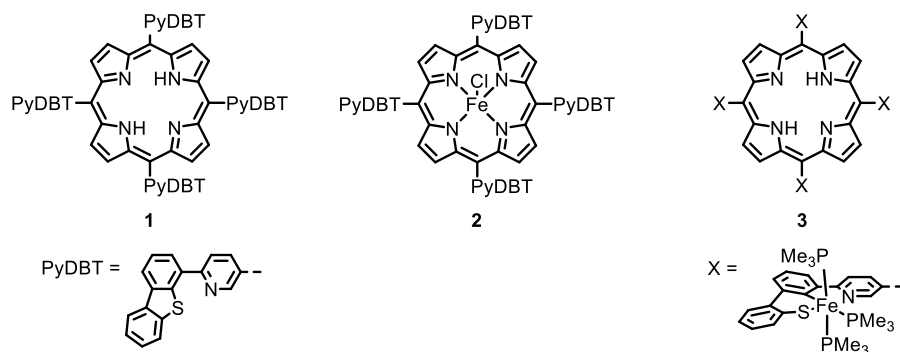
Synthesis of Iron Porphyrin Complexes Containing Sulfur Coordination Sites at the meso Positions (¹Kanagawa Univ.) ○Ryota Futaki,¹ Noriko Chikaraishi,¹ Masakazu Hirotsu¹

In order to introduce the electron transfer moiety into porphyrin complexes, a porphyrin containing 6-(dibenzo[*b,d*]thiophen-4-yl)pyridin-3-yl groups at the meso positions was synthesized. The meso-substituted porphyrin reacted with iron(II) chloride to form the iron porphyrin complex, which was characterized by UV-vis spectroscopy and magnetic susceptibility measurements. On the other hand, the reaction of the meso-substituted porphyrin with [Fe(PMe₃)₄] suggested that the thiolate iron moieties are formed at the meso positions.

Keywords : Porphyrin derivative; Iron complex; Pyridyl group; Dibenzothiophene; Thiolate complex

環境問題や資源問題を解決する取り組みの一つとして、二酸化炭素を還元し、再資源化する技術の開発が進められている。この反応は、多電子であるほど平衡電位が正側にシフトし、効率的に還元反応を行うことができる。また、還元生成物は工業的原料や燃料として利用できるため、多電子の反応を制御する触媒の開発が行われている。近年、二酸化炭素を効率的に多電子還元する鉄ポルフィリン錯体が報告されている¹⁾。この錯体は、ポルフィリンのメソ位に電子伝達部位を持たせることで、効率的に二酸化炭素を還元することができる。そこで、本研究では、鉄ポルフィリン錯体に電子伝達部位として、N,C,S-三座配位子を持つ鉄錯体を導入することを試みた。

ジベンゾチエニル基を有するピリジン部位をメソ位に導入したポルフィリン **1** を合成した。**1** と塩化鉄(II)の反応では、UV-vis 及び磁化率測定より鉄ポルフィリン錯体 **2** の生成を確認した。一方、**1** と [Fe(PMe₃)₄] の反応により生成する錯体 **3** では、メソ位の置換基において、トリメチルホスフィン配位子を3つ含むチオラート鉄錯体の形成が NMR スペクトルより示唆された。



- 1) K. Kosugi, C. Akatsuka, H. Iwami, M. Kondo, S. Masaoka, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 10451–10457.

ビスイミノピロール部位を有する大環状配位子と種々のルテニウム源の反応によるルテニウム錯体の合成

(上智大理工¹・阪大院理²) ○安江 華鈴¹・三澤 智世¹・船橋 靖博²・長尾 宏隆¹
 Syntheses of Ruthenium Complexes by Reactions of Ruthenium Sources and a Macrocyclic Ligand Consisting of Two Bis(imino)pyrrole Units (¹*Fac. of Sci. and Tech., Sophia Univ.*,
²*Osaka Univ.*) ○Karin Yasue,¹ Tomoyo Misawa,¹ Yasuhiro Funahashi,² Hirotaka Nagao¹

A macrocyclic ligand consisting of bis(imino)pyrrole units, that function as multiple *N*-donor sites, coordinates to metal centers to afford multi-nuclear complexes. Studies on properties of multi-nuclear complexes will provide insights into the interactions between two metal centers coordinated to adjacent imino(pyrrole) units. We have been studying syntheses of ruthenium complexes using Ru^{III}Cl₃·*n*H₂O, the Ru-Blue solution, [RuCl₂(dmsO)₄], and K₂[RuCl₅(NO)] as starting materials under various reaction conditions. Characterization and further reactions were challenging due to their low solubility. In this work, we investigated syntheses of ruthenium complexes using dichloro(*p*-cymene)ruthenium(II) dimer as a starting material, affording an other product, which showed different redox waves and UV-vis absorption bands from the starting complex. We will also report synthetic reactions and characterization of products by spectroscopic and electrochemical methods.

Keywords : macrocyclic ligand, dinuclear complex, bis(imino)pyrrole, ruthenium

ビスイミノピロール部位を有する大環状配位子は、環内に複数の窒素ドナーにより囲まれた大きな配位空間を有している。近接するイミノピロール部位で2つの金属間距離が制限された二核錯体が形成され、金属間相互作用に関する知見が得られることが期待される。これまでに三塩化ルテニウム、ルテニウムブルー溶液、[RuCl₂(dmsO)₄]、K₂[RuCl₅(NO)]をルテニウム源として、様々な条件での大環状配位子との反応により合成を検討してきた。生成物の溶解性が低く、同定および物性評価が困難であったため、共存配位子の組み合わせなどを検討してきた。

本研究では、新たなルテニウム源としてジクロロ(*p*-シメン)ルテニウム二量体を用いたルテニウム錯体の合成について検討を行った。等量のジクロロ(*p*-シメン)ルテニウム二量体と大環状配位子をジクロロメタン中で室温攪拌することにより黄土色の生成物が得られた。黄土色生成物のジクロロメタン中の電気化学および分光化学測定では、原料とは酸化還元電位や極大吸収波長が異なることがわかった(図)。IR吸収スペクトルでは大環状配位子のイミン部位に帰属される吸収帯が1653 cm⁻¹に観測され、ルテニウム錯体が生成していることを支持した。ジクロロ(*p*-シメン)ルテニウム二量体との反応において溶媒、共存化学種や反応条件を検討し、生成物の物性評価について報告する。

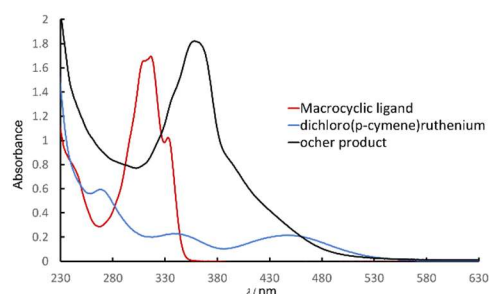


図 生成物および原料の UV-vis 吸収スペクトル

アニオン性二核金ヒドリド錯体の合成とその構造

(阪府大理¹・阪公大院理²) ○上林 拓斗¹・亀尾 肇^{1,2}・松坂 裕之^{1,2}

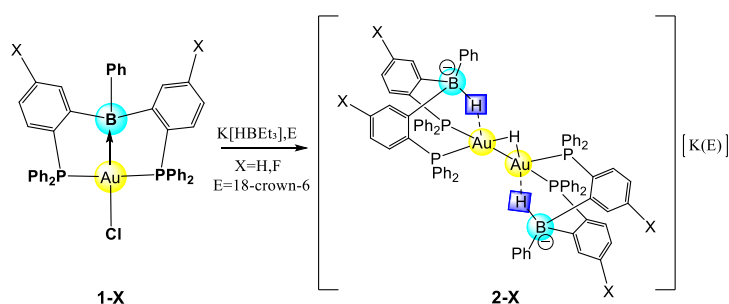
Synthesis and Structure of Anionic Dinuclear Gold Hydrido Complexes

(¹ Department of chemistry, School of Science, Osaka Prefecture University, ²Department of chemistry, Graduate School of Science, Osaka Metropolitan University) ○ Takuto Kambayashi,¹ Hajime Kameo,^{1,2} Hiroyuki Matsuzaka^{1,2}

Examples of dinuclear gold hydrido complexes are very limited, and these complexes are neutral or cationic complexes; no anionic complexes have been reported so far. In this contribution, we report the synthesis and structural characterization of an anionic dinuclear gold hydrido complex (Scheme 1). After synthesizing the gold chlorido complex **1-X** (X = H, F) bearing a Z-type borane ligand, complex **1-X** was reacted with K[HBEt₃] in the presence of 18-crown-6-ether. The resulting anionic dinuclear gold complex **2-X** (X = H, F) with three hydrides was obtained via the cleavage of Au-Cl and Au-B bonds and the formation of Au-H, B-H and Au-Au bonds. Complex **2-X** was characterized by NMR spectroscopy and its molecular structure was confirmed by X-ray crystallography (Figure 1).

Keywords : Au, Anionic complexes, hydride

二核金ヒドリド錯体の報告例は非常に限られており、それらの錯体は中性もしくはカチオン性錯体であり、アニオン錯体はこれまでに報告されていない。本研究では、アニオン性二核金ヒドリド錯体の合成とその構造解析について報告する (Scheme 1)。Z 型ボラン配位子を有する金クロリド錯体 **1-X** (X = H, F) を合成した後、錯体 **1-X** を K[HBEt₃] と 18-crown-6-ether 存在下で反応させた。その結果、Au-Cl と Au-B 結合の切断、Au-H、B-H および Au-Au 結合の形成により、3つのヒドリドを有するアニオン性二核金錯体 **2-X** (X = H, F) が得られた。錯体 **2-X** は NMR により同定し、X 線結晶構造解析によりその分子構造を確認した (Figure 1)。



Scheme 1. Synthesis of anionic dinuclear gold hydrido complexes **2-X**

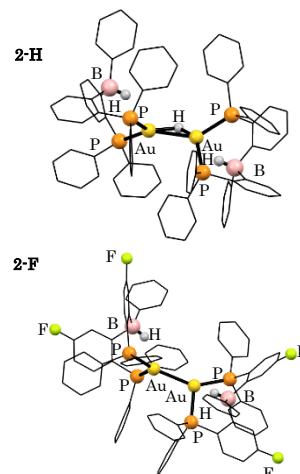


Figure 1. Structures of **2-X**

1,4,7,10-テトラアザシクロドデカン骨格を有するキラルな新規ツリウム錯体の合成と構造および発光特性

(近畿大理工¹⁾) ○廣瀬 満希¹・原田 和海¹・中井 英隆¹

Synthesis, Structure and Luminescence Properties of a Chiral Thulium Complex with a 1,4,7,10-Tetraazacyclododecane Skeleton (¹*Faculty of Science and Engineering, Kindai University*) ○ Mitsuki Hirose,¹ Kazuhiro Harada,¹ Hidetaka Nakai¹

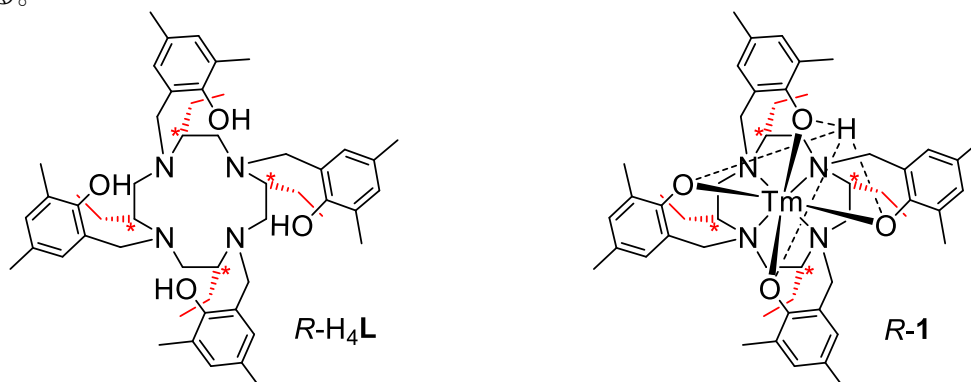
Chiral lanthanide(III) complexes are very attractive compounds for the development of circularly polarized luminescent materials and asymmetric catalysis. We have recently developed tetrakisaryloxy ligands with "chiral" 1,4,7,10-tetraazacyclododecane (cyclen = C₈H₁₆N₄) skeletons, {(MeMeArO)₄R/S-Et-cyclen}⁴⁻ (R/S-L, MeMeArO = CH₂C₈H₈O, R/S-Et-cyclen = (C₂H₅)₄C₈H₁₂N₄), and have successfully synthesized chiral green, red, and yellow-emitting terbium(III), samarium(III), and dysprosium(III) complexes, respectively.^{1,2}

In this presentation, we report the synthesis, structure, and luminescence properties of "chiral" blue-emitting thulium(III) complexes using the originally developed ligands, [H{(MeMeArO)₄R/S-Et-cyclen}Tm^{III}] (R/S-1).

Keywords : Thulium Complex; Luminescence

キラルな3価のランタニド錯体は、円偏光発光材料や不斉触媒の開発において非常に魅力的な化合物である。我々は、最近、「キラル」な1,4,7,10-テトラアザシクロドデカン(cyclen = C₈H₁₆N₄)骨格を有するテトラキスアリーロキシド配位子{(MeMeArO)₄R/S-Et-cyclen}⁴⁻ (R/S-L, MeMeArO = CH₂C₈H₈O, R/S-Et-cyclen = (C₂H₅)₄C₈H₁₂N₄)を開発し、それぞれ緑色・赤色・黄色に発光するキラリティーを有するテルビウム(III)・サマリウム(III)・ジスプロシウム(III)錯体の合成に成功している^{1,2)}。

本発表では、独自に開発した配位子を用いた「キラル」な青色に発光するツリウム(III)錯体[H{(MeMeArO)₄R/S-Et-cyclen}Tm^{III}] (R/S-1)の合成と構造および発光特性を報告する。



1) H. Nakai et al., *Dalton Trans.* **2017**, 46, 9126. 2) K. Harada, H. Matsui, H. Nakai, *the 104th Annual meeting of CSJ* **2024**, F1231-4am-08.

酸素分子を用いた銅(II)-フェノキシド錯体の酸化反応にみられる側鎖インドール基の分子内相互作用による安定化

(茨城大学理学部) ○三輪 百々花・金城星彦・島崎 優一

Stabilization of the intermediate in the course of the O₂ oxidation of Cu(II)-phenoxide complexes by intramolecular interaction of an indole group (*College of Science, Ibaraki University*)

○Momoka Miwa, Hoshihiko Kaneshiro, Yuichi Shimazaki

The indole group is a side chain residue in one of amino acids, tryptophan, and it is known to stabilize Cu(I) ion and unstable phenoxyl radical in biological system. We have focused on such stabilizations by the indole group. In this study, the behaviors of the indole group have been investigated in the course of conversion from Cu(II)-phenoxide to Cu(II)-phenoxyl radical complex in the presence of oxygen molecules with a tridentate ligand having a pendent indole group.

The CH₂Cl₂ solution of the isolated Cu(II)-phenoxide complex **1** having the indole group connected by ethylene moiety under nitrogen atmosphere showed the characteristic spectral features of Cu(I)-phenoxyl radical species. This species could be oxidized to Cu(II)-phenoxyl radical complex **2** by reaction with oxygen molecules. On the other hand, such conversions could not be observed Cu(II)-phenoxide complex **3** having the indole group connected by methylene moiety.

Keywords : Copper complex; Indole group; Non-covalent interaction; Phenoxyl radical; oxidation

アミノ酸の一種であるトリプトファン側鎖基のインドール基は、生体内において銅(I)イオンや不安定なフェノキシルラジカルの安定化に寄与していることが知られている。このようなインドール基による安定化に着目し、本研究では酸素分子による銅(II)-フェノキシド錯体から銅(II)フェノキシルラジカル錯体への変換反応におけるインドール基の挙動について検討した。配位子とエチレン鎖でつながっているインドール基を有する銅(II)-フェノキシド錯体 **1** は窒素雰囲気下、CH₂Cl₂ 溶液中で、これまでに報告されている銅(I)-フェノキシルラジカル錯体と同様のスペクトルを示したことから、溶液中で銅(I)-フェノキシルラジカル種に変換されていると帰属した。この銅(I)-フェノキシルラジカル種の溶液に酸素分子を加えると銅(II)-フェノキシルラジカル錯体 **2** が生成した。一方、メチレン鎖で繋がれたインドール基を有する銅(II)錯体 **3** では窒素雰囲気下、CH₂Cl₂ 溶液中で銅(I)-フェノキシルラジカル種の生成は観測されず、酸素分子との反応も見られなかった。これらのことから、酸素分子による銅(II)-フェノキシルラジカル錯体への変換は、インドール基をつながっている炭素鎖の違いによって挙動が異なることを見出した。

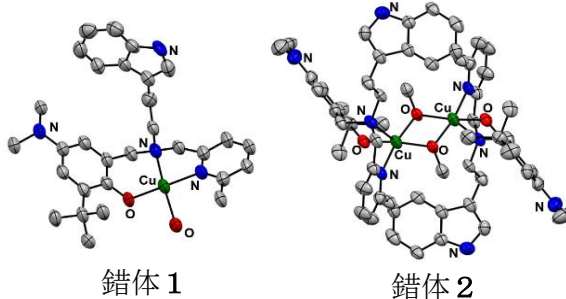


図: 錯体 **1** と錯体 **2** の結晶構造

トロポンを架橋配位子に持つ Pd 三核サンドイッチ錯体の二量化構造

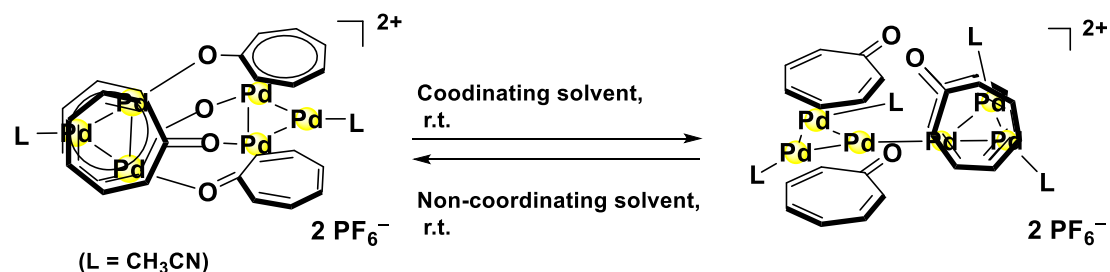
(東京科学大物質理工) ○出牛 慎太郎・田口 芽里佳・重田 翼・村橋 哲郎

Structure of the Dimer of a Tropone Tripalladium Sandwich Complex (*School of Materials and Chemical Technology, Institute of Science Tokyo*) ○Shintaro Jushi, Merika Taguchi, Tsubasa Omoda, Tetsuro Murahashi

We previously reported the Pd₃ sandwich complexes bearing seven-membered unsaturated carbocycles as bridging ligands. Upon one-electron reduction, these complexes were dimerized through formation of a Pd–Pd bond between the Pd₃ units. In the case of the Pd₃ sandwich complex bearing tropone, a seven-membered cyclic trienone, one-electron reduction afforded the dimer complex whose structure was changed dependent on solvents. Here, we studied the bonding modes of the two dimer complexes of the tropone tripalladium complex.

Keywords : Coordination chemistry; Palladium; Sandwich complex; Tropone

当研究室では、これまでに七員環不飽和炭化水素を架橋配位子に持つ Pd 三核サンドイッチ錯体が、1 電子還元に伴って、Pd₃ ユニット間に Pd–Pd 結合を持つダイマー錯体を形成することを明らかにしてきた¹⁾。七員環トリエノンであるトロポンを架橋配位子に用いた場合は、1 電子還元によって得られたダイマー錯体が配位性溶媒中と非配位性溶媒中で異なる構造を示すことを報告している²⁾。今回は、この二種類のダイマー錯体の結合性の違いについて調べた。



1) T. Murahashi, Y. Hashimoto, K. Chiyoda, M. Fujimoto, T. Uemura, R. Inoue, S. Ogoshi, H. Kurosawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8586.

2) 田口 芽里佳, 工藤 瑛士, 米田 壮汰, 青野 瑞生, 村橋 哲郎, 日本化学会第 102 春季年会 (2022)

反応場を有する NHC 配位子を用いたパラジウム錯体の合成と反応

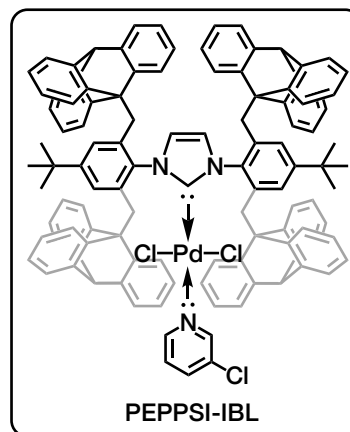
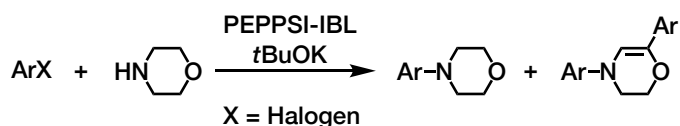
(立教大理) ○白橋 侑哉・箕浦 真生

Synthesis and Reaction of a Palladium Complex with an NHC Ligand Having a Reaction Cavity (College of Science, Rikkyo University) ○Yuya Shirahashi, Mao Minoura

N-Heterocyclic carbenes (NHCs) are widely used as ligands to transition metals. We have designed and synthesized an NHC ligand (IBL) having bulky aryl-triptycene substituents on the nitrogen atoms and maintaining a space around the central carbon. In this study, the corresponding PEPPSI catalysts were synthesized with the expectation that IBL would contribute to the better catalytic cycle. The reactivity of the PEPPSI-IBL catalysts was evaluated using the Buchwald-Hartwig amination, which demonstrated improved reactivity attributed to the bulkiness of the substituents on the nitrogen atom of the NHC ligands.

Keywords : *N*-Heterocyclic Carbene; Triptycene; PEPPSI Catalyst; Reaction Cavity

N-ヘテロ環状カルベン(NHC)は遷移金属への配位子として広く用いられており、種々の置換基を有する NHC 配位子の合成も検討されてきた。我々はこれまでに、トリプチセンを導入したかさ高い芳香族置換基を窒素上に有し、中心炭素周りに空間を維持した NHC 配位子 (IBL) を設計および合成してきた。本研究では、IBL が触媒サイクル中での回転頻度および安定性の向上に寄与すると期待し、対応する PEPPSI 触媒(PEPPSI-IBL)を合成した。既報の PEPPSI 触媒による Buchwald-Hartwig アミノ化反応では、窒素上の置換基のかさ高さによって反応性の改善が報告されており^{1,2)}、PEPPSI-IBL を用いてその活性の評価を行った。



- 1) A. Chartoire, X. Frogneux, A. Boreux, A. M. Z. Slawin, S. P. Nolan, *Organometallics*, **2012**, *31*, 6947-6951.
- 2) G. R. P. Vasu, K. R. M. Venkata, R. R. Kakarla, K. V. S. Ranganath, T. M. Aminabhavi, *Environmental Research*, **2023**, *225*, 115515.

チミン含有単核金属錯体のアデニンオリゴマーとの複合化

(城西大院理) ○磯部 俊一・仲谷 学

Hybridization of monomeric platinum (II) complex bearing nucleobase with complementary DNA oligomer (*Graduate School of Science, Josai University*) ○Shunichi Isobe, Manabu Nakaya

Molecular metal complexes change own functions variously depending on the molecular assemblies, and the control of the formation of molecular assemblies is an important key for achieving to give flexible controls of the functions. However, it is still difficult to control the assembly nature of complex molecules, and this is a major subject to be solved. In recent research, DNA have been found to be useful as a template for the arrangement of small molecules. In this study, we synthesized salophene-type platinum (II) complexes (complex **1** and **2**) in which the position of thymine was changed and hybridized them with adenine oligomer (A₁₀-mer) and thymine oligomer (T₂₀-mer). The hybridization was investigated by melting experiments. From the melting experiments, the melting temperature (T_m) increased with an increase in the equivalent of A₁₀-mer. On the other hand, no change in T_m with increasing equivalent was observed for T₂₀-mer. Thus, it is suggested that complexes **1** and **2** have selectivity for the counterpart DNA oligomers. A detailed discussion will be going on the presentation.

Keywords : Platinum(II) complex, Nucleobase, DNA, Thermal stability, Luminescence.

金属錯体は、分子集積状態の変化に起因して様々な物性を変化させることから集積状態の制御が高機能化の重要な鍵とされ勢力的に研究が行われている。しかし、錯体分子の自在な集積状態の制御は、溶媒分子や錯体分子の様々な分子間相互作用に依存するため未だ困難であり現在も解決すべき大きな課題である。一方で、有機小分子では、DNA を鋳型とした分子集積状態制御が報告されてきたり。そこで、DNA を鋳型に用いることで DNA の選択的塩基対形成を利用した錯体分子の自在な配列制御が可能になると着想した。

本研究では、チミンの導入位置を変更したサロフェン型白金(II)錯体(錯体 **1** および錯体 **2**) を合成し、アデニンオリゴマー (A₁₀-mer) およびチミンオリゴマー (T₂₀-mer) と複合化させて融解実験を行った。融解実験より、A₁₀-mer の当量が増加するに従い融解温度 (T_m 値) が上昇することを確認した。また、錯体 **1** の方が全体的に高い T_m 値を取り、その上昇率も高かった。一方、T₂₀-mer では当量増加に伴う T_m 値の変化は見られなかった。よって錯体 **1, 2** は DNA オリゴマーに対する選択性を持つことが示唆される。その他、分光測定の詳細な議論は当日に行う予定である。

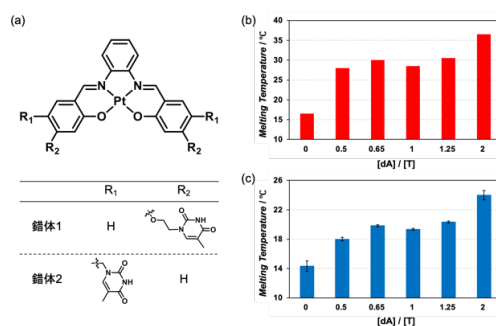


図1 (a) 錯体 **1** および錯体 **2** の分子構造。(b) 錯体 **1** および (c) 錯体 **2** と A₁₀-mer との複合状態での T_m 値の変化。

1) T. Govindaraju, *et. al.*, *Chem. Commun.*, **2015**, 51, 5493-5496.

カルボン酸置換基を有する水素結合型金属錯体超分子の開発

(城西大院理) ○加藤 貴一・仲谷 学

Synthesis of Hydrogen-Bonded MetalloSupramolecules with Carboxy Substituents
(Graduate School of Science, Josai University) ○Kiichi Kato, Manabu Nakaya

Supramolecules are molecular assembly formed through intermolecular interactions such as hydrogen bonding, and are studied in a wide range of fields, including materials engineering. In supramolecules with metal complex molecules, it is expected to develop new functional materials based on the metal species. In this study, we investigated the luminescent properties of platinum(II) complexes with regioselective carboxylic acid, and aimed to synthesize hydrogen-bonded metal complex supramolecules consisting of a honeycomb-like network.

Organo-metal platinum(II) complexes with carboxylic acid substituents were synthesized, and the molecular assembly and luminescence properties were discussed. Complex **1** that has three carboxy group at the three-fold symmetric position were dissolved in DMSO, resulted in producing gel-like films without crystallization. This is maybe because that the complex molecules construct a honeycomb-like two-dimensional network by hydrogen bonding, and the gelation was presumably caused by the incorporation of solvent molecules between the formed layers and in the pores. A detailed discussion will be going on the presentation.

Keywords : Supramolecule, Platinum(II) complex, Hydrogen bonding, Luminescence

水素結合などの分子間相互作用で秩序だって分子が集合してできる化学種を超分子と呼び、材料工学をはじめとした幅広い分野で研究されている。これを金属錯体分子で作成することにより、金属イオンに由来する特性を持つ金属錯体長分子の開発が期待される¹⁾。本研究では、カルボン酸を位置選択的に導入した発光性白金(II)錯体の合成を検討し、ハニカム状のネットワークからなる水素結合型金属錯体超分子の合成を目的とした。

任意の数及び位置にカルボン酸置換基を導入した有機金属白金(II)錯体を合成し、その分子集積状態と発光特性について議論を行った (図 a)。3 回対称の位置にカルボン酸置換基を有する錯体 **1** では DMSO に溶解後、発光性ゲル状物質が得られた。これは水素結合により錯体分子

同士でハニカム状の二次元ネットワークを構築し、形成された細孔内や層の間に溶媒分子が含まれることでゲル化したと推察する (図 b)。その他詳細な議論は当日述べる予定である。

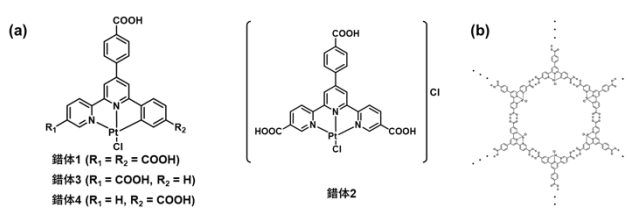


図 (a)カルボン酸置換基を導入した白金錯体。(b)錯体分子集積予想図

1) M. Zhou *et. al.*, *CrystEngComm.*, 2023, 25, 6132–6136.

[5, 10, 15, 20-テトラキス(4-アセチルフェニル)-ポルフィナト]ニッケル(Ⅱ)
と C₆₀ との共結晶の合成
○土岐幸資¹・佐藤暢洋²・豊田良順²・千葉湧太²・北山拓²・井口弘章³・坂本良太²
(東北大理¹、東北大院理²、名大院工³)

Synthesis of cocrystal of [5,10,15,20-tetrakis(4-acetylphenyl)-porphinato]nickel(Ⅱ) and C₆₀
○Kosuke Toki¹, Nobuhiro Sato², Ryojun Toyoda², Yuta Chiba², Taku Kitayama², Hiroaki Iguchi³,
Ryota Sakamoto²
(Faculty of Science, Tohoku Univ.¹ Graduate School of Science, Tohoku Univ.² Graduate School of
Engineering, Nagoya Univ.³)

Abstract: It is known that porphyrins and fullerenes form cocrystals. In this study, we synthesized a cocrystal of [5,10,15,20-tetrakis(4-acetylphenyl)-porphinato]nickel(Ⅱ) and C₆₀. In this presentation, we will report the results of various analyses, including the single crystal X-ray structure analysis.

Keywords: Porphyrin, Buckminsterfullerene, Intermolecular Interaction, Cocrystal, Liquid-Liquid Interfacial Precipitation Method

分子性結晶は、酸や塩基に対して安定であるという点や、細孔の形や大きさを変えられるという点から、新たな多孔質材料として注目されている。我々は先に、[5,10,15,20-テトラキス(4-エチニルフェニル)-ポルフィナト]ニッケル(Ⅱ)とバックミンスターフラーレンとの共結晶を合成し、単結晶 X 線構造解析や粉末 X 線回折、窒素吸着特性といった分析結果を報告した^[1]。また、この共結晶を濃塩酸中で加熱還流することにより、末端のエチニル基がアセチル基へと、結晶性を保ったまま、定量的に変換されることも見出している。

本研究は、末端の官能基が変換されることによってポルフィリンとフラーレンとの相互作用がどう変化するか確かめることを目的としている。具体的には、液-液界面析出法によって変換後の共結晶を直接合成し、単結晶 X 線構造解析などの分析を行った。

変換前の共結晶は液-液界面析出法によって効率良く得られたのに対し、変換後の共結晶を液-液界面析出法によって合成したときは、共結晶のほかに不純物が析出したり、収率が変換前のものと比べて低下したりするといったことが見られたため、分子間相互作用が小さくなっていると考えられる。

[1] *Precis. Chem.* 2024, 2, 9, 480–487

ホウ素置換シリルリチウムを用いた共役付加反応

(法政大院理工¹・法政大生命²)○門田 侑也¹・河内 敦²

Conjugate Addition of Boron-substituted Silyllithium

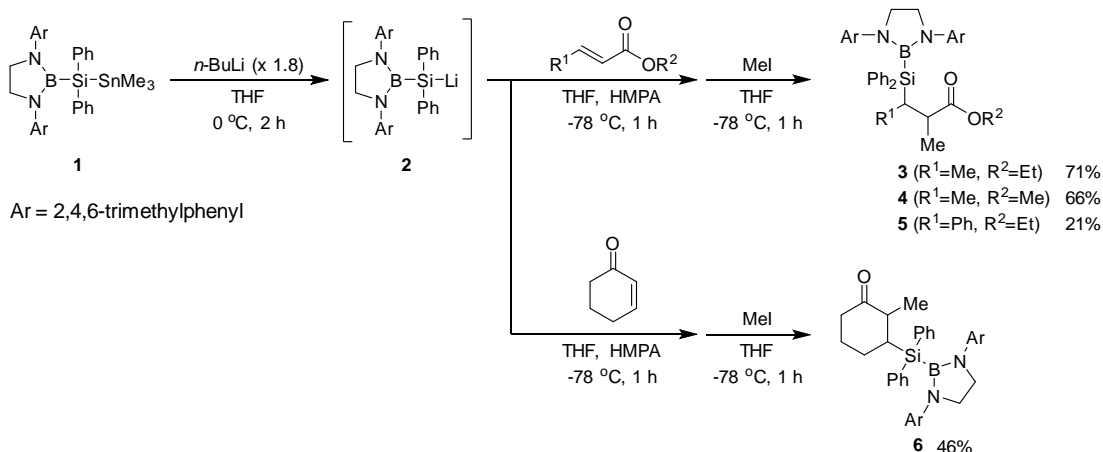
(¹Graduate School of Science and Engineering, Hosei University, ²Faculty of Bioscience and Applied Chemistry, Hosei University) ○Yuya Kadota,¹ Atsushi Kawachi²

We have already reported the preparation of boron-substituted silyllithium **2** via the Sn-Li exchange reaction of (borylsilyl)stannane **1** with *n*-BuLi. In this study, we investigated the reaction of **2** as a nucleophile with α,β -unsaturated carbonyl compounds. Silyllithium **2** underwent conjugate addition to α,β -unsaturated carbonyl compounds in THF at -78°C in the presence of HMPA to afford 1,4-adducts **3-6**. The cyclic diamino group on the boron atoms of **3-6** was successfully converted into a pinacolate group.

Keywords: Conjugate Addition, Borylsilane, Silyllithium, Pinacolborane

当研究室ではすでに(ボリルシリル)スタンナン **1** と *n*-ブチルリチウムとの Sn-Li 交換反応によるホウ素置換シリルリチウム **2** の合成について報告している¹⁾。本研究では、ホウ素置換シリルリチウム **2** を求核剤とした α,β -不飽和カルボニル化合物との反応を検討した。HMPA 共存下でホウ素置換シリルリチウム **2** を α,β -不飽和カルボニル化合物と THF 中、 -78°C で反応させた (Scheme 1)。その結果、1,4-付加生成物 **3-6** を得ることができた。さらに、得られた化合物のホウ素原子上の環状ジアミノ基をピナコレート基へと変換することにも成功した。

Scheme 1



1) 小和田雄太, 河内敦, 日本化学会第 103 春季年会, K503-2am-06 (2023).

ジシリルベンゼン骨格をもつジシラ- β -イオンの合成

(法政大院理工¹・法政大生命²) ○高橋 友希¹・河内 敦²

Synthesis of disila- β -ionones with a disilylbenzene skeleton

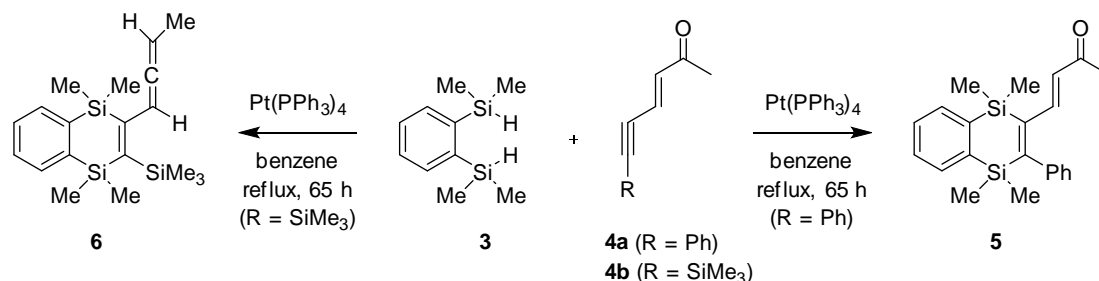
(¹Graduate School of Science and Engineering, Hosei University, ²Faculty of Bioscience and Applied Chemistry, Hosei University) ○Yuki Takahashi,¹ Atsushi Kawachi²

Sila- β -ionone **2**, in which the quaternary carbon atom of β -ionone **1** was replaced with a silicon atom, was synthesized by Wannagat et al. in 1985. In this study, we synthesized disila- β -ionone by using disilylbenzene as the skeleton. Disilylbenzene **3** and acetylene **4a** bearing a phenyl group at the terminal in benzene were refluxed in the presence of Pt(PPh₃)₄ to afford disila- β -ionone **5**. On the other hand, acetylene **4b** bearing a trimethylsilyl group at the terminal unexpectedly produced allene **6** under similar reaction conditions.

Keywords: β -ionone, Disilylbenzene, Hydrosilylation, UV-vis spectra, DFT calculation

生物活性化合物の炭素原子をケイ素原子に置換する“silicon switch”が医薬品や機能性分子合成の分野で注目を集めている。 β -イオン **1** の六員環内の四級炭素原子をケイ素原子に置き換えたシラ- β -イオン **2** は、1985 年に Wannagat らにより合成された¹⁾。今回我々は、1,2-ジシリルベンゼン **3** をケイ素原子ソースとして用いることで、 β -イオンのシクロヘキセン骨格に 2 つのケイ素原子を導入したジシラ- β -イオンの合成をおこなった。ジシリルベンゼン **3** とアセチレン **4** の合成は文献にしたがっておこなった。ジシリルベンゼン **3** と末端にフェニル基を有するアセチレン **4a** とを Pt(PPh₃)₄ 存在下、ベンゼン中で加熱還流するとアセチレンへのビスシリル化が進行し、ジシラ- β -イオン **5** を与えた²⁾。生成物の構造は ¹H, ¹³C NMR スペクトル及び IR スペクトルにより決定した。一方、末端にトリメチルシリル基を有するアセチレン **4b** では、同様の条件でアレン **6** が生成した。アレン **6** の生成は ¹³C NMR スペクトルおよび IR スペクトルにより確認した。

Scheme 1



1) Wannagat, U.; Münstedt, R.; Harder, U. *Liebigs Ann. Chem.* **1985**, 950.

2) Naka, A.; Yoshima, S.; Ishikawa, M. *Inorg. Chem. Acta.* **2021**, 517.

置換基配列の異なるテトラシランの合成と物性評価

(法政大院理工¹・法政大生命²)○府川 将也¹・河内 敦²

Synthesis and physical properties of tetrasilanes with different arrangements of substituents

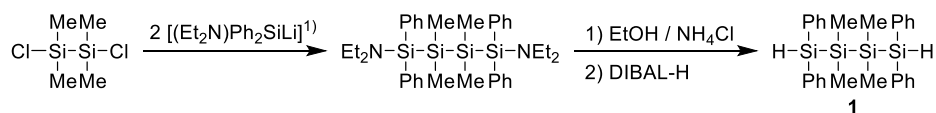
(¹Graduate School of Science and Engineering, Hosei University, ²Faculty of Bioscience and Applied Chemistry, Hosei University) ○Masaya Fukawa¹, Atsushi Kawachi²

Organic groups on silicon atoms of oligosilanes affect their physical properties. In this study, we synthesized three types of phenylmethyltetrasilanes **1-3** and investigated the relationship between the substitution pattern and the physical properties (Schemes 1-3). Tetrasilanes **1** and **3** were prepared by coupling of chlorosilanes with a silyllithium and functional group transformation. Tetrasilane **2** were prepared by homocoupling of a disilane using active magnesium. UV-vis absorption spectroscopy and TD-DFT calculations of the obtained tetrasilanes were performed.

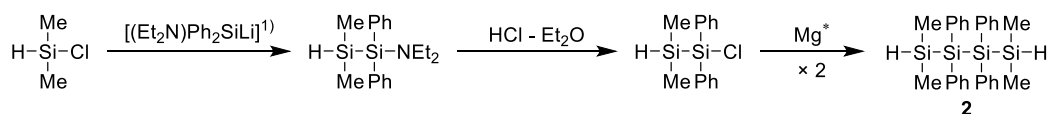
Keywords : oligosilane; tetrasilane; σ -conjugation; UV-vis spectra; DFT calculation

オリゴシランのケイ素原子に結合する有機基はオリゴシランの物性に影響するが、その影響について精査した報告例は少ない。そこで、本研究では置換基配列と物性との相関関係を明らかにするため、ケイ素鎖上のフェニル基とメチル基の配列の仕方が異なるフェニルメチルテトラシラン **1-3** の合成をおこなった(Schemes 1-3)。テトラシラン **1** および **3** は、対応するクロロシランとシリルリチウムとをカップリングさせた後、官能基変換することによって合成した。テトラシラン **2** は、活性マグネシウムによるジシランのホモカップリングによって合成した。テトラシラン **1-3** の UV-vis スペクトルでは、**1** および **3** には約 250 nm に吸収極大が見られたが、**2** では観測されなかった。これらの違いを調査するため、TD-DFT 計算をおこなった。

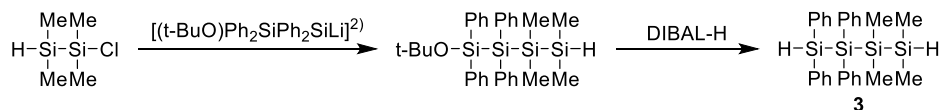
Scheme 1



Scheme 2



Scheme 3

1) Tamao, K.; Kawachi, A.; Ito, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 3989-3990.2) Matsuo, T.; Yamaguchi, T.; Nakamoto, M.; Yamamoto, Y.; Maeda, Y.; Kawachi, A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2021**, 4096-4102.

酸化還元活性なフェニレンジアミド配位子をもつチタン(IV)錯体の合成

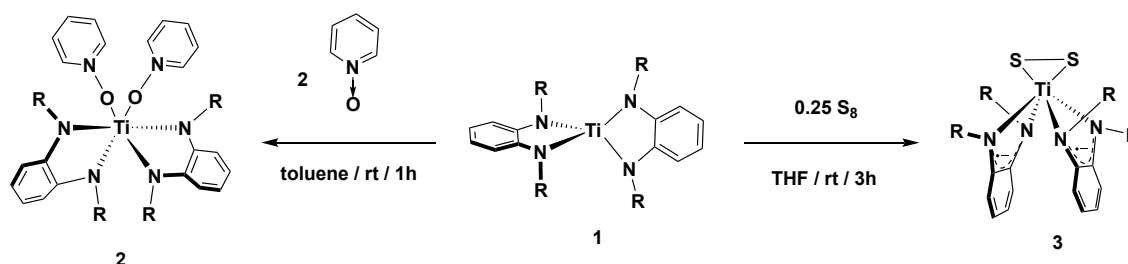
(科学大理) ○矢島 遼也・栗原 大樹・石田 豊・川口 博之

Synthesis of Titanium (IV) Complexes with Redox-Active Phenylenediamido Ligands (*School of Science, Institute of Science Tokyo*) ○Ryoya Yajima, Hiroki Kurihara, Yutaka Ishida, Hiroyuki Kawaguchi

The incorporation of redox-active ligands into transition metal complexes can lead to novel redox behavior and reactivity due to the ability of these ligands to serve as electron reservoirs. Here we report the synthesis and reactions of titanium(IV) complexes bearing phenylenediamido ligands (pda). A bis(pda) complex was prepared by the reaction of $\text{TiCl}_4(\text{thf})_2$ with 2 equiv of $\text{Li}_2[\text{dpa}]$ gave the bis(pda) complex **1**. The X-ray analysis show that **1** is mononuclear and adopts a distorted tetrahedral geometry. Addition of pyridine N-oxide (pyO) to **1** afforded a pyO adduct **2**, the metal center of which has a six-coordinate octahedral geometry with two pda and two pyO ligands. Treatment of **1** with sulfur resulted in formation of a mononuclear $\eta^2\text{-S}_2$ complex **3**. Since the complex **1** has no d electron, two electrons required for reduction of sulfur to form a $[\text{S}_2]^{2-}$ ligand in **3** are provided by a pair of the pda ligands during the reaction.

Keywords : titanium, phenylenediamine, sulfur

多様な電子状態をとれる酸化還元活性な配位子は中心金属の酸化数の変化と組み合わせることで特異な物性や反応性を示すことができる。本発表では、フェニレンジアミド配位子(pda)を用いたチタン錯体の合成と反応について報告する。リチウム塩 $\text{Li}_2[\text{dpa}]_2$ と $\text{TiCl}_4(\text{thf})_2$ を 2:1 で反応させることで、歪んだ四面体構造の単核錯体 **1** を得た。つづいて、錯体 **1** の反応を検討した。錯体 **1** に 2 当量のピリジン-N-オキシド(pyO)を作用させると、2 分子の pyO が取り込まれた錯体 **2** が得られた。また、錯体 **1** と硫黄の反応では、ジスルフィド $[\text{S}_2]^{2-}$ がチタン金属に η^2 型配位した単核錯体 **3** が得られた。錯体 **1** および **3** は共に d^0 Ti(IV)錯体であり、反応過程で硫黄の還元に必要な電子は pda 配位子から形式的に供給されている。



非常にかさ高い Rind 基を有するケイ素化合物の合成

(近畿大理工) ○石本 翔真・太田 圭・松尾 司

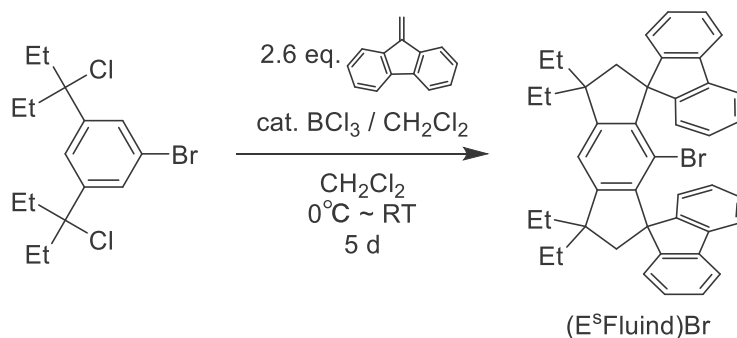
Synthesis of Silicon Compounds with Extremely Bulky Rind Groups (*Department of Applied Chemistry, Faculty of Science and Engineering, Kindai University*) ○Shoma Ishimoto, Kei Ota, Tsukasa Matsuo

We are studying the silicon unsaturated compounds using the bulky Rind groups. Previously, we developed the highly bulky M^sFluid group, in which the *s*-hydrindacene skeleton is connected to two fluorene rings via quaternary carbon atoms at the benzylic positions. However, the M^sFluid-based compounds exhibit relatively low solubility in common organic solvents. Here, we report the development of a new E^sFluid group, in which the outer side chains were modified from methyl to ethyl groups to improve solubility. (E^sFluid)Br was obtained by the Friedel-Crafts reaction of 1-bromo-3,5-bis(1-chloro-1-ethylpropyl)benzene with dibenzofulvene in 25% yield. The synthesis of E^sFluid-based silicon compounds is currently in progress.

Keywords : *Silycon; Fused Ring Steric Protecting Groups; Fluorene; Friedel-Crafts Reaction; s-Hydrindacene Skeleton*

我々は、かさ高い Rind 基を用いてケイ素不飽和化合物に関する研究を行っている¹⁾。以前に、Rind 基の内側の側鎖としてフルオレン環がスピロ型にインダセン骨格に連結した非常にかさ高い M^sFluid 基を開発した²⁾。今回、溶解性の向上のために、外側の側鎖をエチル基とした E^sFluid 基を新たに開発したので報告する。

実際に、1-ブromo-3,5-ビス (1-クロロ-1-エチルプロピル) ベンゼンを三塩化ホウ素触媒下、2.6 当量のジベンゾフルベンを反応させた場合、目的の (E^sFluid)Br が収率 25% で得られた。現在、E^sFluid 基を有するケイ素化合物の合成や分子構造について調査中である。



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

2) T. Matsuo, K. Suzuki, T. Fukawa, B. Li, M. Ito, Y. Shoji, T. Otani, L. Li, M. Kobayashi, M. Hachiya, Y. Tahara, D. Hashizume, T. Fukunaga, A. Fukazawa, Y. Li, H. Tsuji, K. Tamao, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2011**, *84*, 1178.

ホスフィンおよび N,C,S-三座配位子を有する鉄錯体の反応性

(神奈川大¹) ○赤池 優一¹・力石 紀子¹・廣津 昌和¹

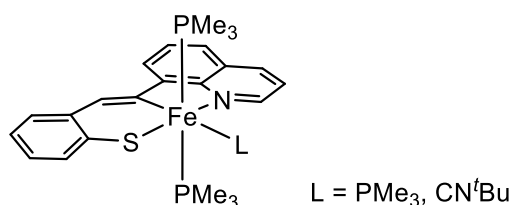
Reactivity of Iron Complexes Bearing Phosphine and N,C,S-Tridentate Ligands (¹*Faculty of Science, Kanagawa University*) ○Yuichi Akaike,¹Noriko Chikaraishi,¹ Masakazu Hirotsu¹

Iron thiolate complexes serve as functional models for enzymes containing iron and sulfur in the active center. We have reported pincer iron(II) carbonyl complexes with N,C,S-tridentate ligands prepared from pyridyl-substituted dibenzothiophenes or quinolyl-substituted benzothiophenes via C-S bond cleavage on iron carbonyls. The N,C,S-pincer complexes have attracted attention for their reactivity at the iron center because of the high electron-donating ability of the C,S-chelate structure. However, the π -acceptor CO ligand effectively reduces the reactivity. In this study, we investigated the synthesis of N,C,S-pincer iron(II) complexes without CO ligands. The reaction of a quinolyl-substituted benzothiophene and $[\text{Fe}(\text{PMe}_3)_4]$ gave an iron(II) complex with an N,C,S-tridentate ligand and three PMe_3 ligands. The reaction of the complex with isocyanides revealed that PMe_3 on the ligand plane is readily replaced by the isocyanide. The complexes were structurally characterized by NMR and IR spectroscopy and X-ray crystallography.

Keywords : Iron Complex; Phosphine; Pincer-Type Ligand; Thiolate Ligand

チオラート鉄錯体は活性中心に鉄と硫黄を含む酵素の機能モデルとなりうる。これまでにピリジル置換ジベンゾチオフエン誘導体やキノリル置換ベンゾチオフエン誘導体を鉄カルボニルと反応させることで、C-S 結合開裂を経て、N,C,S-三座配位子をもつピンサー鉄(II)カルボニル錯体を合成してきた¹⁾。炭素と硫黄によるキレート構造は鉄中心に対する電子供与能が高く、その反応性に興味を持たれる。しかし、 π 受容性の強いCO配位子の存在は反応性の低下につながる。本研究では、COをリン配位子に置き換えることで、より反応性の高いN,C,S-ピンサー鉄(II)錯体の合成を検討した。

キノリル基を有するベンゾチオフェン誘導体とテトラキス(トリメチルホスフィン)鉄(0)の反応により、N,C,S-三座配位子および 3 つのトリメチルホスフィンを持つ鉄(II)錯体を得た。この錯体をイソシアニドと反応させると、配位子平面上の 1 つのトリメチルホスフィンがイソシアニドに置換されることが明らかとなった。合成した錯体については NMR および IR スペクトルの測定、X 線結晶構造解析等により構造を調査した。



1) Y. Masuda, Y. Yagami, K. Nakazawa, M. Hirotsu, *Organometallics*, **2020**, 39, 4051-4060.

Synthesis and electrochemical behaviors of dinuclear copper(I) complexes of trimethylenedioxy-bridged dinucleating ligands

(Graduate School of Science and Technology, Meijo University) ○Haruna Yamada, Toshi Nagata

Keywords: Copper(I) complex; Dinucleating ligand; Bisbipyridine

Introduction. Copper complexes have been studied as catalysts in the electrolytic reduction of carbon dioxide, and the relationship between their structures and electrochemical behaviors is of interest. As an example, reactions catalyzed by dinuclear copper(I) complexes have been reported.¹ In this study, a dinucleating ligand having two bipyridine moieties was synthesized, and the electrochemical behaviors of the complexes obtained by reaction with CuCl or [Cu(NCCH₃)₄]BF₄ were evaluated.

Synthesis. Ligand L1 (Fig. 1) was obtained by reaction of 6-bromo-2,2'-bipyridine and disodium 2,2-dimethyl-1,3-propanediolate in DMF at 80°C for 3 days. Copper complexes were obtained by reaction of L1 with CuCl or [Cu(NCCH₃)₄]BF₄ in acetone at room temperature overnight. The structure of the CuCl-derived complex was determined by single-crystal X-ray diffraction analysis, and it was found that a binuclear complex [Cu₂L₁]²⁺ was obtained in which two copper atoms were bridged by two molecules of L1 (Fig. 2). Both complexes showed similar ¹H NMR and ESI-MS(+) spectra, so it is expected that both have the structure [Cu₂L₁]²⁺ but have different counter anions.

Electrochemistry. Fig. 3 shows the cyclic voltammograms for the complexes obtained from L1 and CuCl or [Cu(NCCH₃)₄]BF₄. The CuCl-derived complex showed two sets of redox waves in the potential range of -0.5 to 0.5 V, whereas the complex derived from [Cu(NCCH₃)₄]BF₄ showed only one set. These redox waves are attributed to the Cu^I/Cu^{II} redox processes in different environments. In addition, for both complexes, a redox wave was observed at the low potential side (-1.5 to -0.5 V), which is associated with formation and dissolution of Cu⁰.

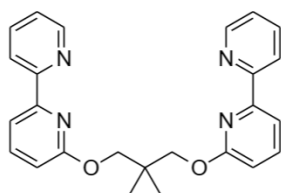


Figure 1. The structure of L1.

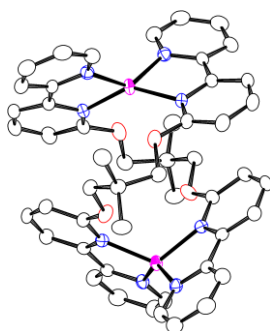


Figure 2. X-ray structure of [Cu₂L₁]²⁺ (The counteranion and hydrogen atoms are omitted).

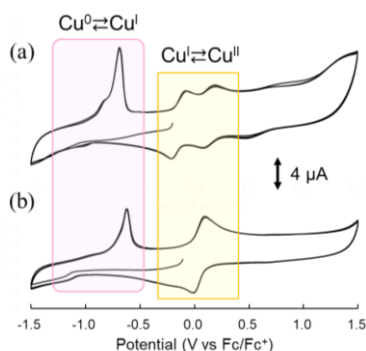


Figure 3. Voltammograms of (a) the CuCl-derived complex, and (b) the complex derived from [Cu(NCCH₃)₄]BF₄.

1) N. Sakamoto *et al. Nat. Catal.*, **2024**, 7, 574-584.

キノリノール系配位子による亜鉛(II)錯体の組成・構造制御と蛍光特性

(阪教大¹・阪技術研²) ○久保埜 公二¹・八木 佑芽奈¹・今泉 愛菜¹・瀧井 天斗¹・
 柏木 行康²・谷 敬太¹

Composition and Structure Control and Fluorescence Properties of Zinc(II) Complexes with Quinolinol Ligand

(¹Osaka Kyoiku University, ²Osaka Research Institute of Industrial Science and Technology)

○Koji Kubono¹, Yumena Yagi¹, Mana Imaizumi¹, Takato Takii¹, Yukiyasu Kashiwagi²,
 Keita Tani¹

Zinc(II) complexes with 8-quinolinol derivative (HL) as a ligand were synthesized, aiming to develop newly fluorescent anion probes. A mononuclear complex with Zn:HL=1:1, a dimeric dinuclear cationic complex with Zn:L=2:2, and a dinuclear complex with Zn:L=2:1 can be obtained, depending on the synthesis conditions. Crystal structures of the complexes and their fluorescence properties in solution were discussed.

Keywords : Zinc(II) Complex; Quinolinol Derivative; Composition Control; Crystal Structure; Fluorescence Properties

アニオンは環境水中や生体内に微量存在しており、生命活動において重要な役割を果たしている。当研究室ではアニオン微量定量が可能な金属錯体型蛍光プローブの開発を行っている。8-キノリノール類とジピコジルアミンを連結した配位子 (HL) のアセトニトリル溶液に等量の臭化亜鉛(II)を加えて反応させたところ、Zn:HL=1:1 型単核錯体 (ZnBr₂(HL)) が得られた¹⁾。しかし、この錯体はキノリノールの OH プロトンが解離していないことから、結晶状態では蛍光性を示さなかった。そこで、HL の蛍光性亜鉛(II)錯体結晶を得るために、反応条件を変えて合成を行ったところ、アセトン/水の混合溶液からは蛍光性結晶が得られ、X 線構造解析より二量体二核のイオン対錯体 ([Zn₂(L)₂]Br₂) であることが分かった。さらに過剰量の臭化亜鉛(II)を含むアセトン溶液からは Zn:L=2:1 型二核錯体 (Zn₂Br₃(L)) の結晶が得られた。発表では、それぞれの錯体の分子構造と溶液中での蛍光特性について考察した結果を報告する。

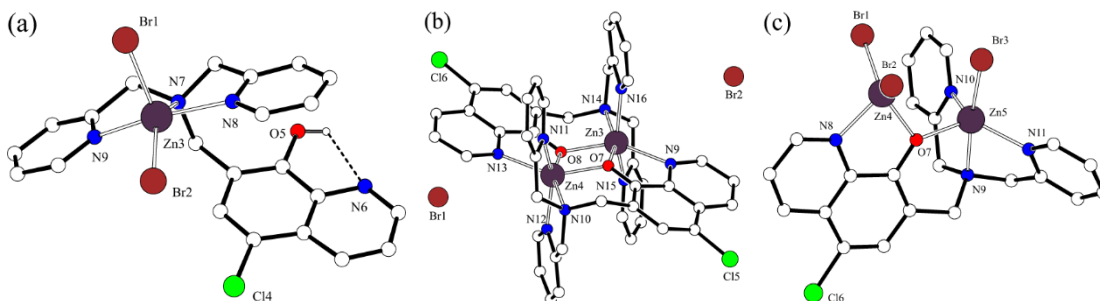


図 Zn(II)錯体の分子構造, (a) ZnBr₂(HL); (b) [Zn₂(L)₂]Br₂; (c) Zn₂Br₃(L)

1) K. Kubono, Y. Kashiwagi, K. Tani and K. Yokoi, *Acta Cryst.* (2022). E78, 326-329.

ジアミドアミン配位子を用いた二核バナジウム錯体の合成と構造

(愛工大工) ○澤田 涼慧・小久保 佳亮・梶田 裕二

Synthesis and Crystal Structure of the Vanadium Complex with the Diamidoamine Ligand
(Department of Applied Chemistry, Aichi Institute of Technology) ○Ryokei Sawada, Yoshiaki Kokubo, Yuji Kajita

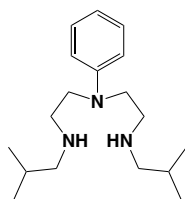
Cleavage of the N-N bond is an important step in activating nitrogen. We aimed to develop a nitrogen fixation catalyst that can perform reductive cleavage of the N-N bond and catalytic nitrogen fixation, and synthesized a new vanadium complex (**1**) with a diamidoamine skeleton. The structure of the obtained vanadium complex was determined by X-ray structural analysis. When complex **1** was reacted with a reducing agent and an acid at room temperature, ammonia and hydrazine were produced. In this presentation, we will report the details of these reactions.

Keywords : Dinitrogen Activation; Crystal Structure; Vanadium Complex; Diamidoamine Ligand

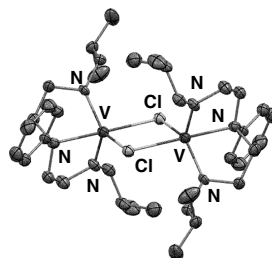
工業的にアンモニアを合成するハーバー・ボッシュ法では、化石燃料由来の水素を使用すること、水素の生産の際に大量の二酸化炭素を放出すること、さらには大量のエネルギーを消費することが問題となっており、世界中でこれに替わる窒素固定法の開発が行われている。

今回、我々は、Cloke らが以前報告した N-N 結合を還元的に開裂させる報告に興味をもった¹⁾。そこでより強固なジアミドアミン配位子を用いてバナジウム錯体を合成し、その構造を決定するとともに、この錯体を、窒素雰囲気下、還元剤および酸と反応させることでアンモニアとヒドラジンを検出することに成功したので報告する。

配位子には、ビス(アミノエチル)フェニルアミンの2つの末端N原子上にイソブチル基をそれぞれ導入したものを準備した(**L**)。配位子 **L** をリチオ化し、VCl₃(THF)₃ と反応させることでバナジウム錯体(**1**)を合成した。単結晶 X 線構造解析によって **1** の結晶構造を決定した。バナジウム中心の構造は3級アミンと Cl⁻イオンを軸とする歪んだ三方両錐構造 (τ 値: 0.87) であった。また、2つの Cl⁻イオンは2つのバナジウムに架橋配位し、二核錯体を構築していた。錯体 **1** の THF 溶液に、窒素雰囲気下、K[C₁₀H₈]および酸を加えて室温で反応させると、アンモニアとヒドラジンを得た。



配位子 **L**



錯体 **1** の結晶構造

- 1) Clentsmith, G. K. B.; Bates, V. M. E.; Hitchcock, P. B.; Cloke, F. G. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10444-10445.

2次元型 $\text{Co}^{\text{II}}\text{W}^{\text{V}}$ オクタシアノ (3-ethylpyridine) 錯体の合成と磁気特性の評価

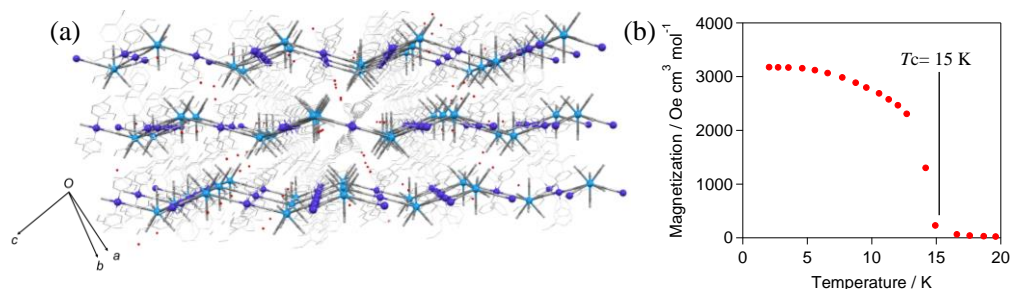
(筑波大院数理¹・東大院理²) ○小林 大輝¹・赤木 慎太郎¹・長島 俊太郎¹・井元 健太²・大越 慎一²・所 裕子¹

Synthesis and magnetic properties of two-dimensional $\text{Co}^{\text{II}}\text{W}^{\text{V}}$ octacyanido (3-ethylpyridine) complexes. (¹*Department of Materials Science, Faculty of Pure and Applied Science, University of Tsukuba*, ²*Department of Chemistry, School of Science, The University of Tokyo*)
○ Daiki Kobayashi,¹ Shintaro Akagi,¹ Shuntaro Nagashima,¹ Kenta Imoto,² Shin-ichi Ohkoshi,² Hiroko Tokoro¹

Molecule-based magnets constitute an intriguing category of magnetic materials that can demonstrate various magnetic functionalities through the selection of metal ions, coordinated ligands, and other factors^{1,2}. In this study, Co^{II} was selected as the metal ion, $\text{W}^{\text{V}}(\text{CN})_8$ as the polycyanidometallic linker, and 3-ethylpyridine as the organic ligand. The crystal structure and magnetic properties were investigated for orange-colored plate crystals obtained by the solution diffusion method. Single-crystal XRD revealed that the complex is a triclinic system in which Co and W are connected two-dimensionally via cyanido groups. In addition, four 3-ethylpyridines and two cyanido groups were coordinated to Co. Magnetization measurements revealed that the complex is a ferromagnet with a Curie temperature (T_c) of 15 K and a coercivity (H_c) of 280 Oe.

Keywords : *Molecular magnet*

分子磁性体は、金属イオンや配位子の選択により、様々な磁気機能性を実現可能な磁性材料群として注目されている^{1,2}。本研究では、金属イオンに Co^{II} 、シアノ中心に W^{V} 、有機配位子として 3-ethylpyridine を選択し合成を行った。溶液拡散法により得られたオレンジ色のプレート状結晶に対して結晶構造と磁気特性を調べた。単結晶 X 線構造解析の結果、本錯体は Co と W がシアノ基を介して 2 次元的に繋がった三斜晶系であることが分かった。加えて、Co には 4 つの 3-ethylpyridine と 2 つのシアノ基が配位していた。磁化測定を行ったところ本錯体はキュリー温度(T_c) 15 K、保磁力(H_c) 280 Oe の強磁性体であることが分かった。



(a) 2D layered network structure of the complex. (b) Magnetization vs. temperature curve under external magnetic field of 10 Oe.

1) S. Ohkoshi, A. Namai, H. Tokoro, *Coord. Chem. Rev.*, 2019, 380, 572–583.

2) D. Kobayashi, S. Nagashima, S. Ohkoshi, J. Wang, H. Tokoro, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2024, e202400508.

キラル C_3 対称 Schiff 塩基 ニッケル 錯体の電解重合による高分子膜の合成と円偏光二色性

(神奈川大¹・工学院大²) 富田 琉生¹・西部 太都¹・○桑村 直人²・力石 紀子¹・廣津 昌和¹

Synthesis of Polymer Films by Electropolymerization of Chiral C_3 -Symmetric Schiff Base Nickel Complexes and Their Circular Dichroism (¹*Faculty of Science, Kanagawa University*, ²*Center for Promotion of Higher Education, Kogakuin University*) Ryusei Tomita,¹ Hiroto Nishibe,¹ ○Naoto Kuwamura,² Noriko Chikaraishi,¹ Masakazu Hirotsu¹

Chiral coordination polymers have attracted attention due to their potential uses as a sensor and an optical filter. Schiff-base complexes have been studied as chiral material because of the ease in synthesis by using chiral amines. Our group has found that a newly designed C_3 -symmetric Schiff-base trinuclear nickel(II) complex undergoes an oxidative electrochemical polymerization on the electrode surface to generate a coordination polymer film. Herein, we isolated an enantiomeric pair of a chiral Schiff-base trinuclear nickel(II) complex and prepared the chiral coordination polymers by electropolymerization. Each of the coordination polymer film produced from the enantiomers revealed the mirror-image CD spectra, indicating the formation of chiral coordination polymer films. The nickel complex derivatives with thienyl groups will be also reported.

Keywords : C_3 symmetry; Schiff base; Nickel complex; Electropolymerization; CD spectrum

キラルな配位高分子は、分子認識やキラル分子センサーや偏光フィルターなど多くの用途への研究展開が期待されている。Schiff 塩基をもつ錯体は、キラルなアミンを用いればエナンチオピュアな錯体を容易に合成できるため、キラル材料として研究がなされている。我々は最近、 C_3 対称性をもつ Schiff 塩基配位子をもつキラルなニッケル(II)三核錯体が、電解酸化により分子間で炭素-炭素結合を形成して、配位高分子を生成することを見出した¹⁾。そこで本研究では、エナンチオピュアなニッケル(II)三核錯体の電解酸化により得られるキラルな配位高分子の形成を、円偏光二色性(CD)スペクトルにより調査した。

C_3 対称を持つニッケル(II)三核錯体 **1** のエナンチオマー (**1^{RR}**, **1^{SS}**) をそれぞれ合成した。錯体 **1^{RR}**/**1^{SS}** のサイクリックボルタモグラムのそれぞれ測定したところ、いずれの錯体も電極表面上で電解酸化重合が進行し、ポリマーフィルム (**p^{RR}**, **p^{SS}**) を形成することが示唆された。ITO 電極上に生成したポリマーフィルム (**p^{RR}**, **p^{SS}**) CD スペクトルでは、互いにミラーイメージとなる CD パターンを示し、キラルな配位高分子の生成が示された。チエニル基を導入した類似の錯体 **2** の挙動についても併せて報告する。

1) キラル Schiff 塩基配位子を持つ C_3 対称ニッケル三核錯体の合成と電気化学的性質. 古川 照人、桑村 直人、兼平 聖、力石 紀子、廣津 昌和、日本化学会第 103 春季年会(2023), P1-1am-34.

セリウム(III)-ラジカルヘテロスピ錯体の合成と物性

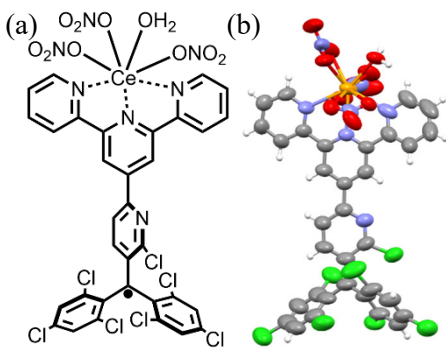
(阪大院基礎工¹・JST 創発²・OTRI-Spin 阪大³) ○田上 貫太¹・松岡 亮太¹・草本 哲郎^{1,2,3}

Synthesis, structure and properties of a cerium(III)-radical hetero-spin complex (¹*Grad. Sch. of Eng. Sci., Osaka Univ.*, ²*JST-FOREST*, ³*OTRI-Spin, Osaka Univ.*) ○Kanta Tagami,¹ Ryota Matsuoka,¹ Tetsuro Kusamoto^{1,2,3}

Luminescent molecules possessing multiple spins often show unique luminescence properties that correlate with their spin states. Recently, we have reported that luminescent diradicals can change their luminescence properties when external magnetic fields are applied; this phenomenon is called magnetoluminescence (ML). However, in a single-molecule state, the open-shell materials showing ML are limited to organic radicals, and it is unclear whether ML can be observed in other open-shell compounds. To clarify this issue, we synthesized a cerium(III)-radical hetero-spin complex **1** composed of a paramagnetic cerium(III) ion and a luminescent radical ligand (Figure 1a). The structure of **1** was determined by single crystal X-ray structural analysis (Figure 1b). In the presentation, we will also discuss the photophysical and magnetic properties of **1**.

Keywords : Luminescent Radicals; Cerium(III); Spin-correlated Photophysical Properties

分子内に複数のスピンを有する発光性分子の中には、スピン状態と発光特性が相関した特異な光機能を示すものが存在する¹。当研究室はこれまでに、分子内に二つの不対電子を有する発光性ジラジカルが、磁場に応答した発光挙動変化 (マグネトルミネッセンス, ML)を示すことを明らかにした^{2,3}。しかし、単分子状態において ML を示す開殻物質は有機ラジカルに限られており、ML が有機ラジカル以外の物質でも発現する普遍的な物性であるかは未解明である。こ (a) (b)



れを検証することを目的として、本研究では、常磁性ランタノイドイオンであるセリウム(III)イオンと発光性ラジカルが共存したセリウム(III)-ラジカルヘテロスピ錯体 **1** (Figure 1a)を新規に設計・合成した。単結晶 X 線構造解析により錯体 **1** の構造を同定した (Figure 1b)。発表当日は、錯体 **1** の光学特性および磁気特性についても報告する。

Figure 1. (a) Chemical structure of **1**. (b) Molecular structure of **1** determined by X-ray crystallography.

(1) Matsuoka, R.; Mizuno, A.; Mibu, T.; Kusamoto, T. *Coord. Chem. Rev.* **2022**, 467, 214616. (2) Matsuoka, R.; Kimura, S.; Miura, T.; Ikoma, T.; Kusamoto, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, 145, 13615–13622. (3) Mizuno, A.; Matsuoka, R.; Kimura, S.; Ochiai, K.; Kusamoto, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2024**, 146, 18470–18483.

硫酸イオンを内包する銀(I)クラスターの対イオンによる構造変化

(日大院総合基¹・日大文理²) ○松澤 一輝¹・石崎 聡晴²・尾関 智二²

Structures of silver(I) clusters encapsulating sulfate ions with various counter anions (¹Graduate School of Integrated Basic Sciences, Nihon University, ²College of Humanities & Sciences, Nihon University) ○Kazuki Matsuzawa,¹ Toshiharu Ishizaki,² Tomoji Ozeki²

Silver(I), a d¹⁰ metal ion, forms multinuclear silver(I) clusters that encapsulate anions as templates. Structures of silver(I) clusters depend on the encapsulated anions and protecting ligands, but are also strongly influenced by the counterions when the cluster is charged.

In this study, we have investigated the effect of changing the counter anion from BF₄⁻ to CF₃SO₃⁻ and NO₃⁻ on the structure of [Ag₂₁(C≡C'Bu)₁₈(SO₄)]BF₄, a silver(I) cluster encapsulating a sulfate ion, which was synthesized by Wang *et al.* in 2009.

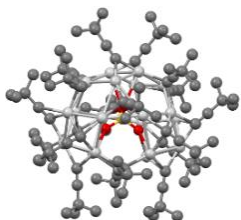
With the intention of precipitating CF₃SO₃⁻ and NO₃⁻ salts, AgCF₃SO₃ and AgNO₃ were used instead of AgBF₄ in the synthesis of [Ag₂₁(C≡C'Bu)₁₈(SO₄)]BF₄. The resulting crystals were found to be [Ag₂₂(C≡C'Bu)₁₈(CF₃SO₃)(SO₄)](CF₃SO₃) and [Ag₂₂(C≡C'Bu)₁₈(NO₃)₂(SO₄)]. Each of these clusters has one more Ag atom, which lead to the coordination of the counteranion(s) to the Ag atom(s).

Keywords : Silver cluster; Metal cluster; Counter ion

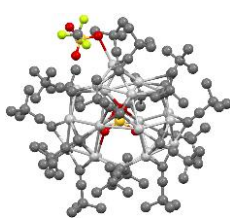
d¹⁰ 金属イオンである銀(I)は陰イオンをテンプレートとして内包する多核銀(I)クラスターを形成する。銀(I)クラスターの構造は内包する陰イオンや保護配位子によって変化するが、電荷を帯びている場合には対イオンの影響も強く受ける。

本研究では、2009 年に Wang らによって合成された硫酸イオンを内包する銀(I)クラスターである[Ag₂₁(C≡C'Bu)₁₈(SO₄)]BF₄について、対アニオンを CF₃SO₃⁻や NO₃⁻に変更した場合、得られる構造にどのような影響がみられるかを確かめた。

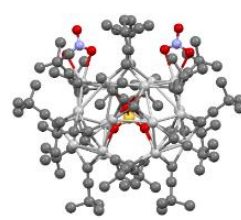
対アニオンを変更するため、[Ag₂₁(C≡C'Bu)₁₈(SO₄)]BF₄の合成方法において、AgBF₄の代わりに AgCF₃SO₃ 及び AgNO₃ を用いた。得られた結晶は [Ag₂₂(C≡C'Bu)₁₈(CF₃SO₃)(SO₄)](CF₃SO₃) 及び [Ag₂₂(C≡C'Bu)₁₈(NO₃)₂(SO₄)]であることが明らかになった。これらのクラスターでは、[Ag₂₁(C≡C'Bu)₁₈(SO₄)]BF₄ よりも銀原子が 1 つ多く存在している。それに伴い、保護配位子である C≡C'Bu に加えて、CF₃SO₃⁻ 及び NO₃⁻ が銀原子に直接結合している。また、これらの構造変化を除く全体の構造は 3 つの化合物で概ね一致している。



[Ag₂₁(C≡C'Bu)₁₈(SO₄)]⁺



[Ag₂₂(C≡C'Bu)₁₈(CF₃SO₃)(SO₄)]⁺



[Ag₂₂(C≡C'Bu)₁₈(NO₃)₂(SO₄)]

1) Quan-Ming Wang *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **48**, 5363-5365 (2009)

Spectroscopic study of $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ oligomer promoted by inclusion in cyclodextrin

(Graduate School of Science and Engineering, University of Toyama)

○Ryo Okada, Koichi Nozaki, Munetaka Iwamura

Keywords: Auophilic interaction, Cyclodextrin, Excited oligomers, Exciplex tuning, host–guest inclusion complex

$[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ in aqueous solutions forms emissive oligomers due to auophilic interaction. Absorption coefficients and aggregation constants of these oligomers are difficult to determine result from coexisting various oligomers in the aqueous solution, though these are essential for quantitative analysis of excited-state dynamics. Therefore, a method of selective generation of the specific oligomer in an aqueous solution is required. In this study, we investigated the spectroscopic properties of $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ in aqueous solutions containing cyclodextrins (α -, β -, and γ -CD). Cyclodextrins are well-known host molecules, which can include guest molecules in their hydrophobic cavity. We found that the $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ dimer is selectively formed depending on the cavity size of cyclodextrins.

Aqueous solutions of $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ (3.0 mM) containing β - or γ -CD (3.0 mM) showed absorption bands centered at 250 nm (Fig.1), which is attributed to that of the dimer[1]. This results suggest that β - and γ -CD promote the formation of $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ dimer in their cavity. Fig.2 shows a Job's plot for absorption at 250 nm, which shows a maximum at a mole fraction of 0.7. This indicates that $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ and β -CD form an inclusion complex at a ratio of 2:1, confirming that the dimer is selectively formed in β -CD. The absorption coefficient of the dimer in β -CD (ϵ_d) and the association constant of the dimer in β -CD ($K = [\text{Au}_2\text{CD}]/([\text{Au}]^2[\text{CD}])$) are determined from fitting analysis of the absorption intensity of the dimer, ($\text{Abs} = \epsilon_d[\text{Au}_2\text{CD}]l$, l : optical path length) at various analytical concentrations of the $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ ($[\text{Au}]_0 = 2[\text{Au}_2\text{CD}] + [\text{Au}]$), and CD ($[\text{CD}]_0 = [\text{Au}_2\text{CD}] + [\text{CD}]$) using Eq 1-2.

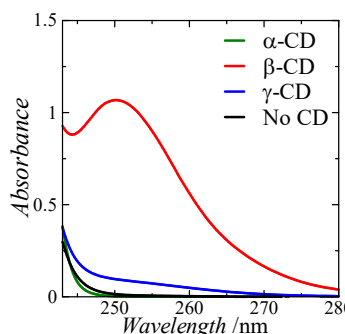


Fig.1. Absorption spectra of $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ (3.0 mM) aqueous solution containing CDs (3.0 mM).

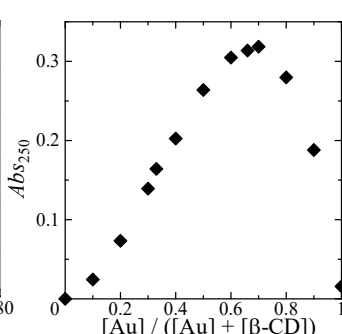


Fig.2. Job's plot of absorption at 250 nm of aqueous solutions ($[\text{Au}] + [\beta\text{-CD}] = 3.0 \text{ mM}$).

$$[\text{Au}]_0 = \left(\frac{\text{Abs}}{\epsilon_d K l} \cdot \frac{\epsilon_d l}{\epsilon_d l [\text{CD}]_0 - \text{Abs}} \right)^{\frac{1}{2}} + 2 \frac{\text{Abs}}{\epsilon_d l} \quad (1) \quad [\text{CD}]_0 = \frac{\text{Abs}}{\epsilon_d K l} \left(\frac{\epsilon_d l}{\epsilon_d l [\text{Au}]_0 - 2 \text{Abs}} \right)^2 + \frac{\text{Abs}}{\epsilon_d l} \quad (2)$$

The absorption coefficients at 250 nm ($\epsilon_{250\text{nm}}$) and K obtained by fitting analysis are shown in Table 1. The values obtained from absorption data at various $[\text{Au}]_0$ (Eq.1) are consistent with those obtained from data at various $[\text{CD}]_0$ (Eq.2).

Table 1. The absorption coefficient and the association constant of the $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ dimer in β -CD (25 °C, ionic strength is set to 5.0 mM with an addition of KCl).

$[\text{Au}]_0 / 10^{-3} \text{ M}$	$[\text{CD}]_0 / 10^{-3} \text{ M}$	$\epsilon_{250\text{nm}} / \text{M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	K / M^{-2}
0 ~ 3.00	1.00	1.38×10^4	2.00×10^5
1.00	0 ~ 3.00	1.20×10^4	

[1] M. Iwamura *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2023**, 25, 966-974.

MOF ガラスの部分結晶化の制御と機構解明

(京大院理¹・京大院工²) ○井上 悠人¹・西口 大智²・堀毛 悟史¹

Control and Mechanism Elucidation of Crystallization of MOF Glasses (¹Graduate School of Science, Kyoto University, ²Graduate School of Engineering, Kyoto University) ○Haruto Inoue,¹ Taichi Nishiguchi,² Satoshi Horike¹

Metal-organic frameworks (MOFs) are materials composed of metal ions and bridging ligands. Recently, glassy states have been investigated in some MOFs, thanks to their optical and mechanical properties.¹⁾ On the other hand, the study and control of the glass-to-crystal transformation is rarely explored. We employed [TBuA][Mn(dca)₃] (Fig. 1a) to control and elucidate the crystallization process. We performed isothermal differential scanning calorimetry (DSC) (Fig. 1b), and Avrami equation, a rate equation for crystallization, was applied, suggesting one-dimensional crystal growth along the principal axis of the crystal structure (Fig. 1c). The calculated crystal growth rate constant at 60 °C was comparable to the value for oxide (CaO–B₂O₃–SiO₂)³⁾, indicating the controllability of the partial crystallization at reasonable temperatures.

Keywords: Glass; Crystallization; Metal-organic frameworks

金属 - 有機構造体 (MOF) は金属イオンと架橋配位子からなる材料である。近年、MOF のガラス相が光学特性や機械特性の観点から注目されている¹⁾。様々な化合物が報告される一方で、ガラスー結晶転移についての報告は少ない。本研究では、[TBuA][Mn(dca)₃] (Fig. 1a)²⁾を用いて、その結晶化過程の解析と制御を行った。等温 DSC を実施し (Fig. 1b)、それをもとに結晶化の速度式である Avrami 式を適用したところ (Fig. 1c)、結晶成長は主軸方向への一次元的な成長が示唆とされた。また 60 °C において算出された結晶成長速度定数はガラス形成能を示すよく知られた酸化物 (CaO–B₂O₃–SiO₂) の 800 °C³⁾における値と同等であったことから、温和な条件で部分結晶化を制御しうることを確認した。

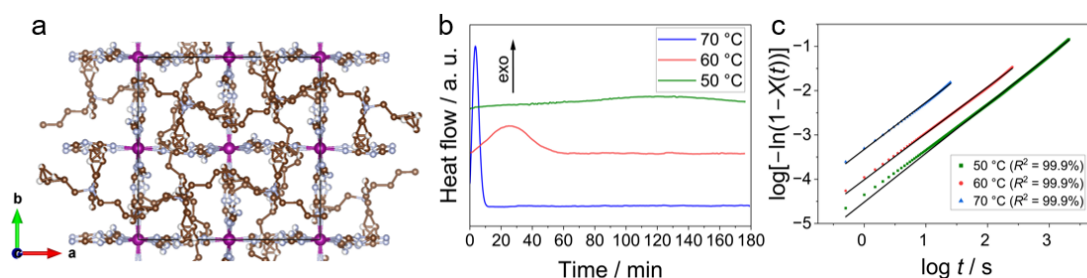


Fig. 1. (a) Crystal Structure of [TBuA][Mn(dca)₃], C: brown, N: grey, Mn: purple, H is omitted. (b) Isothermal DSC. (c) Avrami plots for isothermal crystallization.

- 1) N. Ma and S. Horike, *Chem. Rev.* **2022**, 122, 4163.
- 2) B. K. Shaw *et al.*, *Chem. Sci.* **2022**, 13, 2033.
- 3) C. Chang and J. Jean, *J. Am. Ceram. Soc.* **1999**, 82, 1725.

縮環系イリダオキサベンゼン錯体の反応性

(中大院理工¹・京工繊大院工芸²) ○阿部田 陽奈子¹・鈴木 美香¹・岩本 貴寛²・石井 洋一¹

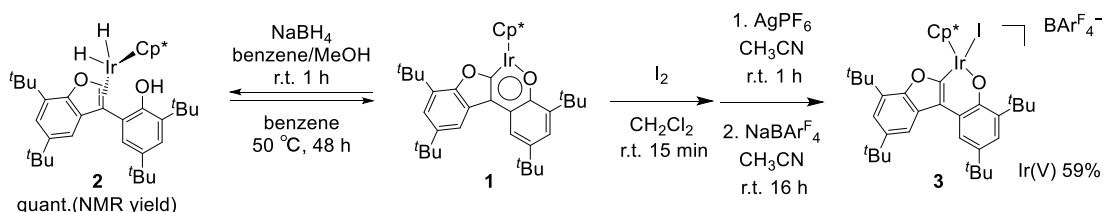
Reactivities of a Benzo- and Benzofuran-fused Iridaoxabenzenes (¹*Department of Applied Chemistry, Graduate School of Science and Engineering, Chuo University*, ²*Faculty of Molecular Chemistry and Engineering, Kyoto Institute of Technology*) ○Hinako Abeta,¹ Mika Suzuki,¹ Takahiro Iwamoto,² Youichi Ishii¹

Our group has recently developed one-pot synthesis of iridaoxabenzenes doubly fused with benzo and benzofuran units by utilizing Ir-mediated CH bond activation of ethylidene- or ethylene-bridged diphenol derivatives. To investigate the reactivity of these π -extended metallaaromatic compounds, we herein explored their reactions with sodium borohydride and oxidizing agents such as halogens and silver hexafluorophosphate. Sodium borohydride smoothly reacted with complex **1**, leading to the formation of a dihydride complex **2** accompanied by the ring-opening. Interestingly, heating the dihydride complex at 50 °C in benzene was found to restore the iridaoxabenzenes **1** in 60% yield. On the other hand, cyclic voltammetry indicated that complex **1** has low oxidation potential due to the highly expanded π -conjugation system. In fact, oxidation of complex **1** with I₂ followed by treatment with silver hexafluorophosphate and NaBAR^F₄ provided Ir(V) complex **3** in 59% yield.

Keywords : Iridium; Metallaaromatics

当研究室では、ジフェノール類から多重 CH 活性化を介して縮環系イリダオキサベンゼン **1** の簡便合成に成功している¹⁾。錯体 **1** の反応性解明の一環として NaBH₄ を作用させたところ、メタラ芳香族部位が開環したジヒドリド錯体を定量的に得た。本報告では、重水素交換実験に基づく詳細な反応機構を報告する。興味深いことに、このジヒドリド種はベンゼン中 50 °C で加熱すると NMR 収率 60% で錯体 **1** を再生した。

一方、CV 測定により錯体 **1** は拡張した共役系に由来して容易に二段階の酸化反応が進行するものと考えられる (0.13 V, 0.38 V (vs. Fc/Fc⁺))。そこで、I₂, AgPF₆ を続けて作用させたところ、Ir(V)錯体が 59% 収率で得られた。反応前後において大きな骨格変化は伴わないものの、Ir 中心が三脚イス形構造をとり、メタラ芳香族部位の平面性が失われることが明らかとなった。Ir 中心の価数変化が与える分子構造への影響も併せて報告する。



1) Ishii, Y. *et al. Chem. Asian J.* **2023**, *18*, e202300640.

S=1/2 銅(II)置換 Keggin 型リンタングステン酸のスピンコヒーレンス現象

(日大文理¹・分子研²) ○石崎 聡晴¹・浅田 瑞枝²・中村 敏和²・尾関 智二¹
 Spin coherence phenomena of S=1/2 copper(II)-substituted Keggin-type phosphotungstate
 (¹College of Humanities and Sciences, Nihon University, ²Institute for Molecular Science)
 ○Toshiharu Ishizaki,¹ Mizue Asada,² Toshikazu Nakamura,² Tomoji Ozeki¹

Spin coherence phenomena of certain mononuclear S=1/2 complexes have been attracted much attention. The phenomenon of superposition of certain spin states is expected to be applied to next-generation information processing, communication, and sensing technologies. Recently, our groups have been clarified that the spin coherence phenomena of the single S=1/2 ion incorporated polyoxometalate, namely mono-copper(II) substituted Keggin-type silicotungstate. In this presentation, we report spin coherence phenomena determined by pulsed electron spin resonance measurements of copper(II)-substituted Keggin-type phosphotungstates. **Keywords** : Spin coherence; Polyoxometalate; S=1/2 copper(II) ion; Electron Spin resonance (ESR); Molecular spin qubit

量子情報処理素子等への応用の観点から、単核 S=1/2 錯体のスピンコヒーレンス現象が注目されている¹。我々は、アニオン性の分子性金属酸化物であるポリオキシメタレート骨架とした S=1/2 系である、 $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_4\text{H}_2[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Cu}_{0.01}\text{Zn}_{0.99}]$ のスピンコヒーレンス現象を、パルス波を用いた電子スピン共鳴(ESR)測定により明らかにした²。

本発表では、中心ヘテロイオンをケイ素(IV)にかえてリン(V)を用いた $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Cu}]^{5-}$ のパルス電子スピン共鳴測定の結果を報告する。反磁性亜鉛(II)置換体を用いて調製したテトラブチルアンモニウム塩のモル比 1% の磁気希釈粉末は、150 K までスピンエコーを示した(X-band: 9.64 GHz)。最も強いシグナル(3322 Oe)に対して行ったエコー検出反転回復法(π - τ - $\pi/2$ - π -echo)により、スピン-格子緩和時間は、10 K で 1.83 ms であり、30 K 以上で温度の 4.0 乗で減少することがわかった(Fig. 1, 黒線)。同じシグナルに対して行ったハーンエコー法($\pi/2$ - τ - π - τ -echo)によって得られた位相保持時間 T_M は 10 K で 0.570 μs であり、100 K 以上で急激に減少した(Fig. 1, 四角)。過去に報告した系との比較や緩和に関する考察は当日報告する。

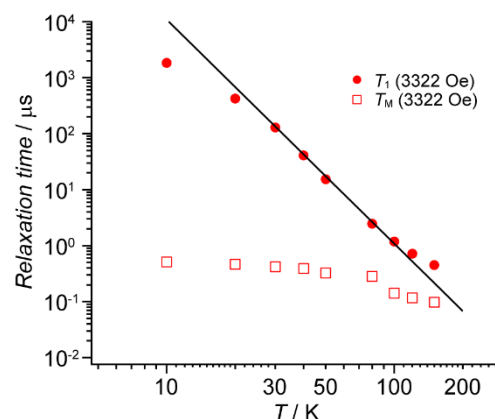


Fig. 1 $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_4\text{H}_2[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Cu}_{0.01}\text{Zn}_{0.99}]$ の T_1 および T_M の温度変化

1) J. van Slageren et al. *Nat. Commun.*, **2014**, 5, 5304.

2) T. Ishizaki, M. Asada, T. Nakamura, T. Ozeki, *Dalton Trans.* **2025**, DOI: 10.1039/D4DT02832E.

二価金属イオンを導入したアニオン性配位高分子の合成とイオン伝導性

(東理大¹⁾) ○皆川 智宏¹・貞清 正彰¹

Synthesis and Ionic Conductivity of Anionic Metal–Organic Frameworks Introducing Divalent Metal Ions (¹*Tokyo University of Science*) ○Tomohiro Minagawa,¹ Masaaki Sadakiyo¹

Metal–organic frameworks (MOFs) are porous solids formed by the self-assembly of metal ions and ligands, and their ionic conduction has been widely studied in recent years. In particular, anionic MOFs can propagate only certain introduced cations as carriers. In a previous study, single-ion conduction of Mg^{2+} with an anionic MOF was reported, however, MOFs with other divalent metal ions have not been studied. In this study, some divalent metal ions (Ca^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+}) were introduced, and their conductivities were systematically evaluated. As in the previous study, SU-102-Ca, SU-102-Zn, and SU-102-Pb were synthesized by ion exchange reaction. The prepared samples were identified by powder X-ray diffraction, ^1H NMR, and nitrogen adsorption isotherm measurements. The conductivity measurements under organic guest vapors revealed guest-induced ionic conduction similar to that observed with Mg^{2+} .

Keywords : Metal–organic frameworks; Ionic conduction

配位高分子(PCP または MOF)は、金属イオンと配位子との自己集積により形成される多孔性固体であり、イオン伝導体としての研究が近年盛んに行われている。中でもアニオン性配位高分子は、導入した特定のカチオンのみをキャリアとして伝播させることができる。先行研究ではアニオン性配位高分子である SU-102¹⁾に Mg^{2+} を導入した SU-102-Mg を合成し、ゲスト蒸気存在下において高イオン伝導性を示すことが報告されている²⁾。しかし他の二価金属イオンを導入したアニオン性配位高分子の合成やイオン伝導特性については未だ明らかにされていない。そこで本研究では Mg^{2+} とは異なる種々の二価金属イオン(Ca^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+})を導入し、その伝導性を系統的に評価した。

先行研究と同様に、イオン交換によって SU-102-Ca、SU-102-Zn、SU-102-Pb を合成した。合成した試料は粉末 X 線回折、核磁気共鳴、窒素吸着等温線測定等により同定した。有機ゲスト分子の蒸気流通下でのイオン伝導度を測定

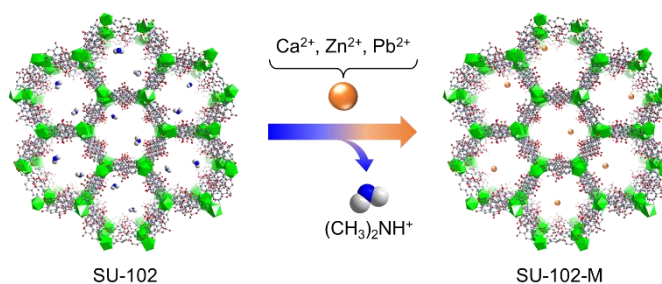


図 1. イオン交換によるカチオン導入

したところ、 Mg^{2+} の場合と類似した高イオン伝導性を示すことが分かった。

- 1) E. Svensson Grape, A. J. Chacón-García, S. Rojas, et al., *Nature Water*, **2023**, 1, 433–442.
- 2) S. Niwa, M. Sadakiyo, et al., *Dalton Trans.*, **2024**, 53, 12043–12046.

遷移金属イオンを細孔内に導入した配位高分子の合成と物性

(東理大¹⁾) ○鈴木 麻友¹・貞清 正彰¹

Synthesis and Physical Property of a Metal–Organic Framework Including Transition Metal Ions in its Pores (¹Tokyo University of Science) ○Mayu Suzuki,¹ Masaaki Sadakiyo¹

Metal–organic frameworks (MOFs) are porous solids composed of metal ions and organic ligands. Recently, ionic conductors utilizing their nanoscale pores have been actively investigated. In a previous study, it was reported that MOFs including magnesium ions exhibit high ionic conductivity under guest vapor. In this study, we synthesized MOFs including transition metal ions, and evaluated their physical properties. MOF-808, which has large three-dimensional pores, was selected as the mother framework. Ni(TFSI)₂ (TFSI[−] = Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide) was introduced into MOF-808 with impregnation method to form MOF-808 ⊃ {Ni(TFSI)₂}_x. The samples were characterized with X-ray powder diffraction, nitrogen adsorption, and ICP-AES measurements. The ionic conductivity was evaluated by alternating current impedance measurements.

Keywords : Metal–organic framework; Transition metal ion

配位高分子 (PCP または MOF) は金属イオンと有機配位子からなる多孔質固体であり、近年そのナノスケールの細孔を活用したイオン伝導体の研究が盛んに行われている。先行研究では、細孔内にマグネシウムイオンを導入した配位高分子のイオン伝導性が、ゲスト分子の蒸気存在下において向上し、特にアセトニトリル蒸気存在下では超イオン伝導性を示すことが報告されている¹⁾。本研究では新たな二価カチオン伝導体の開発を目的に、イオンキャリアとして遷移金属イオンであるニッケル(II)イオンを導入した配位高分子の合成とその物性の評価を行った。母骨格には三次元の大口径の細孔を有する MOF-808 を選定し、これを既報²⁾に従い合成した。次に、

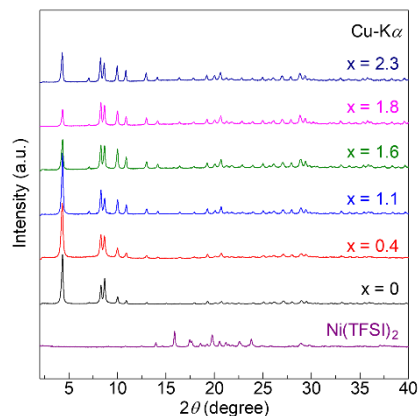


図 1. MOF-808 ⊃ {Ni(TFSI)₂}_x の XRPD パターン

Ni(TFSI)₂ (TFSI[−] = Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide) のエタノール溶液に MOF-808 を浸漬し、70°C で 5 日間加熱してエタノールを蒸発させることでニッケル(II)塩を導入した試料 MOF-808 ⊃ {Ni(TFSI)₂}_x を合成した。粉末 X 線回折測定 (図 1) により、ニッケル塩導入後も MOF-808 の構造が維持されていることを確認し、窒素吸着等温線測定および ICP 発光分光分析法により、ニッケル(II)塩が細孔内に導入されていることを確認した。また、交流インピーダンス測定により試料のイオン伝導特性の評価を試みた。

1) Y. Yoshida, M. Sadakiyo, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 8669–8675.

2) H. Furukawa, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 4369–4381.

アニオン伝導体を指向したフッ化物イオン含有配位高分子の合成とイオン伝導性

(東理大¹⁾) ○吉濱 太晴¹・貞清 正彰¹

Synthesis and Ionic Conductivity of Fluoride Ion-Containing Coordination Polymers Aimed at Anion Conductors (¹Tokyo university of science) ○Taisei Yoshihama,¹ Masaaki Sadakiyo¹

Metal-organic frameworks (MOFs) are porous solids formed through self-assembly of metal ions and organic ligands. Previous studies have demonstrated that MOFs incorporating metal cations within their pores exhibit superionic conductivity at room temperature under specific guest vapor. However, reports on their application as anion conductors are still few. In this study, we synthesized MOFs containing fluoride ions—an anion known for its strong electrostatic interactions and low mobility—and evaluated its characteristics and ionic conductivity. MOF-808 was synthesized as the mother framework, according to a previous report. The fluoride ion salt, tetrabutylammonium fluoride (TBAF), was introduced into the pores of MOF-808 via an impregnation method, resulting in MOF-808 \rightarrow (TBAF)_x. The samples were characterized through nitrogen adsorption, X-ray powder diffraction, and ¹H NMR measurements. The ionic conductivity was also evaluated by alternating current impedance measurements under guest vapors.

Keywords : Metal-organic frameworks; Fluoride ion; Ionic conductor

配位高分子(PCP または MOF)は、金属イオンと有機配位子が自己集積して形成される多孔質固体であり、近年、イオン伝導体としての研究が盛んに行われている。先行研究では、その細孔内に金属カチオンを導入した化合物が室温で特定のゲスト分子の蒸気下において超イオン伝導性を示すことなどが報告されている¹⁾。しかしこれまでに、配位高分子を用いたアニオン伝導体の報告例は未だ少ない。本研究では、アニオンの中でも静電相互作用が強く伝導が困難であるフッ化物イオンを細孔内に包接した配位高分子を合成し、その同定とイオン伝導性を評価した。

既報²⁾に従い、フッ化物イオンを包接する母骨格として MOF-808 を合成し、その細孔内にフッ化物イオン塩であるテトラブチルアンモニウムフルオリド (TBAF) を含浸法により導入し、MOF-808 \rightarrow (TBAF)_x を合成した。窒素吸着等温線(図 1)において、TBAF の導入量が増加するにつれて窒素吸着量が減少したことに加え、XRPD 測定および ¹H NMR 測定の結果より、細孔内への TBAF の導入に成功したことが確認された。また、交流インピーダンス測定により、特定のゲスト分子の蒸気下で、高イオン伝導性を示すことが明らかとなった。

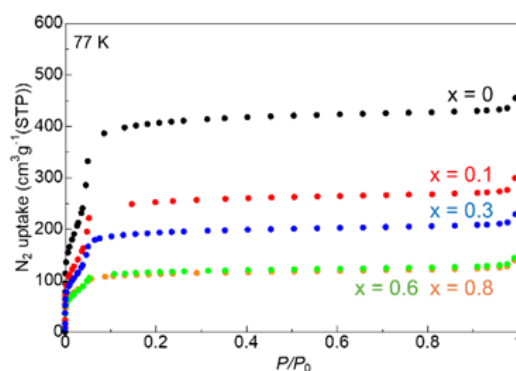


図 1. MOF-808 \rightarrow (TBAF)_x の窒素吸着等温線

1) Y. Yoshida, M. Sadakiyo, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 8669–8675.

2) H. Furukawa, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 4369–4381.

均一に制御されたポリイミドゲルのメソ細孔内における NanoMOF 合成と構造解析

(京大院理¹・京大院工²) ○倉橋 あい¹・根来 大基¹・西口 大智²・Ellan Berdichevsky²・堀毛 悟史¹・金森 主祥¹

NanoMOF Growth in Polyimide Gels with Uniformly Controlled Mesopores (¹*Graduate School of Science, Kyoto University*, ²*Graduate School of Engineering, Kyoto University*)

○Ai Kurahashi,¹ Masaki Negoro,¹ Taichi Nishiguchi,² Ellan Berdichevsky,² Satoshi Horike,¹ Kazuyoshi Kanamori¹

Nano-sized metal-organic frameworks (NanoMOFs) are expected to have improved catalytic performance due to their high accessible surface areas and abundant reactive sites. Nanoparticulation requires controls of the substrate diffusion rate and the number of nucleation sites. While methods such as MOF formation in microemulsion¹⁾ and the use of microwave to induce localized nucleation²⁾ are known, crystallinity of the resultant nanoMOFs is reported to be low. In this study, we tried to synthesize nanoMOFs in polyimide gels³⁾ (Fig. 1). The diffusion rate of MOF precursor was controlled by using polyimide gels with pores of different sizes. It was also confirmed in this study that the heterogeneous nucleation, induced at interfaces between pore skeletons of polyimide gel and the precursor solution, contributed to the size control of MOF. The MOF particles synthesized in polyimide gels with different pore sizes were characterized by microscopic and spectroscopic techniques.

Keywords: MOF; Nanoparticulation; Polymer; Gel

金属-有機構造体 (MOF) は均一な細孔と高い比表面積を特徴とし、触媒やガス分離・貯蔵等の機能を有する。特にナノ粒子化された金属-有機構造体 (nanoMOF) は、表面積や反応活性サイトの増大による触媒能の向上が観察される。ナノ粒子化には基質の拡散速度や核生成の制御が求められる。マイクロエマルジョンを用いる方法¹⁾や、マイクロ波を用いて局所的に核生成を引き起こす方法²⁾などの手法が知られているが、十分な配位平衡を経ないために結晶性が下がるという欠点がある。

本研究は、均一なメソ細孔構造を有するポリイミドゲル³⁾ (Fig. 1) を用いた nanoMOF の合成法の開発を目的とした。異なるサイズの細孔を有するポリイミドゲルを用いることで MOF 前駆体の拡散速度を制御した。また、前駆体溶液に接する界面を増やすことにより MOF の不均一核生成が誘発されることも本研究内で確認し、ポリイミドゲルの高い比表面積によって不均一核生成を誘導した。本発表ではポリイミドゲルを使用して合成した MOF 粒子の形状および構造の解析について議論する。

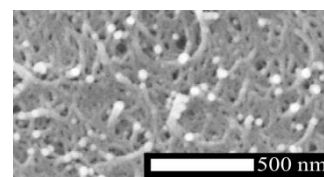


Fig. 1. Porous morphology of the polyimide aerogel

1) D. Tanaka *et al.*, *Nature Chem.*, **2010**, 2, 410

2) Z. Ni *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 12394

3) 根来大基・金森主祥「透明な脂環式ポリイミドエアロゲルの作製と評価」日本化学会第 104 春季年会 (2024)

カルボキシ基で修飾した Fe(II) 単核錯体の構造及びスピנקロスオーバー特性

(筑波大院数物) ○鈴木 大成・志賀 拓也・三原 のぞみ・二瓶 雅之

Structure and spin-crossover property of a Fe(II) mononuclear complex functionalized with carboxyl groups (*Degree Programs in Pure and Applied Sciences, Graduate School of Science and Technology, University of Tsukuba*) ○Taisei Suzuki, Takuya Shiga, Nozomi Mihara, Masayuki Nihei

Metal-Organic Frameworks that show spin-crossover phenomenon (SCO-MOFs) have particular interest due to their characteristic properties originating from the porous structure, such as guest-induced SCO. Most SCO-MOFs are based on Hofmann-like structures composed of $[M(CN)_4]^{2-}$ or $[M(CN)_2]^-$ units and pillar-type linker ligands. Our objective is to synthesize novel SCO-MOFs composed of mononuclear Fe(II) SCO complexes. In this presentation, we report the structure and magnetic properties of a novel Fe(II) monomolecular complex, $[Fe(H_4L)_2](BF_4)_2 \cdot 4H_2O$ ($H_4L = 3,3'$ -(pyridine-2,6-diyl)bis(1*H*-pyrazole-5-carboxylic acid)), which has a potential to be a building unit of new SCO-MOFs. (**Fig.**) The electronic state of the complex ion in solution is also reported.

Keywords: Fe(II) complex, Spin-crossover, Carboxyl groups

スピנקロスオーバーを示す多孔性配位高分子(SCO-MOF)は、細孔を利用したゲスト誘起 SCO などの特徴的な現象を示すため注目されている。報告されている SCO-MOF の多くは、シアノ金属錯体ユニット($[M(CN)_4]^{2-}$ または $[M(CN)_2]^-$)とピラー型配位子が Fe(II)イオンに配位した Hofmann 型 MOF であり、空孔設計の自由度に乏しい。本研究では、三座配位子 $bpp = 2,6$ -bis(pyrazolyl)pyridine のカルボン酸誘導体を用いて、多彩な細孔構造と電子状態を実現可能な新たな SCO-MOF を作ることを目的として研究を行った。本発表では bpp のピラゾリル基の 5 位をカルボキシ基で修飾した配位子 3,3'-(pyridine-2,6-diyl)bis(1*H*-pyrazole-5-carboxylic acid) (H_4L)からなる Fe(II)単核錯体 $[Fe(H_4L)_2](BF_4)_2 \cdot 4H_2O$ の結晶構造と磁気的性質(**Fig.**)、および溶液中における電子状態について報告する。

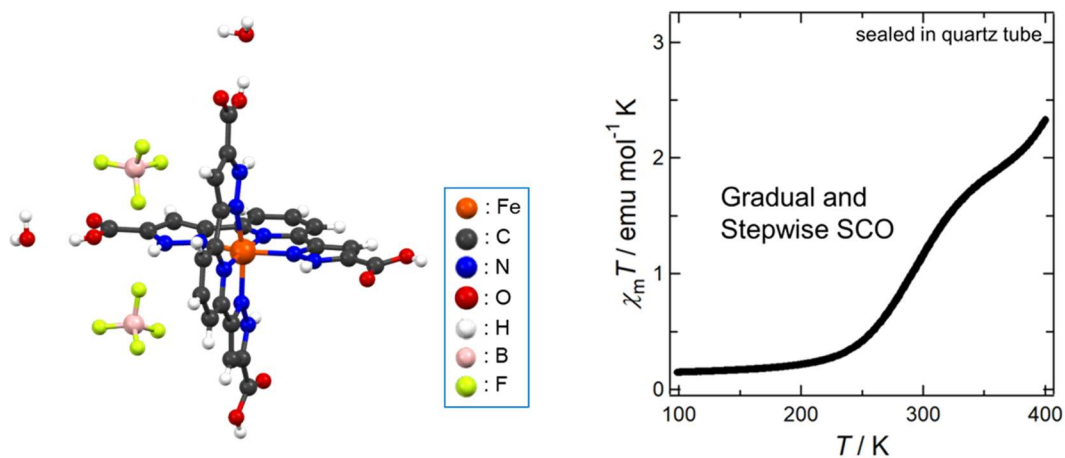


Fig. Crystal structure and magnetic properties of $[Fe(H_4L)_2](BF_4)_2 \cdot 4H_2O$

キラル 8 核 Eu(III)錯体のイオン応答性と発光特性

(奈良先端大物質¹⁾) ○黒田 歩夢¹・山田 美穂子¹・河合 壯¹

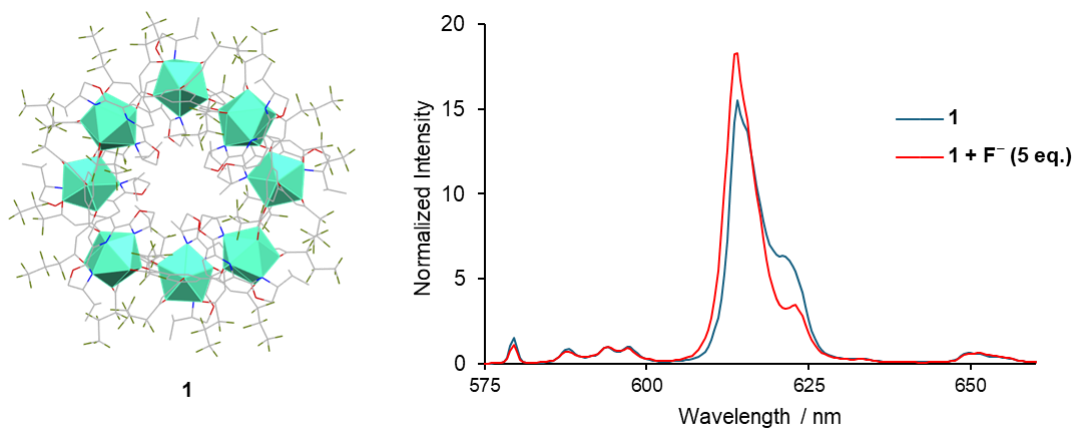
Luminescence Properties of Chiral Cage-Shaped Octanuclear Eu(III) Complexes and Sensing Properties (¹*Division of Materials Science, Nara Institute of Science and Technology*) ○ Ayumu Kuroda,¹ Mihoko Yamada,¹ Tsuyoshi Kawai¹

Luminescent metal-organic caged (MOC) compounds have recently been extensively studied for ion-selective recognition and ion-responsive fluorescence sensors.¹ We have recently reported a chiral caged octanuclear Eu(III) complex and its luminescence and circularly polarized luminescence (CPL) nature.² Taking the X-ray structure with central pore in the cage of about 0.26 nm into account, we here studied anion-responsibility in luminescence and CPL capability.

Keywords : Europium, Luminescence, Metal-Organic Cage, Molecular Recognition, Circularly Polarized Luminescence

金属錯体ケージ (MOC) は、金属イオンと有機配位子が配位駆動型自己組織化によって構築可能な三次元構造体であり、その内包空間を利用して特定のアニオンを選択的に捕捉できる例が近年多数報告されている¹⁾。

我々は最近、強い発光を示すケージ状キラル 8 核 Eu(III)錯体 (**1**) の円偏光発光 (CPL) 特性について報告した²⁾。本研究では **1** のケージ構造内部に約 0.26 nm 程度の空隙が存在することに着目し、そのイオン応答性を検討した。具体的には **1** の溶液に TBAF を導入したところ、発光スペクトルの変化とともに発光量子収率が 34% から 48% へと大きく向上することを見いだした。Cl⁻および Br⁻などのハロゲン化物イオンに対しても同様の発光応答性が確認された。F⁻添加後の¹H NMR では一部ピークの化学シフトが変化し、F⁻が内包空間に取り込まれた可能性が示唆された。添加前後における CPL 測定値は、いずれの場合も 1.25 とほぼ一定の値を示した。さらに Tb(III) や Sm(III) などのケージ状キラル 8 核錯体についても報告する。



1) Custelcean, R. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43 (6), 1813–1824.

2) Tan, Y. B.; Okayasu, Y.; Katao, S.; Nishikawa, Y.; Asanoma, F.; Yamada, M.; Yuasa, J.; Kawai, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, 142 (42), 17929–17936.

銅(II)で架橋された2種類のタングステン酸ユニットをもつ鎖状ポリオキソメタレートの合成と構造

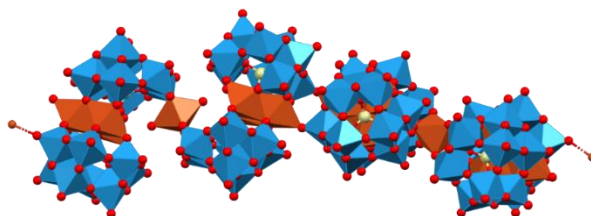
(日本大学大学院総合基礎科学研究科¹・日本大学文理学部²)○和田 玲於¹、石崎 聡晴²、尾関 智二²

Synthesis and structure of an 1-D polyoxometalate consisting of two different silicotungstate units bridged by copper(II) ions (¹Graduate School of Integrated Basic Sciences, Nihon University, ²College of Humanities and Sciences, Nihon University) ○Reo Wada¹, Toshiharu Ishizaki², Tomoji Ozeki²

We report a novel polyoxometalate structure, $[\{\text{Cu}(\text{OH}_2)_2[\text{Cu}_3(\text{SiW}_8\text{O}_{31})(\text{SiW}_9\text{O}_{34})]_2\}_2]^{52-}_\infty$, synthesized through a straightforward reaction of $\text{K}_8[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ and $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in a KCl solution under heating and stirring. The structure is based on a $[\text{Cu}_3(\text{SiW}_8\text{O}_{31})(\text{SiW}_9\text{O}_{34})]^{14-}$ unit, where a triangular Cu_3 subunit is sandwiched between a $[\text{SiW}_8\text{O}_{31}]^{10-}$ subunit and a $[\text{SiW}_9\text{O}_{34}]^{10-}$ subunit. Two of these units symmetrically coordinate to a mononuclear Cu^{2+} , forming a dimeric structure of $\{\text{Cu}(\text{OH}_2)_2[\text{Cu}_3(\text{SiW}_8\text{O}_{31})(\text{SiW}_9\text{O}_{34})]_2\}^{26-}$. Moreover, the unsaturated coordination sites of the Cu_3 subunits are coordinated by terminal oxygen atoms of adjacent $[\text{Cu}_3(\text{SiW}_8\text{O}_{31})(\text{SiW}_9\text{O}_{34})]^{14-}$ units, resulting in an extended 1-D structure of an alternately twisted arrangement of the dimeric $\{\text{Cu}(\text{OH}_2)_2[\text{Cu}_3(\text{SiW}_8\text{O}_{31})(\text{SiW}_9\text{O}_{34})]_2\}^{26-}$ units. This unique structure incorporates $[\text{SiW}_8\text{O}_{31}]^{10-}$ and $[\text{SiW}_9\text{O}_{34}]^{10-}$ subunits, which differ in the number of tungsten atoms.

Keywords : Polyoxometalate, 1-D structure, Cu(II)

$\text{K}_8[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ と $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を KCl 溶液中中で加熱攪拌することにより合成した新規ポリオキソメタレート $[\{\text{Cu}(\text{OH}_2)_2[\text{Cu}_3(\text{SiW}_8\text{O}_{31})(\text{SiW}_9\text{O}_{34})]_2\}_2]^{52-}_\infty$ の構造を報告する。本構造は、三角形の Cu_3 サブユニットが $[\text{SiW}_8\text{O}_{31}]^{10-}$ サブユニットと $[\text{SiW}_9\text{O}_{34}]^{10-}$ サブユニットに挟み込まれる形で形成される $[\text{Cu}_3(\text{SiW}_8\text{O}_{31})(\text{SiW}_9\text{O}_{34})]^{14-}$ ユニットを特徴とする。このユニットが2つ対称的に単核 Cu^{2+} を挟み込むことで二量体構造 $\{\text{Cu}(\text{OH}_2)_2[\text{Cu}_3(\text{SiW}_8\text{O}_{31})(\text{SiW}_9\text{O}_{34})]_2\}^{26-}$ が構築されている。さらに、 Cu_3 サブユニットの不飽和配位サイトには隣接する $[\text{Cu}_3(\text{SiW}_8\text{O}_{31})(\text{SiW}_9\text{O}_{34})]^{14-}$ ユニットの末端 W-O が配位することにより、二量体構造 $\{\text{Cu}(\text{OH}_2)_2[\text{Cu}_3(\text{SiW}_8\text{O}_{31})(\text{SiW}_9\text{O}_{34})]_2\}^{26-}$ が交互にねじれて結合して一次元構造 $[\{\text{Cu}(\text{OH}_2)_2[\text{Cu}_3(\text{SiW}_8\text{O}_{31})(\text{SiW}_9\text{O}_{34})]_2\}_2]^{52-}_\infty$ が形成される。本構造はタングステンの数が異なる $[\text{SiW}_8\text{O}_{31}]^{10-}$ と $[\text{SiW}_9\text{O}_{34}]^{10-}$ サブユニットが交互に配置された構造を特徴とする。



$[\{\text{Cu}(\text{OH}_2)_2[\text{Cu}_3(\text{SiW}_8\text{O}_{31})(\text{SiW}_9\text{O}_{34})]_2\}_2]^{52-}_\infty$ の構造

四座配位子をもつ白金 (II) 錯体の合成と物性について

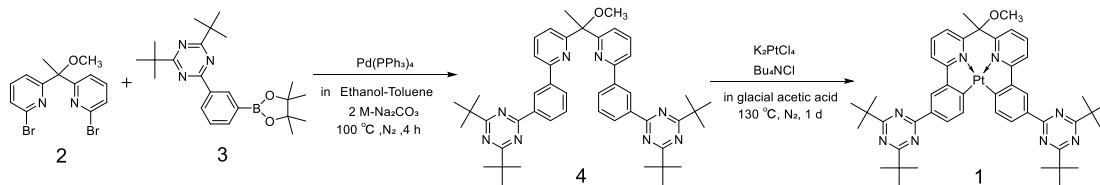
(城西大院理¹・産総研²) ○奥山和紀¹・今野英雄²・橋本雅司¹

Synthesis and Properties of Platinum(II) Complexes with Tetradentate Ligands (¹Graduate School of Science, Josai University, ²AIST) ○Kazuki Okuyama¹, Hideo Konno², Masashi Hashimoto¹

Luminescent platinum (II) complexes were investigated because of their great potential in both luminescent sensors and electroluminescent material. we have investigated luminescent platinum(II) complexes with high chromatic purity. In this study, we reported the synthesis and emission properties of platinum complex (1), which incorporates a tetradentate ligand derived from phenylpyridine units with triazine groups. The second emission peak of complex 1 is suppressed compared with a complex lacking triazine groups. This novel platinum complex, which exhibited high emission efficiency ($\lambda_{\text{max}}=514$ nm, $\phi=0.90$, FWHM=52 nm) in dichloromethane solution.

Keywords : Luminescence, Complex, Platinum, Phosphorescence, Organometallic complexes

近年、白金(II)四座配位子錯体で半値幅の狭い発光スペクトルが得られることが報告され、注目されている¹⁾。一方、我々はフェニルイミダゾール配位子にトリアジン基を導入することで無置換の錯体に比べ鋭いスペクトル形状が得られることを見出している。本研究では、共役系が繋がらないメチレン基でフェニルピリジン骨格を架橋した四座配位子をもつ金属錯体を合成し、その発光特性を評価した。



Scheme 1

錯体 1 は Scheme 1 に従って合成した。1 のジクロロメタン溶液 (1.39×10^{-5} M) の吸収スペクトルとその溶液を脱気し測定した発光スペクトルを Fig. 1 に示す。吸収スペクトルでは 268 nm 付近に $\pi-\pi^*$ 遷移による吸収帯が観測され、347 nm 付近に ¹MLCT 遷移による吸収帯が観測された。また、発光スペクトルでは $\lambda_{\text{max}}=514$ nm、半値幅 52 nm、発光収率 $\phi=0.90$ の優れた緑色発光を示した。

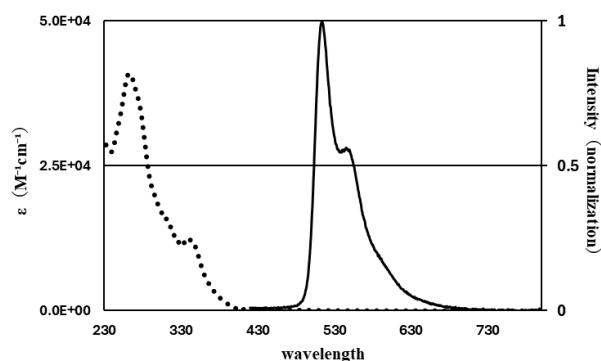


Fig. 1. Absorption and Emission spectra of complex 1 in CH_2Cl_2 .
Dashed Line : Abs., Solid Line : Emission.

1) J. Sun, S. Kim, C. Chu, et al., *Nature Photonics*, **2022**, 16, 212.

カルコン誘導体からなる金属錯体を用いた発光 ON-OFF 現象を利用した迅速なアンモニアセンシング

(城西大院理) ○向山 舞・仲谷 学

Rapid ammonia sensing by the luminescence ON–OFF behavior of metal complexes composed of chalcone-based ligands (*Graduate School of Science, Josai University*) ○Mai Mukoyama, Manabu Nakaya

Ammonia (NH_3) is widely used as an energy source, but the NH_3 gas itself is highly toxic and corrosive to the human body and the environment, so the development of detection technology has been widely pursued^[1]. In particular, the functions and properties of metal complexes based on their spin and electrons can respond relatively instantly to physical and chemical stimuli, and various stimuli-responsive metal complexes have been extensively studied. In this study, we evaluated the luminescence response of cobalt(II) complex molecules with various substituents to NH_3 vapor. We found that after exposure to NH_3 vapor, each complex changed its color and exhibited a luminescence derived from the original ligand. This is maybe because that NH_3 molecules inhibited original ligand to coordinate to cobalt(II) ion, and the NH_3 molecules themselves coordinated to cobalt(II) metal center, wherein the coordination-free original ligand showed luminescence again. Details will be discussed in the presentation.

Keywords : Cobalt(II) complex, Ammonia sensing, Luminescence.

アンモニア (NH_3) は、エネルギー源として広く活用されている一方で、 NH_3 ガスそのものは人体や環境に対する毒性と腐食性が非常に高いことから、その検出技術の開拓はこれまで広く行われてきた^[1]。中でも、金属錯体の有するスピンや電子に基づく機能・特性は物理的・化学的刺激に対して比較的即座に応答可能であり、様々刺激応答性金属錯体が広範に研究されてきた。

本研究では、種々の置換基を有する錯体分子の NH_3 蒸気に対する発光応答性の評価を行った。 NH_3 蒸気曝露後の各錯体は、元素分析および熱重量測定から NH_3 を含んでいることがわかった。また、各錯体は NH_3 蒸気に晒すと色が変色し、配位子に由来する発光現象を示すことが明らかになった。これは、 NH_3 分子の配位置換によるものと期待できるが、軸位の塩素 Cl 元素の NH_3 置換では、配位子の発光特性の再発現は生じない。すなわち、 NH_3 分子が金属イオンに配位する際にピリジン窒素 N との配位結合を解離させることで、再度、配位子の発光が生じたと考えている。アンモニア蒸気曝露後の錯体試料を空気乾燥もしくは加圧することで、元の非発光状態に戻り、繰り返し利用可能であることも確認している。その他詳細な議論は当日述べる予定である。

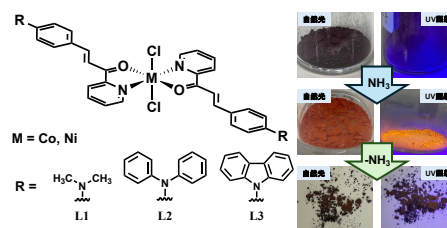


図 左：本研究で合成した配位子および錯体。右： NH_3 曝露前後での錯体 L1-Co の発光現象の変化

[1] D. Kwak, *et al.*, *Talanta*, **2019**, 204, 713–730.

ヘリカルな 6 座配位子を有するランタニド錯体の電子構造

(青山学院大理工¹・コンフレックス(株)²)○師岡 和希¹・中山 尚史²・大野 礼雄¹・長谷川 美貴¹

Electronic structures of lanthanide complexes with a series of helical hexadentate ligands (¹*Coll. Sci. & Eng., Aoyama Gakuin Univ.*,²*CONFLEX Co.*) ○ Kazuki Morooka,¹ Naofumi Nakayama,² Reo Ohno,¹ Miki Hasegawa¹

Hitherto, the ligand L, composed of two bipyridines bridged by an ethylenediamine, and its helical lanthanide (Ln) complexes have been reported. The ff emission of the Ln ion is induced by the excitation of the π -electronic system ligands through intramolecular energy transfer. Ligand modification enhances intensity and induces circularly polarized emission. The intramolecular energy transfer and luminescence efficiency of Tb complexes with a series of derivatives of L were evaluated by the computational chemistry. For example, the luminescence intensity of TbLH, with the reducing of azomethine group, significantly increased caused by the energy transfer facilitated. In this study, we aim to elucidate the luminescence possibilities of a series of Ln complexes with L and its derivatives from the theoretical points of view using the *ab initio* and TD-DFT.

Keywords : Lanthanide Complexes, Structural Optimization; Excited State Wavefunctions

これまで、2 個のビピリジンを経チレンジアミンで架橋した配位子 L およびヘリカルな錯体 LnL を報告している¹⁾。Ln イオンの ff 発光は、 π 電子系配位子の光励起から分子内エネルギー移動を介して増強される。例えば、Ln の本来の電子構造により、LnL の ff 遷移は周囲の環境に依存せず、ほぼ同じ発光波長位置を示すが、L の誘導化により強度の増強や円偏光などが発現する。畑中らは、計算化学からポテンシャルエネルギー局面を求め、TbL やその誘導体の相対的な分子内エネルギー移動や発光の効率について予測している²⁾。事実、TbL はアゾメチン部位の還元によりエネルギー移動しやすくなり、発光強度が著しく増加する³⁾。EuL はキラル源を架橋部位に導入すると円偏光発光を発現する⁴⁾。一連の LnL の ff 発光は光アンテナである L の電子構造に寄与するため、計算化学の立場から電子遷移を比較することは次の分子設計の指針に有用である。そこで、錯形成した一連の L の電子遷移の波動関数に注目し、先の発光の挙動を説明することを目的とし、興味深い結果が得られたので報告する。

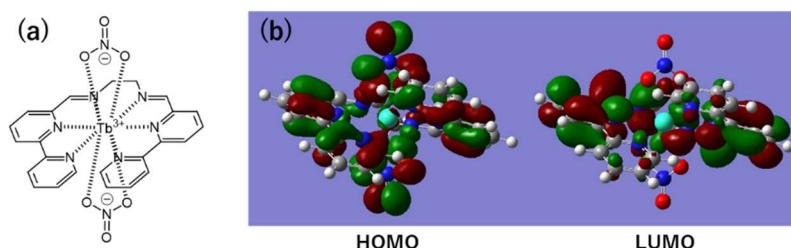


Fig.1 (a) molecular structure and (b) MO's of TbL.

- 1) M. Hasegawa, *et al.*, *New J. Chem.*, 2014, **38**, 1225-1234.
- 2) M. Hatanaka, *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2018, **20**, 3328-3333.
- 3) S. Ogata, *et al.*, *Dalton Trans.*, 2018, **47**, 7135-7143.
- 4) M. Hasegawa, *et al.*, *ChemPlusChem* 2020, **85**, 294-3.

ビス(ジフェニルホスフィノ)チオフェンを配位子に有する第 11 族金属錯体の合成と物性

(城西大院理) ○梅津 風太・鈴木 光明・橋本 雅司

Synthesis and properties of coinage metal complexes coordinated Bis(diphenylphosphino) thiophene (*Josai University Graduate School of Science*) ○Futa Umedzu, Mitsuaki Suzuki, Masashi Hashimoto

Coinage metal complexes bearing 1,2-bis(diphenylphosphino)benzene (dppb) ligands exhibit excellent luminescence properties, catalytic activity, and stimulus responsiveness, demonstrating potential for diverse applications. In this study, we replaced the central benzene ring in dppb with a thiophene ring to obtain 3,4-bis(diphenylphosphino)thiophene (dppt). The dppt ligand was synthesized via the dilithiation of 3,4-dibromothiophene, followed by reaction with chlorodiphenylphosphine. Subsequently, the corresponding coinage metal chloride complexes **1a–c** were prepared from dppt and characterized by ^1H and ^{31}P NMR spectroscopy, as well as single-crystal X-ray diffraction analysis. The copper complex (**1a**) and silver complex (**1b**) were both found to adopt chloro-bridged dimeric structures, whereas the gold complex (**1c**) featured a dinuclear structure with an Au–Au bond. The powder sample of **1b** exhibited pale blue emission ($\lambda_{\text{max}} = 479$ nm at room temperature and $\lambda_{\text{max}} = 483$ nm at 77 K) upon excitation at 350 nm. The emission lifetime of **1b** at room temperature was 20 μs .

Keywords : Metal Complexes; Luminescence; Coinage Metal

1, 2-ビス(ジフェニルホスフィノ)ベンゼン(dppb)を持つ第 11 族金属錯体は、発光特性や触媒活性、刺激応答性に優れ、多様な応用可能性を示されてきた¹⁾。本研究では、dppb の中心のベンゼン環をチオフェン環に置換した 3, 4-ビス(ジフェニルホスフィノ)チオフェン(dppt)を配位子に有する第 11 族金属錯体を合成し、物性を評価した。

3, 4-ジブロモチオフェンをジリチオ化した後にジフェニルクロロホスフィンと反応させて合成した dppt を配位子に持つ第 11 族金属の塩化物錯体 **1a–c** を合成した。(Fig. 1) これらの構造決定は、 ^1H NMR, ^{31}P NMR, 単結晶 X 線構造解析で行った。

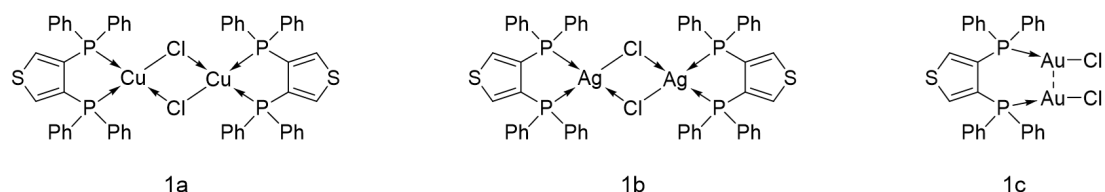


Fig. 1. Structure of coinage metal complexes with dppt ligand.

1a, 1b はクロロブリッジダイマー構造をとっており、**1c** では Au–Au 結合が観測された。また、**1b** の粉末を 350 nm で励起すると室温では $\lambda_{\text{max}} = 479$ nm、77 K では $\lambda_{\text{max}} = 483$ nm の淡青色発光が観測された。**1b** の室温での発光寿命は 20 μs であった。

1) Toward highly efficient TADF-active Cu(I), Ag(I) and Au(I) carbene complexes using symmetry-based design strategy. N. P. Gritsan, et. al., *Inorg. Chem. Front.*, **2024**, 11, 8778.

スズ-硫黄結合を有する一次元含硫黄金属有機構造体の合成と物性

(関西学院大理¹・関西学院大理工²)○開優登¹・秋吉亮平¹・門脇宏樹²・田中大輔¹

Synthesis and Properties of One-Dimensional Metal-Organic Frameworks with Tin-Sulfur Bonds (¹School of Science, Kwansei Gakuin University, ²School of Science and Engineering, Kwansei Gakuin University) ○¹Yuto Hiraki, ¹Ryohei Akiyoshi, ²Hiroki Kadowaki, ¹Daisuke Tanaka

Metal-organic frameworks are porous materials composed of metal ions or clusters and organic bridging ligands. We have reported [Pb(Hdtd)₂·DMSO] (**KGF-2(Pb)·DMSO**), a one-dimensional MOF composed of Pb(II) and 6-(dibutylamino)-1,3,5-triazine-2,4- dithiol (H₂dtd). The crystal structure of **KGF-2(Pb)** reversibly change their structures and properties in response to guest adsorption. In this study, we have synthesize **KGF-2(Sn)·DMSO**, which is isostructural to **KGF-2(Pb)·DMSO**. Methanol vapor adsorption measurements showed that they exhibit abrupt uptake at a specific pressure and the onset pressure for **KGF-2(Pb)** and **KGF-2(Sn)** are $P/P_0 = 0.25$ and 0.15 , respectively.

Keywords: metal-organic frameworks, Tin

【緒言】金属-有機構造体 (MOF) は、金属イオンまたはクラスターと有機架橋配位子で構成される多孔質性材料である。その中でもゲスト分子の吸着時に構造変化を伴う MOF は「フレキシブル MOF」と呼ばれ、ガス貯蔵およびガス分離への応用が期待されている。当研究室では、鉛二価イオンと 6-(dibutylamino)-1,3,5-triazine-2,4- dithiol (H₂dtd) から成る一次元 MOF である [Pb(Hdtd)₂·DMSO] (**KGF-2(Pb)·DMSO**) の合成に成功している¹⁾。**KGF-2(Pb)·DMSO** は結晶中に細孔を有し、溶媒に使用したジメチルスルホキシド (DMSO) がゲスト分子として含まれており、DMSO を除去した **KGF-2(Pb)** は構造が変化して、溶媒分子を吸着するフレキシブル MOF であることを明らかにしている。本研究では、**KGF-2(Pb)·DMSO** の中心金属を毒性の低いスズに変えた **KGF-2(Sn)·DMSO** の合成を試みた。

【結果と考察】酢酸スズと H₂dtd を DMSO-アセトニトリル混合溶媒中に溶解し、ソルボサーマル合成によって無色針状結晶を得た。単結晶 X 線構造解析の結果、**KGF-2(Pb)·DMSO** と同様の構造を持つ一次元 MOF である **KGF-2(Sn)·DMSO** の合成に成功した(Figure 1a)。メタノール蒸気吸着測定を行ったところ、**KGF-2(Pb)** では相対圧 0.20、**KGF-2(Sn)** では相対圧 0.15 でゲート型吸着等温線が確認された(Figure 1b)。

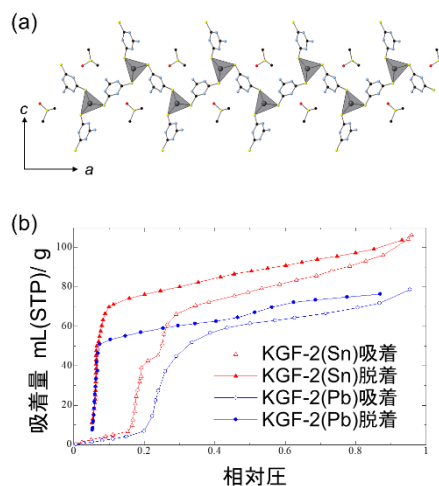


Figure 1. (a) **KGF-2(Sn)·DMSO** の結晶構造 (b) メタノール蒸気吸着等温線(298 K)

1) Y. Kamakura, R. Hamano, Y. Nakamura, K. Sugimoto, H. Yoshikawa, D. Tanaka, *Chem. Lett.* **2021**, *50*, 1053-1056.

亜鉛ジチオレン錯体を基盤とした新規発光性結晶の開拓

(立教大理) ○椋代菜月・藤原創也・横森創・松下信之

Development of novel luminescent crystals based on zinc dithiolene complexes (College of Science, Rikkyo University) ○Natsuki Mukudai, Soya Fujiwara, So Yokomori, Nobuyuki Matsushita

Zinc complexes are expected to be developed as electronic functional materials, but most d^{10} -based zinc complexes are colorless. Recently, we have synthesized zinc dithiolene complexes that exhibit visible light absorption and luminescence properties by crystallization. To clarify the detailed origin and mechanism of this coloration and luminescence, in this study, we synthesized $(R)_2[Zn(bdt)_2]$ ($R = PPh_4, NBu_4, PPh_3Et, PPh_3Pr, PBu_4$). **PPh_4** , **PPh_3Et** , and **PPh_3Pr** salts showed coloration and luminescence, while **NBu_4** and **PBu_4** salts were colorless and non-luminescent. This suggests that the counter cations play some role in the coloration and luminescence of the zinc complexes.

Keywords : Metal dithiolene complex, Luminescence, Molecular crystal

亜鉛は比較的低価格・低毒性であるため、亜鉛錯体は電子機能性材料としての開発が期待されている。一般に d^{10} 系亜鉛錯体は配位子に発色団を伴わない限り無色であり、有色の亜鉛錯体の報告例は限られている。そうしたなか、近年我々は結晶化に伴って可視光吸収・発光特性を示す亜鉛ジチオレン錯体を見出した⁽¹⁾。しかし、その呈色・発光の起源や詳細な機構については未解明な部分も多い。そこで本研究では、物質開発の観点からその起源や機構に関する知見を得るために、 $(R)_2[Zn(bdt)_2]$ 結晶の合成と構造・光機能性の調査を行った。初めに、 $(R)_2[Zn(bdt)_2]$ ($R = PPh_4, NBu_4$) を合成したところ、 **PPh_4** は呈色・発光を示した一方、 **NBu_4** は無色かつ非発光であった。次に、この性質の差異を調査するために、カチオンを変更した $(R)_2[Zn(bdt)_2]$ ($R = PPh_3Et, PPh_3Pr, PBu_4$) を合成した (Fig1)。 **PBu_4** は **NBu_4** と同様に無色・非発光であったのに対し、 **$Ph_3Et \cdot 2MeOH$** 、 **$Ph_3Et \cdot 4H_2O$** 、 **Ph_3Pr** はいずれも淡黄~黄色結晶であり、発光挙動も観測された (Fig2)。このことからこの亜鉛錯体系の呈色・発光には、対カチオンが何らかの役割を果たしていることが示唆された。

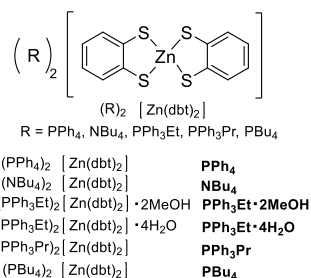


Fig.1 $(R)_2[Zn(bdt)_2]$

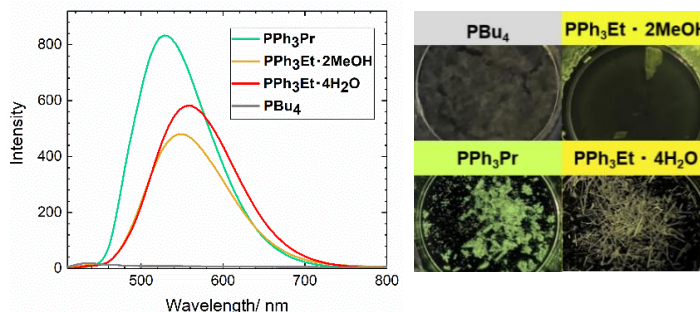


Fig.2 **$PPh_3Et \cdot 2MeOH$** , **$PPh_3Et \cdot 4H_2O$** , **PPh_3Pr** , **PBu_4** の発光スペクトル

(1) S. Yokomori *et al.*, *J. Mater. Chem. C*, **2020**, 8, 14939.

Structural Relaxation Dynamics in Photoexcited States in Gold(I)-Thiolate Coordination Polymers

(¹Graduate School of Engineering, Toyama University) ○ Kokichi Shiozawa,¹ Taishi Kobayashi,¹ Munetaka Iwamura,¹ Koichi Nozaki¹

Keywords: Relaxation Dynamics in photoexcited state; Gold(I)-Thiolate Coordination Polymer; Intersystem crossing; Femtosecond time resolved emission; Auophilic interaction

Gold(I)-thiolate coordination polymers (AuSCPs) have attracted attention as new luminescent material because of their aggregation-induced emission in the near-infrared region¹⁾ and a variety of structure in crystals.²⁾³⁾

Est (Fig. 1a) having a methyl benzoate as a substituent R has a zigzag structure, while **Ph** with a phenyl group has helical structure (Fig. 1b, c). Most AuSCPs have an absorption band in the UV region and show luminescence at 600-700 nm with a large Stokes Shift (S.S.), as shown Fig. 2. However, the structural relaxation on photoexcited states of AuSCPs remains unclear. In this study, we have investigated the structural relaxation dynamics in excited AuSCPs using femtosecond time-resolved emission spectroscopy. Immediately after the excitation of solid-state **Est**, an emission band was

observed at 450 nm, which shifted to 480 nm with a time constant of 0.1-0.2 ps and then decayed with that of 1.0 ps (Fig. 3a, b).

The rapid spectral shift is probably due to structural relaxation in Au-S framework and a time that of constant of 1.0 ps was assignable to intersystem crossing. It is found that the S.S. of S₁ is ca. 6000 cm⁻¹ (Fig. 3c), implying considerable structural deformation occurred within 0.2 ps after the excitation.

1) R. Pei, *et.al.*, *ACS Appl. Nano Mater.*, **2018**, 1, 6641–6648 2) A. Demessence, *et.al.*, *J. Mater Chem.C*, **2012**, 00, 1-11. 3) A. Demessence, *et.al.*, *Chem. Commun.* **2016**, 52, 9063-9066.

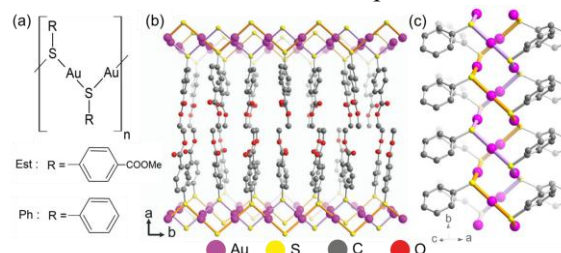


Fig. 1. (a) Structure of AuSCPs. (b) Crystal structures of **Est**²⁾ and (c) **Ph**³⁾.

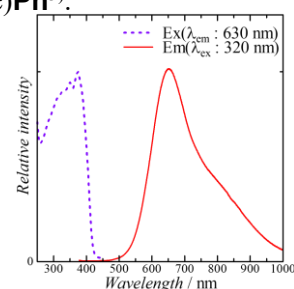


Fig. 2. Excitation and emission spectra of powder sample for **Est**.

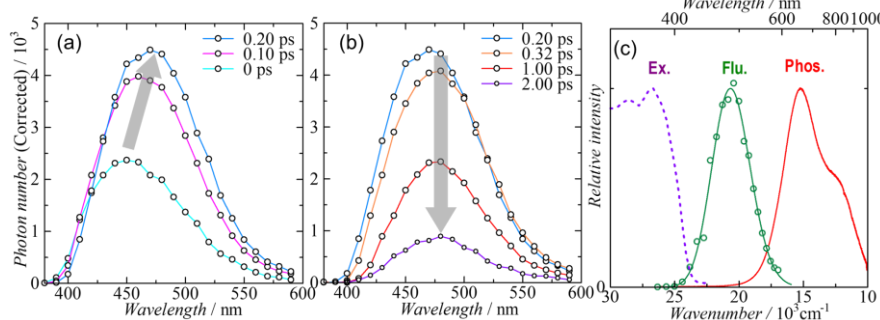


Fig. 3. (a)(b) Femtosecond time-resolved emission spectra of solid-state **Est** (λ_{ex} : 360 nm). (c) Excitation, fluorescence, and phosphorescence spectra in **Est**.

銀(I)ハロゲニド配位高分子における非発光性ビピペリジンユニットのエネルギードナー能の発現

(富大院理工) ○大野 かつら・高森 敦志・大津 英揮・柘植 清志

Energy-donor ability of non-emissive bipiperidine units in Ag(I)-halogenido coordination polymers
(Graduate School of Science and Engineering, University of Toyama) ○Katsura Ohno, Atsushi Takamori, Hideki Ohtsu, Kiyoshi Tsuge

A series of mixed-ligand coordination polymers $[\text{Ag}_2\text{Br}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{bipip})_{(1-x)}(\text{bpy})_x]_n$ (**AgBr-(bipip/bpy)**) were prepared as mixed crystals by one-pot reaction of AgBr, PPh_3 , bipip and bpy with various reaction ratio of bipip and bpy. **AgBr-(bipip/bpy)** were emissive at room temperature in the solid state, displaying same emission bands assignable to phosphorescence from bpy units. On the other hand, the edge of their excitation spectra showed hypsochromic shift as bpy reaction ratio decreased, indicating the energy transfer from non-emissive bipip units to bpy units. The energy transfer was also supported by their emission spectra at lower temperatures.

Keywords :Silver; Luminescence; One-dimensional Chain; Coordination Polymer; Energy Transfer

銀(I)および銅(I)配位高分子 $[\text{M}_2\text{X}_2(\text{PPh}_3)_2(\mu\text{-L})]_n$ (**MX-L**, M: Cu, Ag; X: Cl, Br, I; L: N-ヘテロ環架橋配位子)は発光性を示す例が多く、L により発光励起状態を制御できる。この配位高分子合成の際に構造の類似した架橋配位子 L と L' を混合して用いると、配位子混合型配位高分子 $[\text{M}_2\text{X}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{L})_{(1-x)}(\text{L}')_x]_n$ (**MX-(L/L')**)を合成することが可能である。これまでに、この混晶化を利用して、ビスピリジルエタンとビスピリジルエチレンが混合架橋した配位高分子を合成し、発光性ユニット間で効率よくエネルギー移動が進行する事を示した¹⁾。今回は、配位子として4,4'-ビピペリジン(bipip)と4,4'-ビピリジン(bpy)を用いた配位子混合型配位高分子を合成した。

有機溶媒中、AgBr に2当量の PPh_3 と合計で2当量の bipip/bpy を反応させた。反応の際の bpy の分率は0.9, 0.7, 0.5, 0.3, 0.1とした。これらの溶液を静置すると、無色結晶 **1~5** が析出した。**1, 2** の格子定数は単一錯体 **AgBr-bpy** の格子定数と、**3, 4, 5** の格子定数は **AgBr-bipip** の格子定数と誤差の範囲で一致した。一方で、**1~5** の赤外吸収スペクトルは、bipip に特徴的なシグナルと bpy に特徴的なシグナルを示した。このため **1~5** は、**AgBr-bpy** または **AgBr-bipip** を親構造とし bpy と bipip が混合架橋した配位子混合型配位高分子 **AgBr-(bipip/bpy)** であることが分かった。

室温・固体状態で混晶 **1~5** は発光性であり、**AgBr-bpy** とほぼ同一の発光スペクトルを示した(図1)。一方で、励起スペクトルでは、**1, 2** と **AgBr-bpy** のスペクトルはほぼ一致したが、**3~5** において bpy 分率が減少するにつれて励起端が短波長側にシフトした。これまでの研究により、室温・固体状態で **AgBr-bpy** は強発光性であり、**AgBr-bipip** は非発光性であることが報告されている。**AgBr-bpy** の最も低エネルギーの吸収帯は $\{\text{Ag}_2\text{Br}_2\}$ ユニットからbpyへの電荷移動遷移由来であり²⁾、**1~5** における励起端の短波長シフトは、bpy 分率の低下に対応すると考えられる。bpy 分率が小さい**4, 5**でもbpy由来の発光が観測されたことから、非発光性のbipipユニットがドナーユニットとして機能していることが示唆された。発光スペクトルの温度変化測定から、低温ではこのエネルギー移動が遅くなることも示唆された。

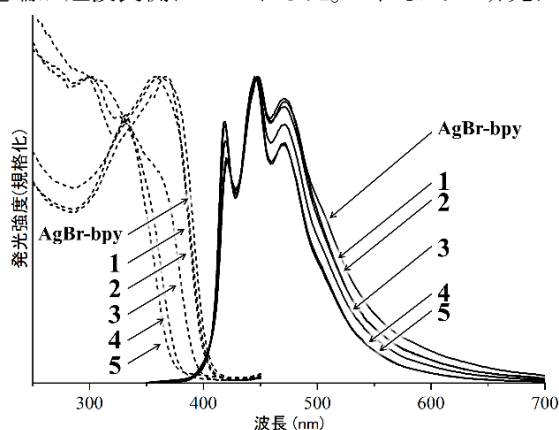


図1 発光スペクトル(実線, λ_{ex} : 330 nm)と励起スペクトル(破線, λ_{em} : 470 nm)。

1. Sugimoto, S., *et al.*, *J. Photochem. Photobiol. A*, **2018**, 353, 602.
2. Dosen, M., *et al.*, *Inorg. Chem.* **2019**, 58, 8419.

基底三重項架橋配位子を用いた 2p-3d-4f ヘテロスピン鎖状錯体の磁気的性質

(電通大院情報理工) ○月井翔太・石田 尚行

Magnetic Properties of 2p-3d-4f heterospin linear arrays in coordination polymers having a ground-triplet bridging ligand (*Graduate School of Informatics and Engineering, The University of Electro-Communications*) ○Shota Tsukii, Takayuki Ishida

5-*tert*-Butyl-1,3-phenylene bis(*tert*-butyl nitroxide) (tBuPBN) is known as a ground triplet biradical. In this study, we prepared 2p-3d-4f heterospin coordination compounds involving tBuPBN as a bridging ligand. The X-ray crystallographic analysis revealed an infinite one-dimensional structure of $[\text{RE}(\text{hfac})_3(\text{tBuPBN})\text{TM}(\text{hfac})_2(\text{tBuPBN})]$ (RE = Tb, Dy; TM = Co), where the nitroxide oxygen atoms are directly coordinate to the rare-earth (RE) and transition metal ions (TM). Magnetic measurements clarified possible ferri- or ferromagnetic chains displaying sharp upsurge of the product of magnetic susceptibility-temperature and frequency dependence of ac magnetic susceptibility in a low temperature region.

Keywords : Biradical; 2p-3d-4f Hetero Interaction Spin Complexes; Rare-Earth Metal Ion Complex; Single-Chain Magnet; Ferrimagnetic

未配位の tBuPBN (5-*tert*-butyl-1,3-phenylene bis(*tert*-butyl nitroxide)) は安定基底三重項をビラジカルであり、 Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} との錯体 $[\text{M}(\text{hfac})_2(\text{tBuPBN})]_2^{1)}$ 、tBuPBN と RE イオンとの錯体 $[\text{RE}(\text{hfac})_3(\text{tBuPBN})]_n^{2)}$ がすでに調査されている。

本研究では、tBuPBN と希土類 (RE) イオン、遷移金属 (TM) イオンで錯形成を行った。結晶構造解析の結果より、Tb と Co や Dy と Co の錯体の構造は無限一次元鎖 $[\text{RE}(\text{hfac})_3(\text{tBuPBN})\text{TM}(\text{hfac})_2(\text{tBuPBN})]$ (RE = Tb, Dy; TM = Co) (Fig.1)であり、サイト選択的に RE と TM は交互に入り、組成は RE : TM : tBuPBN = 1 : 1 : 2 であった。粉末 XRD、蛍光 X 線組成および相としての純度を検定した。直流磁化率測定からは、フェリ磁性またはフェロ磁性で説明される χT 値の上昇が見られた (Fig. 2)。交流磁化率の測定では周波数依存性がみられた。本系では比較的強い交換相互作用が導入された単分子・単鎖磁石と考えられる。

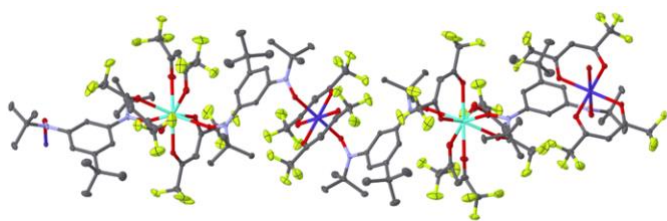


Fig. 1. Crystal structure of $[\text{Tb}(\text{hfac})_3(\text{tBuPBN})\text{Co}(\text{hfac})_2(\text{tBuPBN})]$

- 1) S. Ito et al., *Chem. Lett.* **2020**, 49, 1062 とその引用文献.
- 2) S. Ito et al., *Inorg Chem.* **2022**, 61, 10619.

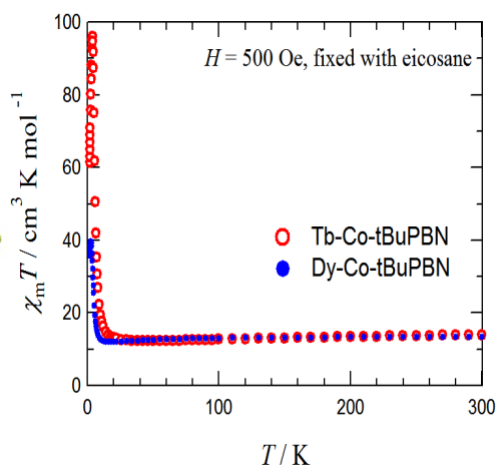


Fig. 2. Sharp upsurge of the product $\chi_m T$ as a function of T .

クロモニル基を有するヒドラゾン化合物を用いた Pd^{II}, Pt^{II}, Ni^{II} 錯体の合成とアルコール類の付加反応

(岡山大院環境生命自然¹・岡山大院自然²・岡山大基礎研³・岡山大自然生命セ⁴)

○亀井 朝日¹・今井 弥江²・磯部 寛³・砂月 幸成⁴・鈴木 孝義^{1,3}

Synthesis of Pd^{II}, Pt^{II}, Ni^{II} Complexes bearing Chromonylhydrazone and their Reactivities toward Alcohols (¹Okayama Univ., Grad. Sch. Env. Life Nat. Sci. Tech., ²Okayama Univ., Grad. Sch. Nat. Sci., ³Okayama Univ., RIIS, ⁴Okayama Univ., Dept. Inst. Anal.) ○Asahi Kamei¹, Yae Imai², Hiroshi Isobe³, Yukinari Sunatsuki⁴, Takayoshi Suzuki^{1,3}

Recently, for a certain Pd^{II} complex bearing a chromonyl-hydrazone it was reported that methanol used in the synthesis of the complex readily undergoes nucleophilic attack to the chromonyl moiety. In this study, Pd^{II}, Pt^{II}, and Ni^{II} complexes with hydrazones having a similar chromonyl-substituent were newly synthesized, and the addition and cleavage reactions of alcohols in solution and in the solid state were investigated.

Keywords : Hydrazone; Pd^{II} complex; Elimination; Reversible Reaction

クロモンやその誘導体は光二量化や外部刺激に応答して構造変化をすることが報告されていることから、これらの化合物を含む金属錯体には、触媒や創薬などへの応用が期待される珍しい性質を示す可能性があり、近年多くの研究が行われている。その一例として、クロモニル-ヒドラゾンを用いたパラジウム(II)錯体において、合成時に使用したメタノールが容易に求核攻撃を行うことが報告された¹⁾。本研究では類似のクロモニル基を有するヒドラゾン化合物(図1)を配位子として用いた Pd^{II}, Pt^{II} および Ni^{II} 錯体を新規に合成し、溶液および固体状態でのアルコール付加反応と脱離について詳細に検討した。

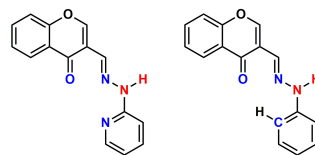


図1 配位子 **HL^{Py}**(左) および **H₂L^{Ph}**(右) の構造。

配位子 **HL^{Py}** および **H₂L^{Ph}** と M^{II} (M = Pd, Pt, Ni) を種々の条件で混合し、再結晶をすることで図2に示す錯体をそれぞれ得ることができ、単結晶 X 線構造解析および ¹H NMR によりそれぞれの結晶構造および N-H プロトンの有無を決定した。**錯体1** から**錯体2**へは、CH₂Cl₂ 溶液中に酸を加えることで、MeO 基の脱離および N 原子へのプロトンの付加が起こることを UV-vis 吸収スペクトルおよび ¹H NMR から確認した。Pt^{II} や Ni^{II} を含む同型構造の錯体の性質についても、当日発表する。

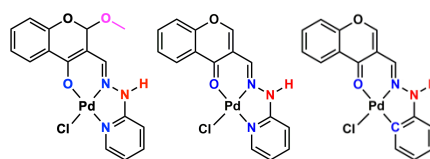


図2 **錯体1** (左)、**錯体2** (中央) および **錯体3** (右) の構造。

1) Jebiti Haribabu *et al.*, *New J. Chem.*, **2023**, 47, 15748-15759.

柔軟なキラルペプチドを鋳型とした金属イオン配列が示す環境応答性における環状多核化の影響

(お茶大理) ○岡村 佳苗・金澤 愛佳・三宅 亮介

Effect of cyclic multi-nuclear structures on stimuli responsive properties of metal array templated by flexible chiral peptides

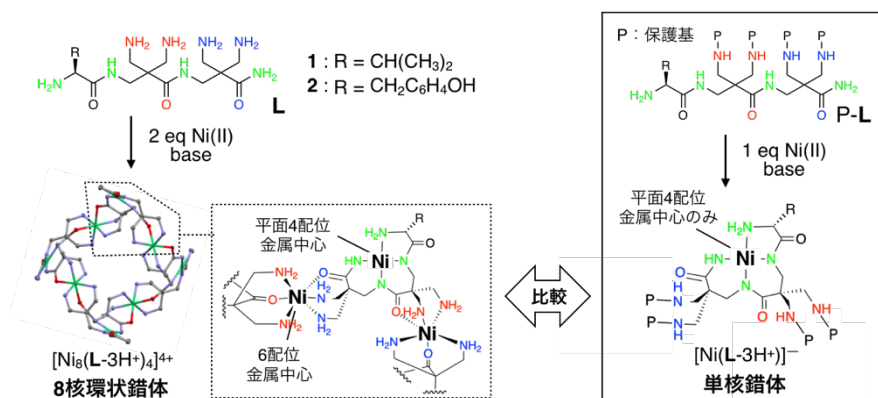
(Ochanomizu University) ○Kanae Okamura, Aika Kanazawa, Ryosuke Miyake

We have previously reported octa-nuclear metal complex of flexible tripeptides possessing a cyclic arrangement of metal ions (metal array) in which four square-planar metal centers and four octahedral metal centers are connected alternatively. The metal arrays show stimuli responsive properties due to their flexible structure. Herein, we discuss the role of cyclic multi-nuclear structures on their stimuli responsive properties by comparing their properties with those of mononuclear complexes with a square-planar metal center.

Keywords : *chiral cyclic metal array, stimuli responsiveness, flexible peptide, multi-nuclear complex*

我々は、これまでに、柔軟なトリペプチドを用いることで、平面4配位と八面体6配位の金属中心がアミド基を介して交互に連結した環状金属イオン配列を持つ8核環状錯体を報告した¹⁾。この錯体は、異種金属イオン配列へも展開が可能であり²⁾、さらに柔軟な骨格の構造変化に起因した多様な環境応答性を示す³⁾。本研究では、これらの配列の特性において環状多核構造が担う役割を明らかにするため、平面4配位金属中心のみを持つキラルな単核錯体を合成し、環境応答性の比較を行った(図)。

今回、キラルなトリペプチド **1, 2** の8核環状錯体と比較するために、八面体6配位を形成するアミノ基を保護した配位子 **P-1, 2** を合成し、単核錯体を合成した。この単核錯体の CD スペクトルを8核環状錯体と比較したところ、スペクトル形状がわずかに異なっていた。また、温度応答性は、単核錯体の方が小さかったことから、平面4配位中心を環状に連結することで、何らかの協同性が生じている可能性が示唆された。



図：キラルなペプチドによる8核環状錯体（左）と本研究で設計合成した平面4配位金属中心のみを持つ単核錯体（右）

1) R. Miyake, A. Ando, M. Ueno, T. Muraoka, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 8675-8679, 2) R. Miyake, E. Suganuma, S. Kimura, H. Mori, J. Okabayashi, T. Kusamoto, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, *60*, 5179-5183, 3) 錯体化学会第74回討論会 3Aa-03.

塩化ルテニウム(III)の塩酸への溶解直後の溶液内挙動

(埼玉大分セ¹・埼玉大院理工²) ○藤原 隆司¹・永澤 明²

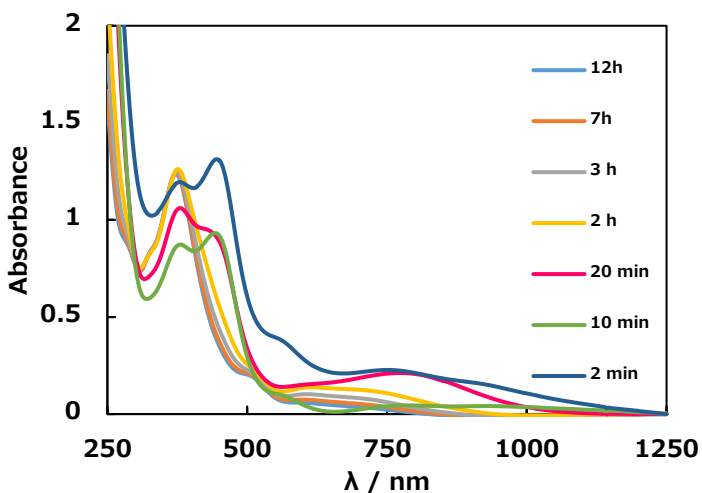
The short time scale behavior of ruthenium(III) trichloride after dissolution in the hydrochloric acid (¹*Comprehensive Analysis Center for Science, Saitama University*, ²*Graduate School of Science and Engineering, Saitama University*) ○Takashi Fujihara,¹ Akira Nagasawa²

When anhydrous ruthenium(III) chloride was dissolved in 1 mol/L hydrochloric acid, the color of the solution changed from brown to green and then to brown within a few hours. This color change was investigated using near-infrared, visible, and ultraviolet absorption spectroscopy, and the dissolved chemical species were examined. Furthermore, the structure of the ruthenium species in the solution state and the change in the absorption spectrum were examined using quantum chemical calculations.

Keywords : *Ruthenium(III) complexes, Dissolved species, Ultraviolet-Visible-near-IR Spectra*

塩化ルテニウム(III)はルテニウム錯体の原料や様々な用途に用いられている。塩化ルテニウム(III)の塩酸中での溶液内挙動についてはいくつかの研究が報告されているが、タイムスケールが日単位のように、非常に長時間での挙動であった。¹⁻³⁾ 本研究では塩化ルテニウム(III)を 1 mol/L 塩酸に溶解した直後からの、比較的短時間の色変化に着目し、近赤外可視紫外吸収スペクトルの変化から、溶存している化学種についての考察を行った。

実験には株式会社オプトニクス精密から提供された塩化ルテニウム(III)を使用した。塩化ルテニウム(III)を 25 °C で 1 mol/L 塩酸に溶かした直後の溶液の色は褐色であったが、速やかに緑色に変化し、その後徐々に褐色に変化した。この色変化に伴う近赤外領域から紫外領域の吸収スペクトルは図のような複雑な経時変化を示した。溶存状態における錯イオンの構造は量子化学計算ソフトウェアを用いて推定し、得られた錯イオンの構造と吸収スペクトル変化との関連について現在検討している。



吸収スペクトルの経時変化

- 1) R. K. Broszkiewicz, *Radiat. Phys.Chem.* **1980**, *15*, 133-138.
- 2) K. Viljoen, Doctoral Dissertation **2003**, University of Stellenbosch.
- 3) T. Suzuki et al., *Metals* **2018**, *8*(7), 558.

色素増感型アップコンバージョンナノ粒子の合成と発光メカニズム

(早大先進理工¹・帝京科学大院理工²)

○松村 脩平¹・溝口 隆介²・木下 雄介¹・石井 あゆみ¹

Luminescence Mechanism of Dye-sensitized Up-conversion Nanoparticles

(¹*School of Advanced Science and Engineering, Waseda University*, ²*Graduate School of Science and Engineering, Teikyo University of Science*)

○Shuhei Matsumura,¹ Ryusuke Mizoguchi,² Yusuke Kinoshita,¹ Ayumi Ishii¹

Lanthanide-based up-conversion nanoparticles (UCNPs) can convert low-energy photons, such as near-infrared (NIR) light, into higher-energy photons, including visible or ultraviolet light. However, their NIR absorption efficiency is inherently low. To address this limitation, we have developed dye-sensitized UCNPs, where organic dyes are adsorbed onto the surface of the UCNPs, enabling energy transfer from the dye, which has a high absorption coefficient, to the lanthanide ions. In this study, we investigate the energy relaxation pathways from the dye to the lanthanide ions within the UCNPs using various spectroscopic techniques.

Keywords : Up-conversion; Lanthanide ions; Energy transfer; Organic dye; Nanoparticles

希土類イオン (Ln^{3+}) を含むアップコンバージョンナノ粒子 (UCNP) は、低エネルギー光 (近赤外光) を高エネルギー光 (可視・紫外光) に変換することができる発光体である。一方、Ln 系 UCNP の光吸収能は非常に低く、発光効率も 1% 程度と著しく低い。本研究では、光吸収能と発光効率の向上を目指し、エネルギードナーとして Ln^{3+} の 1 万倍以上の高い光吸収能を持つ有機色素を用いた色素増感型 UCNP の開発を進めている¹⁾。本系において高輝度・高効率な UC 発光を促す鍵となるのは、有機色素から Ln^{3+} への錯形成を介したエネルギー移動 (ET) であり、さらなる機能向上には、ET に関わる経路や緩和過程を明らかにする必要がある。本発表では、シアニン系色素が配位したフッ化物系 Ln ナノ粒子について、UCNP 内で生じる色素から Ln^{3+} へのエネルギー緩和過程について議論する。

NaYF_4 をホストとした Er^{3+} , Yb^{3+} および Nd^{3+} を含むナノ粒子は熱分解法により合成した ($\text{NaYF}_4:\text{Ln}^{3+}$)。 $\text{NaYF}_4:\text{Ln}^{3+}$ 粒子の表面を NOBF_4 で置換した後、カルボキシ基およびピリジル基を配位部位として持つシアニン系色素を吸着させた。りん光測定から、シアニン系色素の T_1 が、 Er^{3+} の $^4\text{I}_{11/2}$ および Yb^{3+} の $^2\text{F}_{5/2}$ 準位のドナー準位として適当であることが明らかとなった。 Nd^{3+} のエネルギー準位は色素と一致しなかった。 $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}$ は、シアニン系色素の吸収に対応する 793 nm で励起することで、 $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 遷移に由来する赤色発光を 660 nm に示す (Fig. 1)。この UC 発光は、色素から Er^{3+} への ET により生じた結果である。興味深いことに、 $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ では、 $^2\text{H}_{11/2}, ^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 遷移に由来する緑色発光が 545 nm 付近に強く現れる (Fig. 1)。色素からの ET 後、 Yb^{3+} から Er^{3+} への ET が生じたものと考えられる。

1) A. Ishii, T. Miyasaka, *Adv. Photon. Res.* **2023**, 4, 2200222.

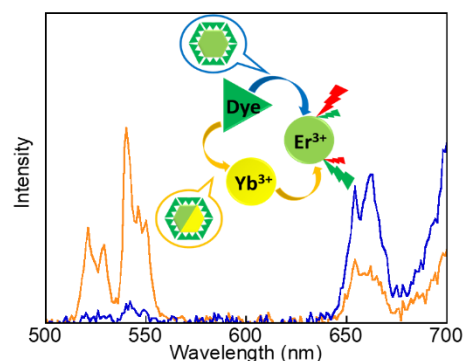


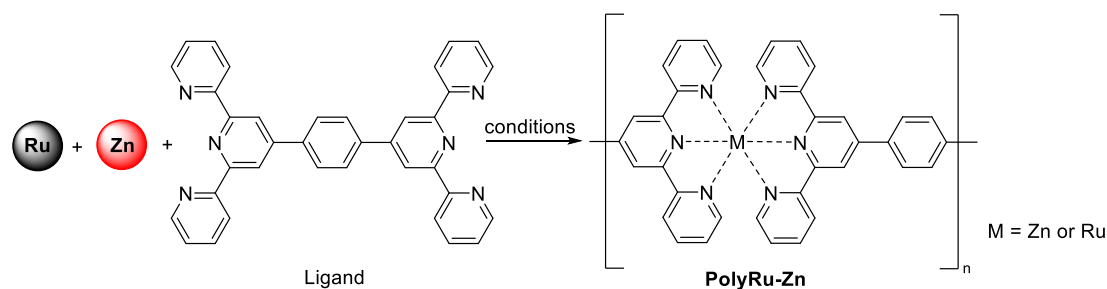
Fig. 1 UC emission spectra of $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}$ -dye (blue) and $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ -dye (orange) ($\lambda_{\text{ex}} = 793 \text{ nm}$).

Synthesis of Ru-Zn based metallosupramolecular polymer with electrochromic and electrofluorochromic properties

(¹National Institute for Materials Science, ²Graduate School of Information science, Osaka University) ○Tingwei ZHANG,^{1,2} Satya R. JENA,¹ Masayoshi HIGUCHI^{1,2}

Keywords: Metallosupramolecular Polymers; Electrochromic; Electrofluorochromic

Electrofluorochromic materials are advanced optoelectronic materials with potential to revolutionize display technologies and enhance electronic devices through dynamic visual feedback. Recently, Mondal et al. have synthesized a Zn(II)-based MSP, which shows fluorescence in the neutral state with absorption at 325 nm, and it is quenched and color changed to green from yellow under oxidation.¹ This work demonstrates the potential of developing novel Zn(II)-based MSPs with EC/EFC switching properties.



PolyRu-Zn2 Ligand : Ru(DMSO)₄Cl₂ : Zn(OAc)₂ = 2:1:1 Ethylene glycol, reflux, 24 h

PolyRu-Zn3 Ligand : Ru(DMSO)₄Cl₂ : Zn(OAc)₂ = 2:1:1 AcOH, reflux, 24 h

In this research, we synthesized a Ru(II)-Zn(II)-heterometallic supramolecular polymers by one-pot synthesis using the symmetric ligand under different conditions. Significantly, a peak appeared in the NIR region during oxidation. The polyRu-Zn2 displayed blue fluorescence when excited at 320 nm under oxidation and returned to its original dark color upon reduction. A comparative study with other polymers showcased unique optoelectronic properties, emphasizing the material's promise for novel applications.

Acknowledgments: This research was supported by the Mirai project (JPMJMI21I4) from the Japan Science and Technology Agency (JST) and the Environment Research and Technology Development Fund (JPMEERF20221M02) from Environmental Restoration and Conservation Agency (ERCA).

1) *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2023**, 15, 42912–42919.

カルボキシル基を有するターピリジン鉄錯体の合成と構造

(近畿大学¹) 木原 真生¹・〇Zi Lang Goo¹・竹入 史隆¹・前川 雅彦¹・杉本 邦久¹・
Synthesis and Structure of Terpyridine Iron Complexes with Carboxyl Groups (¹ Kindai
University) Mao Kihara,¹ 〇Zi Lang Goo¹, Fumitaka Takeiri¹, Masahiko Maekawa¹, Kuniyoshi
Sugimoto¹

Terpyridine-based ligands exhibit high affinity for Fe(II), allowing the formation of highly stable complexes. In the previous study, we synthesized an Fe(II) complex incorporating terpyridine-type ligands and determined its structure and electrochemical properties. In this study, we introduced a carboxyl group into a terpyridine framework to investigate the roles of intermolecular hydrogen bonding and charge transfer. By reacting $\text{Fe}(\text{BF}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ with 4'-(4-carboxyphenyl)-2,2':6',2''-terpyridine (cptpy), we obtained $[\text{Fe}(\text{cptpy})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (complex 1), whose structure was elucidated by single-crystal X-ray diffraction. When a deprotonating agent was added during synthesis, partial deprotonation of the carboxylic acid occurred, leading to oxidation of the iron center from Fe(II) to Fe(III) and giving complex 2. XAFS measurements confirmed these oxidation states, demonstrating that the carboxyl-substituted terpyridine framework enables structural and redox-state control in iron complexes.

Keywords : iron complex, pyridyl ligand, carboxyl groups, crystal structure

【目的】ターピリジン骨格を有する配位子は、2 価の鉄イオンと高い親和性を持ち、安定性の高い錯体を構築することが可能である。我々はこれまでに、2 価の鉄イオンとターピリジン骨格がキレート配位した $[\text{Fe}(\text{2,3,5,6-tetra(2-pyridyl)pyrazine})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$ を合成し、単結晶 X 線構造解析により構造及び電気化学的性質を明らかにしてきた。本研究では、ターピリジン骨格を有する配位子にカルボキシル基を導入し、新規の鉄錯体を合成および構造解析することによって、分子間に生じる水素結合や電荷移動に関する知見を明らかにすることを目的とした。

【実験・結果】本研究では、カルボキシル基を導入したターピリジン骨格を有する配位子として 4'-(4-carboxyphenyl)-2,2':6',2''-terpyridine (cptpy) を用いた。 $\text{Fe}(\text{BF}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ と cptpy を反応させることにより $[\text{Fe}(\text{cptpy})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (錯体 1) を合成し、単結晶 X 線構造解析により構造を明らかにした(図 1)。また、錯体 1 の合成時に脱プロトン剤を加えたところ、錯体 1 の片側の末端のカルボン酸の脱プロトン化により、中心金属の鉄イオンが 3 価となった錯体 2 の単結晶を得ることに成功し、構造解析により構造を明らかにした。また、錯体 1 及び錯体 2 の XAFS 測定により、それぞれの中心金属の形式酸化数が Fe^{2+} 及び Fe^{3+} であることを確認した。これらの結果は、カルボキシル基を有するターピリジン骨格を利用した鉄錯体の構造特性や酸化状態の制御可能性を示すものである。

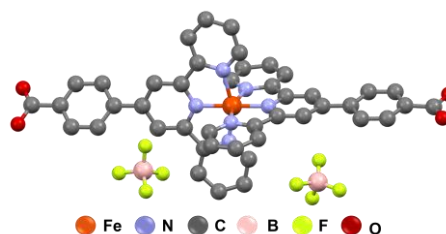


図 1 錯体 1 の分子構造

銀(I) ジアゾフルオレン配位高分子の合成とベイポクロミズム挙動

(近畿大理工¹) ○堤 壮汰¹・Zi Lang Goo¹・竹入 史隆¹・杉本 邦久¹

Synthesis of silver(I) diazofluorene coordination polymers with vapochromic behavior

(Kindai University) ○Sota Tsutsumi, Zi Lang Goo, Fumitaka Takeiri, Kunihiisa Sugimoto

4,5-Diazafluorene derivatives, which possess a chelating site similar to that of 2,2'-bipyridine derivatives, have a longer N-N distance than bipyridine derivatives and exhibit weaker overlap between the nitrogen lone pair and the metal orbitals. These derivatives are expected to exhibit unique structures and properties when used in constructing metal coordination polymers. In this presentation, we report on the synthesis, structure, and vapochromic behavior of a novel silver(I) complex [Ag(cadaf)] (KDU-1), which incorporates a diazafluorene ligand bearing a carboxyl group (9-(4-carboxyanilino)-4,5-diazafluorene = cadaf). KDU-1 was obtained as yellow crystals by reacting AgClO₄ with cadaf. Single-crystal X-ray diffraction analysis of these yellow crystals revealed an interpenetrating structure in which zigzag chains overlap in a crisscross fashion (Fig. 1). Furthermore, it was found that when methanol is present in the pores of the crystal structure, the crystals appear yellow, whereas in the absence of methanol, they appear orange. Structural analysis also showed that immersing the yellow crystals in ethanol replaces the solvent molecules within the crystal structure. In addition, KDU-1 crystals turn orange upon drying and revert to yellow when exposed to methanol vapor. This reversible color change demonstrates that KDU-1 exhibits vapochromism.

2,2'-ビピリジン誘導体と類似のキレート部位を有する 4,5-ジアゾフルオレン誘導体は、ビピリジン誘導体に比べて N-N 間の距離が長く、窒素の孤立対と金属軌道の重なりが小さいため、配位高分子の構築において特異な構造や物性の発現が期待されている。本発表では、カルボキシ基を有するジアゾフルオレン配位子である 9-(4-carboxyanilino)-4,5-diazafluorene (cadaf)を用いた新規な銀(I)錯体[Ag(cadaf)] (KDU-1)の合成、構造及びベイポクロミズム挙動について報告する。KDU-1 は、AgClO₄ と cadaf を反応させることにより黄色結晶として得られた。この黄色結晶について単結晶構造解析を行った結果、ジグザグ鎖が交差するように重なった相互貫入型の構造であることが明らかになった(Fig. 1)。また、結晶構造の空孔内に含まれる溶媒分子は、MeOH を含む場合には黄色、含まない場合には橙色を示すことがわかった。また、黄色結晶は、EtOH 溶媒に浸すことで、結晶構造中の溶媒が置換されることが構造解析により明らかとなった。さらに、KDU-1 の結晶を乾燥させると橙色に変化し、MeOH 蒸気下に静置すると黄色に戻る挙動が可逆的に起こることから、KDU-1 がベイポクロミズムを示すことが明らかとなった。

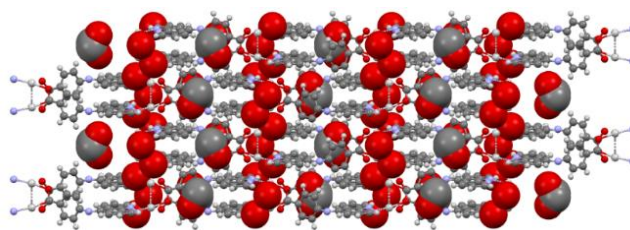


Fig. 1 Packing structure of [Ag(cadaf)] in MeOH

Pb-S ネットワークを有する含ハロゲン三次元配位高分子の合成および物性評価

(関西学院大学理) ○郷原 柊太 ・秋吉 亮平 ・田中 大輔

Synthesis and Property Evaluation of Halogen-Containing Three-Dimensional Coordination Polymers with Pb-S Network (School of Science, Kwansei Gakuin University) ○Shuta Gobara, Ryohei Akiyoshi, Daisuke Tanaka

Sulfur-containing coordination polymers (S-CPs) are expected to be applied as visible light-driven photocatalysts due to their semiconductor properties and high carrier transfer characteristics. In a previous work, we reported $[\text{Pb}(\text{tadt})]_n$ (**KGF-9**), composed of Pb (II) ions and 1,3,4-thiadiazole-2,5-dithiol (H_2tadt), exhibits photocatalytic properties for CO_2 reduction.¹⁾ In this study, we synthesize a new semiconductor S-CP containing iodide ions. Lead halide and H_2tadt were reacted to synthesize new S-CPs. The single-crystal X-ray diffraction of the obtained plate-like crystals revealed that the novel S-CP had a three-dimensional structure with the composition $[\text{PbI}(\text{Htadt})]_n$. We will discuss the crystal structure and the band structure of $[\text{PbI}(\text{Htadt})]_n$.

Keywords: coordination polymer, lead(II), Halogen, semiconductive property

含硫黄配位高分子(S-CPs)は可視光吸収特性や高いキャリア移動特性などの半導体特性を示すことから可視光駆動型光触媒としての応用が期待されている。特に、Pb(II)イオンと1,3,4-チアジアゾール-2,5-ジチオール(H_2tadt)から構成される S-CP である $[\text{Pb}(\text{tadt})]_n$ (**KGF-9**)は CO_2 還元光触媒として機能することが報告されている¹⁾。

本研究では、**KGF-9** の合成時にヨウ素イオンを共存させることにより、構造中にヨウ素を取り込んだ新規半導体 S-CP の合成を試みた。実際の合成ではハロゲン化鉛と H_2tadt を用いてソルボサーマル合成を実施した。得られたプレート状結晶について単結晶 X 線構造回折測定を行ったところ、合成した新規配位高分子は $[\text{PbI}(\text{Htadt})]_n$ の組成を持つ三次元構造を有することが明らかとなった。発表当日は $[\text{PbI}(\text{Htadt})]_n$ の結晶構造およびバンド構造について議論する。

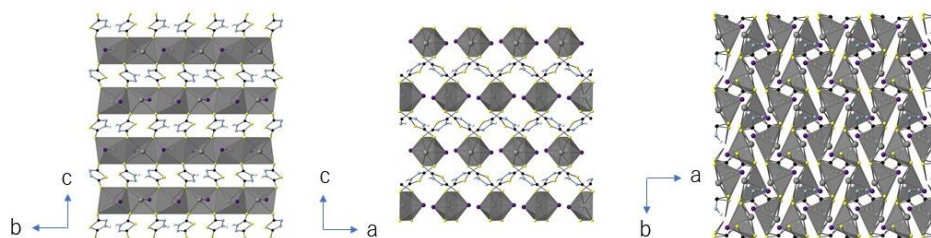


Figure 1. $[\text{PbI}(\text{Htadt})]_n$ の単結晶構造

1) Y. Kamakura, K. Maeda, *ACS Catal.* **2022**, *12*, 10172–10178

10 座かご型配位子を持つ希土類単核錯体の合成、構造と磁気特性

(奈良女大) ○玉代勢 沙帆・中村 有稀・和田 寿沙美・堀井 洋司・梶原 孝志

Syntheses, structures, and dynamic magnetic properties of lanthanide complexes constructed with a deca-dentate cage-type ligand

(Nara Women's Univ.) ○Saho Tamayose, Yuki Nakamura, Hisami Wada, Yoji Horii, Takashi Kajiwara

In order to understand the mechanism and control the slow magnetic relaxation behavior of Ln(III) complexes, we synthesized Ln(III) mononuclear complexes mononuclear Ln(III) complexes $[\text{LnL}](\text{BPh}_4)_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)$ (Ln = Tb (**1**), Dy (**2**)) with a deca-dentate cage-type ligand **L** as shown in **Scheme 1**, which is based on a 15-membered cyclic polyamine. Both lanthanide ions in **1** and **2** were in nona-coordination, only **2** exhibited slow magnetic relaxation.

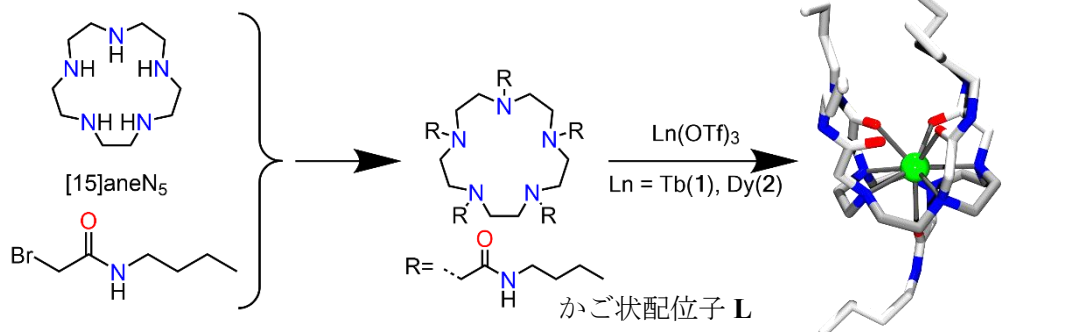
Keywords : Rare Earth Complexes; Magnetic Properties; cage-type Ligand; Slow magnetization relaxation; Mononuclear complexes

【序】当研究室では様々な Ln(III)錯体の合成及び、単分子磁石 SMM 挙動の解明に向けた研究に取り組んできた。結晶場に強い異方性を導入するために中性で弱く結合する配位原子と負電荷を帯びて強く結合する配位原子の共存が理想的であり、ヘテロな配位原子を含む多座のかご状配位子がその候補となる。今回、**Scheme 1** に示したような 15 員環ポリアミンを基盤とする 10 座かご型配位子 **L** をもつ単核錯体 $[\text{LnL}](\text{CF}_3\text{SO}_3)(\text{BPh}_4)_2$ (Ln = Tb (**1**), Dy (**2**))を合成し、構造と磁気特性を検討したので報告する。

【合成と構造】 CH_3CN 中、 $[\text{15}]_{\text{aneN}_5}$ (1 eq.)と 2-bromo-*N*-butylacetamide (6 eq.)を過剰量の Cs_2CO_3 存在下室温で反応させ、生じた油状物質を MeOH/DMF より再結晶し、配位子 **L** を得た。**L** と $\text{Ln}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ (Ln= Tb (**1**), Dy (**2**))及び $\text{NaBPh}_4(1:1:3)$ を EtOH 、 CH_3CN 、 MeOH の混合溶媒中で反応させ、 $[\text{LnL}](\text{CF}_3\text{SO}_3)(\text{BPh}_4)_2$ (Ln= Tb (**1**), Dy (**2**)) の結晶を得た。**L** は N_5O_4 型の 9 座中性配位子として働いており、Ln 原子の equatorial 位に 5 つの N 原子が配位し、axial 位には O 原子が上面から 3 つ、下に 1 つ配位していることが X 線構造解析より確認された。

【磁気特性】錯体 **1**、**2** について外部磁場 1.0 kOe 印加の条件下で AC 磁化率を測定したところ、錯体 **1** は遅い磁化緩和を示さなかったものの、錯体 **2** においては 3 ~ 5 K の範囲で遅い磁化緩和を示すことが分かった。

Scheme 1. Synthesis of **1** and **2**



Synthesis and crystal structures of $\text{Ni}^{\text{II}}\text{-(3-Fluoropyridine) [W}^{\text{IV}}(\text{CN})_8\text{] complexes}$

(¹University of Tsukuba, ²The University of Tokyo) ○Koki Ushijima¹, Shintaro Akagi¹, Junhao Wang¹, Shin-ichi Ohkoshi², Hiroko Tokoro¹

Keywords: Cyanido-bridged assemble; Molecule-based magnets, 3D network structure; Crystal structure

Introduction: Cyanido-bridged metal complexes are interesting molecular magnetic materials that can exhibit various magnetic functionalities such as photomagnetism and humidity-responsive magnetism and so on.^{1,2} In this study, we reported two compounds which have different crystal structures, $[\text{Ni}(\text{3-Fpyridine})_4][\text{W}^{\text{IV}}(\text{CN})_8]$ (**1**) (3-Fpyridine = 3-fluoropyridine) and $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{3-Fpyridine})_3(\text{H}_2\text{O})][\text{Ni}^{\text{II}}(\text{3-Fpyridine})_4][\text{W}^{\text{IV}}(\text{CN})_8] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**2**), using 3-Fpyridine as an organic ligand, Ni and W selected as the spin source.

Experiment: Target crystals were prepared by slow diffusion of $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**1**: 0.4 mmol, **2**: 0.5 mmol) and 3-Fpyridine (1.6 mmol) aqueous solution into $\text{K}_4[\text{W}^{\text{IV}}(\text{CN})_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.2 mmol) at room temperature for one month. The crystal structures were determined using single-crystal X-ray diffraction analysis. Magnetic measurements were performed using a Quantum Design MPMS-XL SQUID magnetometer.

Results and Discussion: Single-crystal X-ray diffraction (XRD) revealed that **1** is a tetragonal structure in the $I4/a$ space group with lattice constants of $a = b = 20.1123(3)$ Å, $c = 13.0594(3)$ Å. **1** consists of a 3D network structure where Ni and W are bridged by cyanide ligands (Figure 1a). In structure of **1**, Ni^{II} ions are coordinated to two N atoms of the cyanide ligand and other four N atoms of 3-Fpyridine. In contrast, single-crystal XRD revealed that **2** is an orthorhombic structure in the $Pnma$ space group with lattice constants of $a = 20.0588(5)$ Å, $b = 20.2532(5)$ Å, $c = 12.3471(3)$ Å. **2** consists of a 3D network structure where Ni and W are bridged by cyanide ligands (Figure 1b). In the structure of **2**, there are two types of Ni^{II} ions. One Ni^{II} 1 ions are same geometry as **1** while the other Ni^{II} 2 ions are coordinated to two N atoms of cyanide ligand, three N atoms of 3-Fpyridine and other one O atoms of water ligand. Water molecules exist in the structure of **2**, and the framework is distorted rectangle.

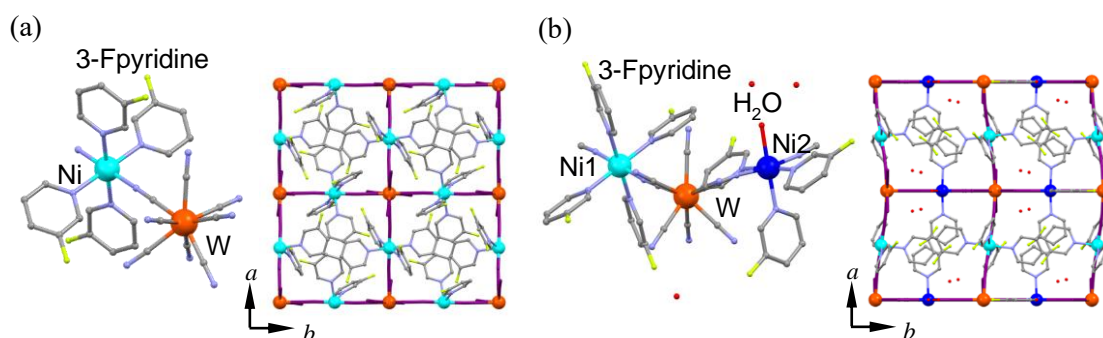


Figure 1. (a) Crystal structure of (a) **1** and (b) **2**.

- 1) S. Ohkoshi, H. Tokoro, *Acc. Chem. Res.*, **45**, 1749 (2012).
- 2) H. Tokoro, A. Namai, M. Yoshikiyo, R. Fujiwara, K. Chiba, S. Ohkoshi, *Sci. Rep.*, **8**, 63 (2018).

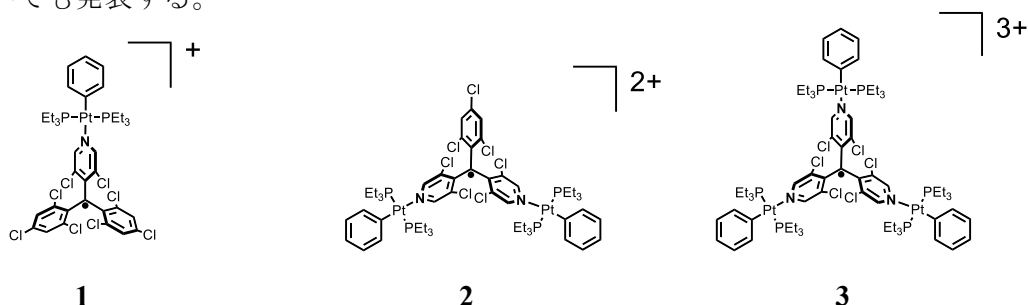
白金-ラジカル錯体における白金原子数が吸光・発光特性に与える影響

(大阪大¹・JST 創発²・OTRI-Spin 阪大³) ○野中 元希¹・松岡 亮太¹・草本 哲郎^{1,2,3}
 Effects of the number of platinum atoms on the photoabsorption and emission properties of platinum-radical complexes (¹*Osaka Univ.*, ²*JST-FOREST*, ³*OTRI-Spin, Osaka Univ.*)
 ○Genki Nonaka,¹ Ryota Matsuoka,¹ Tetsuro Kusamoto^{1,2,3}

Luminescent radicals exhibit photofunctions derived from open-shell electronic states. Notably, the coordination of luminescent radicals to metal ions modulates their emission properties¹. The effects of the type of metal atoms on the emission properties of radicals have been revealed, while those of the number of metal atoms to the emission are unclear. In this study, mononuclear (**1**), dinuclear (**2**), and trinuclear (**3**) platinum (II) complexes with luminescent radical ligands were synthesized, and their photoabsorption and emission properties, and electronic states were investigated. In the absorption spectrum, the trinuclear complex **3** exhibited a new absorption band in the long-wavelength region, which was not observed in the mononuclear and dinuclear complexes **1** and **2** or the luminescent radical ligand in **3**. This result suggests that the trinuclear platinum complex forms a different electronic state from those of the other complexes. Detailed emission properties of the complexes will be discussed.

Keywords: *Luminescence; Radical; Platinum*

発光性ラジカルは開殻電子状態に由来する光機能を発現する。特に、金属イオンに発光性ラジカルが配位することで、発光特性が変調することが報告されている¹。これまで、金属原子の種類がラジカルの発光特性に与える影響について明らかにされてきた一方で、金属原子の数もたらす影響は未解明である。本研究では、発光性ラジカルを配位子とする単核(**1**)、二核(**2**)、三核白金(II)錯体(**3**)をそれぞれ合成し、吸光・発光特性及び電子状態を調査した。吸収スペクトルにおいて、三核白金錯体は、単核錯体や二核錯体、また配位子である発光性ラジカルには見られない、新たな吸収帯を長波長領域に示した。この結果から、白金三核錯体が他の錯体とは異なる電子状態を形成していることが示唆された。当日は白金原子数もたらす錯体の発光特性への影響についても発表する。



Molecular structures of complexes **1–3**.

1) Y. Hattori, T. Kusamoto, and H. Nishihara, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 3731–3734.

ヨウ化ビスマス(III)を用いた金属錯体の合成および物性評価

(1. 近畿大理工) ○遠藤 友希¹、高橋 直大¹、鬼頭 宏任¹、田中 仙君¹、大久保 貴志¹

Synthesis and characterization of metal complexes with bismuth(III) iodide
Kindai University ○Yuki ENDO¹, Naohiro TAKAHASHI¹, Hirotaka KITO-NISHIOKA¹,
 Senku TANAKA¹, Takashi OKUBO¹

Metal complexes are gaining attention as functional materials, combining the unique electronic states of metal ions with the flexibility and molecular selectivity of organic materials, making them promising for organic electronics. Our laboratory focuses on synthesizing novel inorganic-organic composite materials with both conductivity and luminescence properties. This study investigates bismuth-containing complexes, as bismuth—the heaviest stable element—exhibits strong visible-region absorption due to s-to-p orbital transitions and charge transfer to ligands, along with conductivity via orbital overlap between molecules. We examined the mononuclear complexes $[\text{BiI}_3(\text{phen})(\text{DMF})]$ (**1**) using phenanthroline and $[\text{BiI}_3(\text{MePh-terpy})]$ (CH_3CN) (**2**) using terpyridine as ligands. Both showed crystal color changes at low temperatures. Notably, complex **2** can form thin films via vacuum evaporation. The dielectric constants of **2** on ITO electrodes were measured, including under light irradiation.

Keywords : bismuth(III) iodide, crystal structure, Absorption characteristics, Molecular Orbital Calculation

無機・有機複合材料である金属錯体は、金属イオンの特異な電子状態と、有機材料の柔らかさ・分子選択性を併せ持つ新たな機能性材料として注目されており、有機エレクトロニクス分野における代替材料としても有用である。当研究室では、導電性と発光特性を兼ね備えた新規な無機・有機複合型材料の合成に取り組んでおり、本研究では新たな無機・有機複合材料として最も重い安定元素であるビスマスを含む金属錯体に着目した。特にヨウ化ビスマスを用いた金属錯体は、金属イオン内での sp 遷移や配位子への電荷移動吸収など可視領域での強い吸収に加えて、ヨウ化ビスマスや配位子間など分子間での軌道の重なり起因する導電性の発現も期待できる。そこでまず、配位子としてフェナントロリンを用いた単核錯体 $[\text{BiI}_3(\text{phen})(\text{DMF})]$ (**1**) ($\text{phen} = 1,10\text{-phenanthroline}$) とターピリジン誘導体を用いた単核錯体 $[\text{BiI}_3(\text{MePh-terpy})]$ (CH_3CN) (**2**) ($\text{MePh-terpy} = 4'-(4\text{-Methylphenyl})-2,2'-6',2''\text{-terpyridine}$) の合成を行った。これらの錯体はいずれも低温で結晶の色が変化する現象が観測された。また、錯体 **2** は真空蒸着法による薄膜化が可能であり、透明電極 ITO 上に成膜した錯体 **2** について誘電率および光照射下での誘電率の測定を行った。当日はそれらの結晶構造と物性、および錯体 **2** の薄膜の物性について検討した結果を報告する。

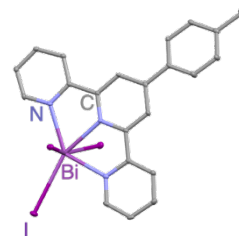


Fig. 1 Crystal structure of complex **2**

ジフェニルチエニルホスフィン誘導体を配位子としたヨウ化銅(I)多核錯体の構造と物性評価

(近畿大理工¹) ○伊藤 杏美¹・西山 智貴¹・高橋 直大¹・山岡 泰喜¹・鬼頭 宏任¹・田中 仙君¹・大久保 貴志¹

Structural and Physical Properties of Polynuclear Copper(I) Iodide Complexes with Diphenylthienylphosphine Derivatives as Ligands (¹*Graduate School of Engineering, Kindai University*) ○Ami Ito,¹ Tomoki Nishiyama,¹ Naohiro Takahashi,¹ Taiki Yamaoka,¹ Hiroataka Kitoh-Nishioka,¹ Senku Tanaka,¹ Takashi Okubo¹

Copper(I) complexes with unique luminescent properties have long been studied, and the correlation between their structures and photophysical properties has been clarified. In this study, we are developing copper(I) iodide complexes with luminescent properties and elucidating their physical properties with the aim of applying them to organic thin-film solar cells and OLED devices. In this study, novel multinuclear copper(I) complexes $[\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{PPh}_2\text{Th})_3]_n$ (**1**), $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{PPh}_2\text{Th})_3(\text{CH}_3\text{CN})]_n$ (**2**) and $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{PPh}_2\text{ThIC})]_n$ (**3**) were obtained using a diphenylthienylphosphine derivative containing thiophene as the ligand. The following two compounds were obtained. Binuclear copper(I) complex **1** and tetranuclear copper(I) complex **2** emitted yellow-green and yellow luminescence in the solid state, respectively. The tetranuclear Cu(I) complex **3** with a PPh_2ThIC ligand, which is a thiophene unit with an additional acceptor substituent, shows strong red charge-transfer absorption but no emission.

Keywords : Copper iodide; multinuclear complex; luminescence properties

特異な発光性を示す銅(I)錯体は古くから研究されており、その構造と光物性との相関が明らかになっている。本研究では、有機薄膜太陽電池や有機 EL 素子への応用を目指し、発光特性ヨウ化銅(I)錯体の開発と、その物性の解明に取り組んでいる。今回、ドナー性置換基であるチオフェンを含むジフェニルチエニルホスフィン誘導体を配位子として、新規多核銅(I)錯体 $[\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{PPh}_2\text{Th})_3]_n$ (**1**)、 $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{PPh}_2\text{Th})_3(\text{CH}_3\text{CN})]_n$ (**2**)および $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{PPh}_2\text{ThIC})]_n$ (**3**)を得た。二核銅(I)錯体 **1** は固体状態で黄緑色、四核銅(I)錯体 **2** は固体状態で黄色の発光を示した。また、チオフェンユニットに更なるアクセプター性置換基をつけた PPh_2ThIC を配位子とした四核銅(I)錯体 **3** は赤色の強い電荷移動吸収を示すものの、発光は示さなかった。

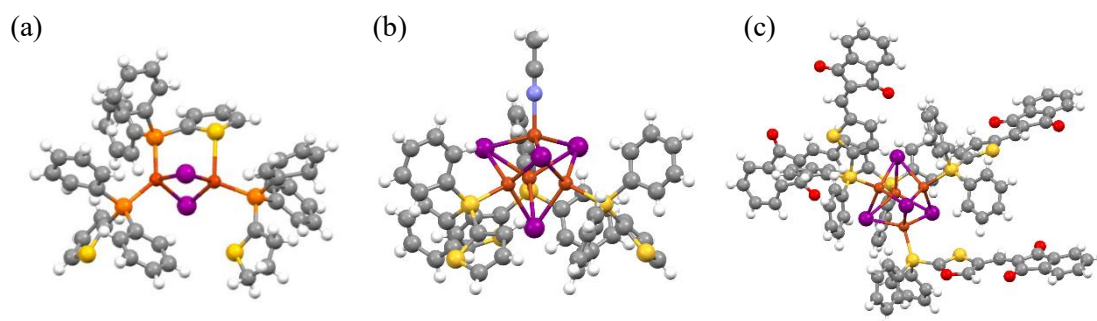


Figure 1. Crystal structures of complex 1 (a), complex 2 (b) and complex 3 (c)

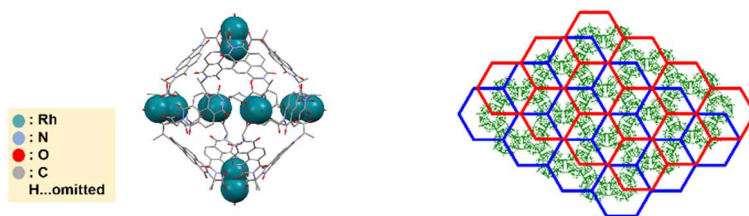
金属錯体八面体を用いた二次元集合体の合成

(京大工¹・京大院工²・京大アイセムス³) 大久保 温人^{1,3}・徳田 駿^{2,3}・古川 修平^{2,3}
Two-dimensional molecular assembly based on octahedral complexes (¹*School of Engineering, Kyoto University*, ²*Graduate School of Engineering, Kyoto University*)

Metal-organic polyhedra (MOPs) are hollow polyhedral molecules composed of metal clusters and organic ligands, and they are expected to be used as porous materials by controlling the way they assemble. So far, metal organic octahedra made of rhodium dinuclear cluster and naphthalene diimide dicarboxylic acids with residue of amino acids have been synthesized. In particular, MOP with phenylalanine residue formed three-dimensional structure, which resulted in porous material with a large specific surface area.^[1] In this study, we synthesized octahedral MOP using NDI dicarboxylic acids with alanine residue. After screening on various recrystallization conditions, we obtained a cubic-shaped crystals. Single-crystal X-ray diffraction analysis revealed that the MOPs form two-dimensional assembly through van der Waals interactions. In the horizontal direction, interactions occur between crossed NDI moiety, three out of six edges interact makes honeycomb shaped two-dimensional molecular assembly. This assembly retained its crystallinity, after desolvation. We also investigated survey on its gas adsorption.

Keywords : Supramolecule; Porous materials

金属錯体多面体 (MOP) は金属クラスターと有機配位子からなる中空の多面体分子であり、その集合体構造を制御することで多様な空間構造を持つ多孔性材料としての活用が期待されている。これまでに、ロジウム二核錯体とアミノ酸側鎖を有するナフタレンジイミド (NDI) ジカルボン酸からなる金属錯体八面体が合成され、特にフェニルアラニン側鎖を持つ MOP では、van der Waals 相互作用により三次元集合体を形成し、大きな比表面積を持つ多孔性材料の合成が可能であることがわかっている^[1]。本研究ではアラニン側鎖を有する NDI ジカルボン酸を用いて、金属錯体八面体を合成した。再結晶条件をスクリーニングした結果、立方体状の結晶が得られた。単結晶 X 線回折測定により、MOP が van der Waals 相互作用により二次元集合体を形成していることが明らかになった。二元集合体の水平方向は、八面体の辺を構成する NDI 部位が交差するような相互作用であり、水平方向に存在する 6 つの辺のうちの 3 つが相互作用することで、ハニカム状の二次元集合体を構築していた。得られた二次元集合体は、ゲスト分子除去後も結晶性を維持しており、そのガス吸着特性に関しても調査を行った。



図, 八面体型 MOP の分子構造 (左) 二次元集合体の結晶構造 繰り返し単位の三層が三色に対応する。赤、青は緑の層と同一のため簡略化して示す。(右)

1. S. Tokuda, S. Furukawa, ChemRxiv, **2023**, DOI: 10.26434/chemrxiv-2023-j7m58.

$M^{II}(C_2O_2S_2)_2$ ($M = Ni, Pd, Pt$) を架橋配位子とした配位高分子の臭素ドーピングによる結晶構造と伝導挙動の変化

(東理大¹⁾ ○西村夏帆・中山美月・吉田晃大・榎本真哉¹・金友拓哉¹

Changes in crystal structure and conduction behavior of coordination polymers with $M^{II}(C_2O_2S_2)_2$ ($M = Ni, Pd, Pt$) as bridging ligands by doping with bromine (¹Tokyo University of Science) ○Kaho Nishimura, Mitsuki Nakayama, Kota Yoshida, Masaya Enomoto, Takuya Kanetomo

Coordination polymers with 1,2-dithiooxalato (dto) exhibit various dimensional structures and unique physical properties¹⁾. In our laboratory, coordination polymers with the framework of $[Fe^{II}\{M^{II}(dto)_2\}(H_2O)_2][M^{II}(dto)_2]$ ($M = Ni, Pd, Pt$) have been synthesized, and they form one-dimensional chains with metal-metal bonds between $[Fe^{II}\{M^{II}(dto)_2\}(H_2O)_2]$ ribbon structures bridged by $[M^{II}(dto)_2]$. In the case of $M = Pt$, the distance between adjacent Pt^{II} ions is relatively short. If the Pt compound is exposed to Br gas, four orders of reduction of resistivity is observed. However, the crystal structure of Br doped compound has not been identified. Here, we tried to expose the Pt compound to a Br solution diluted with chloroform to avoid the abrupt substitution and measured its resistivity and crystal structure. The resistivity decreased more gradually compared to direct exposure method, it reached to about three orders of decrease. Structural analysis revealed that the original structure was kept due to insufficient substitution of Br. We will investigate the distribution of Br atoms on the surface or inner of a single crystal by energy dispersive spectrum analysis. We will also present on the conductive properties of the case with $M = Ni$ and Pd and discuss the differences between these compounds. **Keywords** : Platinum complex; Resistivity; Halogen doping

1,2-dithiooxalato (dto) を配位子とした配位高分子は様々な次元性の構造及び特異な物性を示す¹⁾。これまでに $[Fe^{II}\{M^{II}(dto)_2\}(H_2O)_2][M^{II}(dto)_2]$ ($M = Ni, Pd, Pt$) 骨格を持つ配位高分子が合成され、 $[Fe^{II}\{M^{II}(dto)_2\}(H_2O)_2]$ による一次元リボン構造が $[M^{II}(dto)_2]$ により M-M 間で架橋され、金属間一次元鎖を形成することが明らかとなっている。特に $M = Pt$ の場合は隣接 Pt^{II} 間距離が小さく、室温で $10^7 \Omega cm$ 程度の電気抵抗率は臭素ガスの直接暴露

により 4 桁程低下するが、結晶構造は特定できていない。そこで、臭素のクロロホルム溶液を用いて臭素添加速度を落として添加量を抑制し、抵抗率測定及び結晶構造の特定を試みた。抵抗率は直接暴露した時よりも緩やかに低下し、3 桁程度低下した結晶の構造解析を行うと基本的に元の構造が保たれており、周期性を示すほど臭素の浸透による置換が進んでいないことを示唆する。今後、臭素添加の影響が結晶表面のみにとどまるかどうか、エネルギー分散型スペクトルなどの分析手段で評価する。当日は、 $M = Ni, Pd$ の場合と併せて、金属イオン一次元鎖の伝導特性について報告する。

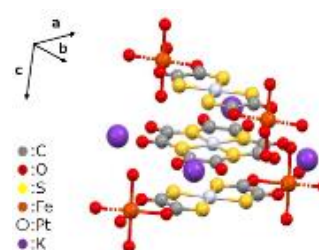


図 1. $M = Pt$ の結晶構造

1) Gleizes, A. Verdagner, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3727.

イソフタル酸誘導体をリンカーとする水素結合性コバルト(II)-有機構造体の探索

(東理大) ○高橋 瑛実・金友 拓哉・榎本 真哉

Exploration of Hydrogen-Bonded Cobalt(II)-Organic Structures Using Isophthalic Acid Derivatives as Linkers (*Tokyo University of Science*) ○Emi Takahashi, Takuya Kanetomo, Masaya Enomoto

H-bonded metal-organic frameworks (H-MOFs) are self-assembled metal complexes having flexible porous structures. Previously, we reported the H-MOF $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{HL})_2](\text{DMF})_{1.2}(\text{H}_2\text{O})_{2.4}$ (**1**·solv; Fig. 1), where H_2L is 2,2':6',2''-terpyridine-5,5''-diyl dicarboxylic acid¹. In **1**·solv, H-bonding forms a diamond-like framework with solvent molecules occupying the void spaces. Notably, **1** exhibits solvent-dependent magnetic properties of the Co centers. In this study, we aimed to develop novel H-MOFs using H-bond active organic compounds as linkers. Specifically, the Na salts of isophthalic acid (IPA) and 4-*t*-butylisophthalic acid were employed as linkers. Complexation of **1** with these linkers resulted in two novel MOFs in which carboxy groups coordinated to Na ions. Although the linkers were not incorporated into the MOFs, their crystal structures depends on the linker structures and/or the reaction solvents used. In this presentation, the structures and magnetic properties of these MOFs will be discussed.

Keywords : Molecular Magnetism; Hydrogen bond; Spin transition; Metal complex

水素結合性金属-有機構造体 (H-MOF) は、水素結合による柔軟な多孔質構造を持つ自己集積金属錯体である。これまで配位子 (H_2L) と Co^{2+} イオンの錯形成より得られる **1**·solv (Fig. 1) がダイヤモンド骨格の H-MOF になることを報告している¹。空孔に存在する溶媒分子の脱吸着により、Co 中心由来のスピン転移挙動が観測される。本研究では、水素結合活性な有機物をリンカーとして採用し、新奇な H-MOF の開発を試みた。

具体的には、イソフタル酸 (IPA) と 4 位に *t*-ブチル基を導入した誘導体のそれぞれの Na 塩をリンカーとして採用した。錯体 **1** の合成にこれらの Na 塩を加えて錯形成反応を行ったところ、カルボキシ基が Na イオンに配位した MOF がそれぞれ生成された。残念ながら、リンカー分子は内包されなかった一方、リンカー分子の構造や溶媒の選択によって得られる MOF の結晶構造が異なることが明らかになった。本発表では、得られた 2 種類の新奇 MOF の構造及びそれらの磁気挙動について報告する。

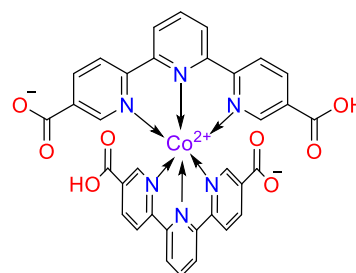


Fig. 1 Complex **1**·solv.

1) T. Kanetomo. et al. *Dalton Trans.* **2022**, 51, 5034.

メタノール燃料電池燃料極に向けた Fe(III)錯体を修飾させた Pt および Au 電極の開発

(東理大院理¹) ○川口 貴大¹・中根 大輔¹・秋津 貴城¹

Development of Fe(III) complex modified Pt and Au electrodes for methanol fuel cells
(¹Graduate School of Chemistry, Faculty of Science, Tokyo University of Science)

○Takahiro Kawaguchi, ¹Daisuke Nakane, ¹Takashi Akitsu¹

Direct methanol fuel cells have attracted attention as a clean energy technology because they use methanol, which is liquid under certain conditions, as fuel. However, expensive metals such as Pt, Ru, and Ir are used as catalysts, and heat of about 80 °C is required to operate them. To improve this, the development of catalysts made of metals that can oxidize methanol at room temperature is required. In this study, three types of Fe(III) complexes containing Fe were synthesized, and the methanol oxidation reaction of each Fe(III) complex and FeBr₃ was evaluated under O₂ and Ar atmospheres. Each Fe(III) complex produced HCHO only under an O₂ atmosphere, and the amount of HCHO produced increased further when Et₃N was added as a base.

Electrochemical evaluation of the methanol oxidation ability of Pt and Au substrates modified with each Fe(III) complex and FeBr₃ and phosphonium showed that Pt electrodes modified with each Fe(III) complex and FeBr₃ and phosphonium showed higher methanol oxidation ability than Pt alone, and when CH₃COONa was added as a base, Pt electrodes modified with OMe complex and phosphonium showed higher methanol oxidation ability (Fig. 1). The same method was also used for Au electrodes, suggesting that Br complexes showed higher methanol oxidation ability.

Keywords : Fe(III) complex; methanol oxidation reaction; Pt or Au electrode

ダイレクトメタノール型燃料電池は、条件で液体であるメタノールを燃料とするため、クリーンエネルギー技術として注目を集めている。しかし、その触媒には Pt, Ru, Ir などの高価な金属が用いられ、稼働に 80 °C 程度の熱を必要としている。これらを改善するために、室温でメタノールを酸化可能にする金属からなる触媒の開発が求められている。本研究では Fe を含む 3 種類の Fe(III)錯体を合成し、O₂および Ar 雰囲気下において、各 Fe(III)錯体および FeBr₃のメタノール酸化反応の評価を行った。

各 Fe(III)錯体は O₂雰囲気下でのみ HCHO の生成を示し、塩基として Et₃N を添加した際、HCHO の生成量はさらに増加した。各 Fe(III)錯体および FeBr₃ とホスホニウムを修飾した Pt 基板および Au 基板に導入したメタノール酸化能の電気化学的評価では、Pt のみよりも各 Fe(III)錯体および FeBr₃ とホスホニウムを修飾した Pt 電極が高いメタノール酸化能を示し、塩基として CH₃COONa を添加した際、OMe 錯体とホスホニウムを修飾した Pt 電極がより高いメタノール酸化能を示すことが示唆された(Fig.1)。Au 電極においても同様の方法で行い、Br 錯体が高いメタノール酸化能を示すことが示唆された。

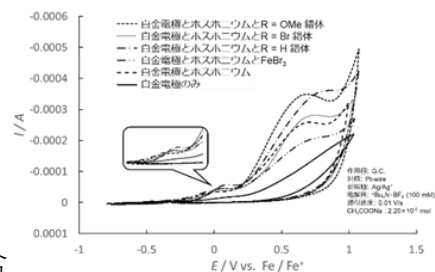


Fig. 1 塩基添加 Pt 基板のメタノール酸化能の比較

- (1) Mahmoud Ahmed *et al.*, *International Journal of Energy Research*, 2011, **35** (14), 1213-1228.
- (2) Haijing Yan *et al.*, *Energy Environ Science*, 2014, **7**, 1939-1949.

二酸化炭素を原料としたギ酸塩合成におけるルテニウム触媒の長寿命化

(日東電工¹) ○井上まりこ¹・平野誠人¹・和田一仁¹・松田広和¹

Lifetime extension of catalyst for formate synthesis from bicarbonate (¹Nitto Denko Corporation) ○Mariko Inoue,¹ Makoto Hirano,¹ Kazuhito Wada,¹ Hirokazu Matsuda¹

As an approach to carbon capture and utilization (CCU), we have been developing CO₂ conversion to formate. The key process in this system is the hydrogenation of bicarbonate, which is prepared from CO₂, in a triphasic system using Ru complex catalysts (Figure 1), giving formate with high efficiency and selectivity. Herein, we will present our current work on stabilization to extend the lifetime of the Ru catalyst, which resulted in a total catalyst turnover number of 9.43 million in four catalyst recycling experiments. This study demonstrates industrial formate/formic acid production from CO₂, leading to a sustainable society.

Keywords : CO₂ utilization; Formate, Hydrogenation; Ru complex; Stabilization

我々Nitto グループは、社会課題の解決と経済価値の創造を両立させ、世の中になくなくてはならない存在であり続けるため、持続可能な地球環境、豊かな人類社会の実現に貢献することを目指している。この取り組みの一環として、CO₂を回収・利用する技術の開発に力を入れており、これまでに二酸化炭素から合成した炭酸塩を原料としたルテニウム触媒を用いる水素化反応により、高効率かつ高選択的にギ酸塩を合成することに成功している(Figure 1)。現在は本反応の工業化を目指し、コスト削減のために高価なルテニウム触媒の寿命を延ばし、活性を維持したまま回収・再利用することに取り組んでいる。今回我々は、種々の添加剤や反応条件の最適化により触媒寿命を向上させ、触媒を繰り返し利用することで合計触媒回転数 943 万回を達成したので報告する。

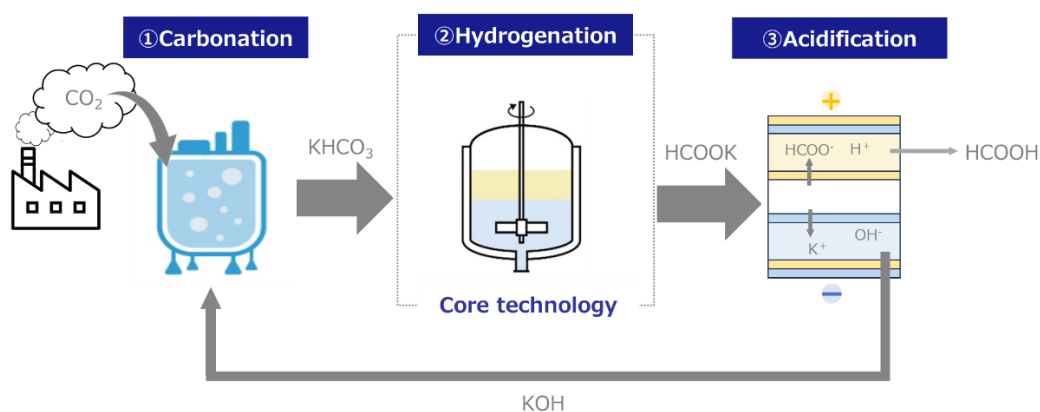


Figure 1. CO₂ conversion process to formic acid.

・ポリシラン担持ニッケル触媒による触媒的水素化反応

(北里大理¹・東大生研²・神奈川産技総研³) ○馬場 大夢¹・砂田 祐輔^{2,3}

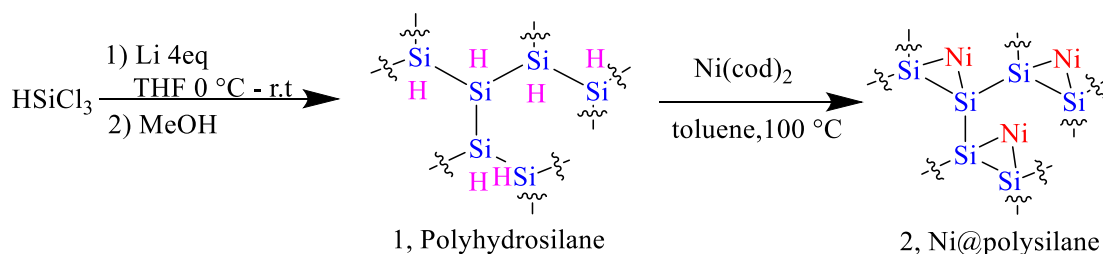
Catalytic hydrogenation by polysilane-supported nickel catalyst (¹*Faculty of Science, Kitasato University*, ²*Institute of Industrial Science, The University of Tokyo*, ³*Kanagawa Institute of Industrial Science and Technology*)

○Hiromu Baba,¹ Yusuke Sunada,^{2,3}

Precious metal catalysts, such as platinum-based catalysts, have been widely used in conventional catalytic hydrogenation of unsaturated organic compounds. However, due to the increasing concern in the development of cheap and environmentally benign catalytic reactions, development of novel catalyst system mediated by base metal compounds has recently received considerable attention. We have focused on the development of heterogeneous catalysts consisting of base metals, and have recently developed polysilane-supported heterogeneous cobalt catalyst from the reaction of cobalt carbonyl with poly(hydro)silane.¹ In this study, we synthesized polysilane-supported nickel catalyst and it was found that this catalyst exhibits high activity in the hydrogenation of a series of unsaturated organic compounds.

Keywords : *nickel, silicon, organic unsaturated compounds, hydrogenation*

従来、不飽和有機化合物の水素化には、白金などに代表される貴金属化合物が触媒として利用されている。しかし、貴金属は希少資源で高価であり、かつしばしば生体や環境に対して毒性を示すことが知られている。そのため近年、貴金属触媒を代替可能なベースメタルから構成される触媒の開発に注目が集まっている。我々は、ベースメタルを活用した固体触媒開発に注目し、最近、連続したヒドロシリル基から構成されるポリ(ヒドロ)シランと $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ との反応からポリシランを担体とする、コバルトカルボニル担持固体触媒を開発し、アルケンのヒドロシリル化に対し高活性を示すことを見出した¹。今回我々は、ポリヒドロシラン 1 に対し低原子価ニッケル前駆体である $\text{Ni}(\text{cod})_2$ ($\text{cod} = 1,5\text{-cyclooctadiene}$) を作用させることで、ポリシラン担持ニッケル触媒 2 を合成し、不飽和有機化合物の水素化に高い活性を示すことを見出した。



1) Ito, T.; Sunada, Y. *Org. Process Res. Dev.*, **2023**, 27, 1203-1209.

大環状配位子内に構築した二核銅中心によるアルカンの触媒的 C-H 水酸化反応

(阪大院理) ○西村 環・畑中 翼・船橋 靖博

Catalytic C-H Hydroxylation of Alkanes Mediated by Dicopper Centers Encapsulated in Macrocyclic Ligands (*Osaka Univ.*) ○Tamaki Nishimura, Tsubasa Hatanaka, Yasuhiro Funahashi

To achieve more efficient and selective hydroxylation of hydrocarbons, we performed synthesis and reaction of dicopper complexes having macrocyclic ligands. As a result, the titled dicopper complexes were successfully synthesized, and the structures of all the complexes were determined by X-ray crystallography. Subsequently, we performed hydroxylation of hydrocarbons using the dicopper complexes as a catalyst, and then we achieved to accomplish highly efficient catalytic hydroxylation of cyclohexane and *n*-hexane.

Keywords : *Catalytic Hydroxylation; Dinuclear Complexes; Macrocyclic Ligands; Hydrogen Peroxide; Multidentate Ligands*

天然資源の有効活用の観点から、炭化水素を化学工業における基幹物質であるアルコールへと変換する触媒の開発が近年盛んに行われている。化学工業への応用に向けては、触媒効率や生成物選択性、用いる酸化剤の種類に関して改善の余地がある。そこで、本研究では、より高効率に C-H 水酸化反応を達成すべく、環状配位子を用いて 2 つの銅中心が近傍に存在する二核錯体を合成し、それらを触媒として用いた単純アルカンの水酸化を行った。

ビス(アミノメチル)ピリジン部位を 2 つ有する環状配位子に対して銅(II)塩を作用させ、目的とする二核銅メトキシ錯体 **1**、二核銅ヒドロキシ錯体 **2**、二核銅アセート錯体 **3**、および二核銅ベンゾエート錯体 **4** を合成した(**Figure 1**)。また比較のため、同様の配位部位を持つ三座配位子を用いて単核銅錯体 **5** を合成した。得られた銅(II)錯体を触媒として用いて炭化水素の水酸化反応を試みたところ、酸化剤として過酸化水素を用いることで、シクロヘキサンおよび *n*-ヘキサンの水酸化が可能であることが明らかとなった。生成したアルコールとケトンの収量から触媒総回転数を算出し、触媒の性能を比較した。結果として、二核錯体 **1-4** は既報の錯体と比べて高活性かつ長寿命であることがわかった。さらに、吸収スペクトルの変化や ^tBuOOH による阻害効果を調べたところ、ヒドロペルオキシド種が中間体である可能性が示された。

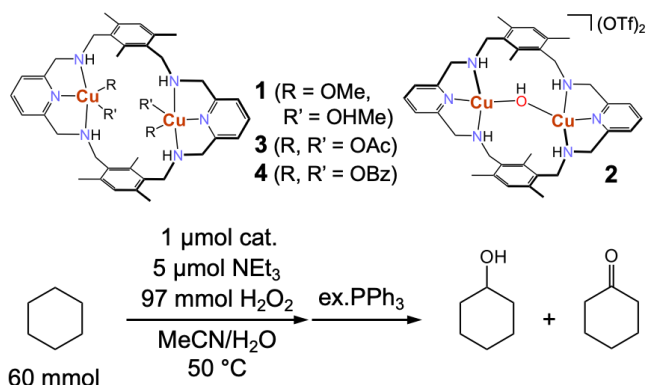


Figure 1. 二核銅錯体 **1-4** およびシクロヘキサンの水酸化反応

光増感剤非存在下タングステン単核錯体を用いる赤色光駆動型 CO₂ 光還元反応

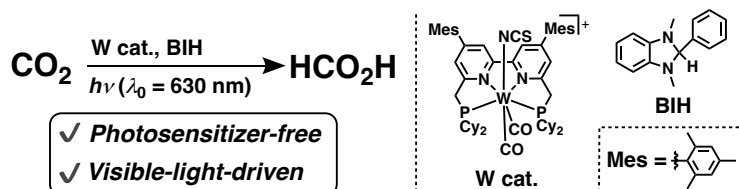
(名大院理¹・名大 IRCCS²) ○長谷川 遼平¹・山田 千尋¹・鄭 知恩¹・斎藤 進^{1,2}
 Photosensitizer-Free Red-Light-Driven CO₂ Photoreduction Catalyzed by a Tungsten Mononuclear Complex (¹*Graduate School of Science, Nagoya University*, ²*IRCCS, Nagoya University*) ○Ryohei Hasegawa,¹ Chihiro Yamada,¹ Jieun Jung,¹ Susumu Saito^{1,2}

Photocatalytic reduction of carbon dioxide (CO₂) to formic acid, a major greenhouse gas, using metal complexes has been recognized as a strategy to mitigate atmospheric CO₂ concentration. The precise molecular design of metal complexes allows modulation of their redox potential, light absorbance properties, and adsorption of CO₂ at active sites. However, there are few examples of the photocatalysts featuring self-photosensitization and incorporating non-noble metals¹. We developed a novel tungsten (W) complex, which reduces CO₂ to formic acid under red light or white light irradiation without the need for an external photosensitizer. Using the W complex (0.05 mM) and 1,3-dimethyl-2-phenyl-2,3-dihydro-1H-benzo[d]imidazole (BIH) (0.1 M) as a sacrificial reductant in a CO₂-saturated mixture of N,N-dimethylacetamide and water, formic acid was produced with turnover numbers of 17 in 96 h under red light ($\lambda_0 = 630$ nm) irradiation and 134 in 72 h under white light ($\lambda > 400$ nm) irradiation at room temperature. The quantum efficiency of formic acid was determined to be 3.8%.

Keywords : Carbon dioxide; Catalytic photoreduction; Tungsten complex; Red-light; Self-photosensitization

主要な温室効果ガスである二酸化炭素 (CO₂) の大気中の濃度を削減する戦略として、金属錯体光触媒を用いた CO₂ のギ酸への還元が期待されている。金属錯体光触媒は精密な分子設計により、酸化還元電位、吸光特性、触媒の活性中心の調整が容易である。しかし、貴金属に該当しない遷移金属を用いた錯体で自己光増感作用を有する光触媒の報告例は非常に少ない¹⁾。本研究では、赤色光または白色光照射下で、光増感剤を用いない条件において CO₂ をギ酸に還元するタングステン (W) 錯体の開発を達成した。

この光触媒を用いた CO₂ の光還元反応を、CO₂ で飽和させた N,N-ジメチルアセトアミドと水の混合溶媒中、1,3-ジメチル-2-フェニル-2,3-ジヒドロ-1H-ベンゾ[d]イミダゾール (BIH) を 0.1 M 添加した条件で、赤色光 ($\lambda_0 = 630$ nm) または白色光 ($\lambda > 400$ nm) の照射下で行った。その結果、生成物としてギ酸が得られ、赤色光の照射では 96 時間で TON = 17、白色光の照射では 72 時間で TON = 134 に達した。また、照射された光子数に対するギ酸の生成量を表す量子効率 は 3.8% であった。



1) R. Cauwenbergh, S. Das, *Green Chem.* **2021**, *23*, 2553.

アミド含有配位子の二核銅錯体が触媒する H_2O_2 によるメタン酸化に及ぼすアミドドナーの効果

(同志社大理工) ○赤松 杏香・藤川 恭祐・北岸 宏亮・小寺 政人

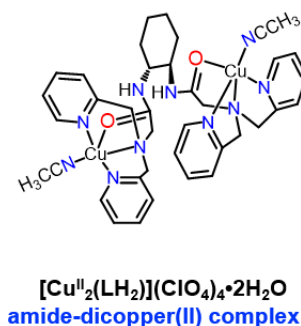
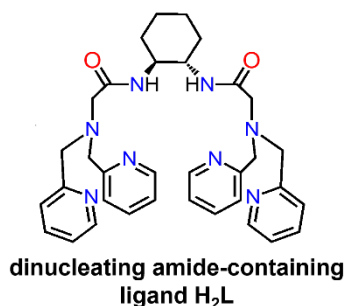
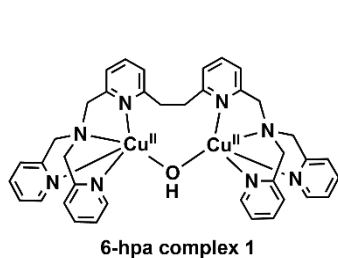
Effect of amide donor on methane oxidation with H_2O_2 catalyzed by dicopper complexes with amide-containing ligands

(Department of Molecular Chemistry and Biochemistry, Doshisha University) ○ Kyoka Akamatsu, Kyosuke Fujikawa, Hiroaki Kitagishi, Masahito Kodera

Recently, we reported that a μ -hydroxodicopper(II) complex $[\text{Cu}_2(\mu\text{-OH})(6\text{-hpa})](\text{ClO}_4)_3$ (**1**) efficiently catalyzes methane oxidation with H_2O_2 . In the reaction, **1** may form $[\text{Cu}_2(\text{O}\cdot)(\text{O}_2\cdot)(6\text{-hpa})]^{2+}$ as the active species for methane oxidation. However, the highly reactive active species $\text{Cu}(\text{II})\text{-O}\cdot$ may oxidize the ligand itself to reduce the catalytic activity. In this study, we developed copper complexes with various amide-containing ligands to enhance the durability of the complex. The dicopper complex efficiently catalyzed the alkane oxidation with H_2O_2 and its activity is much higher than the monocopper complex. Here, we report the effect of the amide-containing ligand in the alkane oxidation with H_2O_2 catalyzed by mono- and di-copper complexes.

Keywords : dicopper complex, methane oxidation, amide donor ligand

我々は、6-hpa 配位子の二核銅錯体 $[\text{Cu}_2(\mu\text{-OH})(6\text{-hpa})](\text{ClO}_4)_3$ (**1**)が H_2O_2 を用いたアルカン酸化に高い触媒活性を示すことを見出した。しかし、この反応では、活性種である $\text{Cu}(\text{III})\text{-O}\cdot$ が高原子価状態であるため不安定であった。そこで錯体のアルカン酸化に対する活性をさらに向上させるために新たにアミド含有配位子を開発した。本研究では、アミド含有配位子の単核および多核銅錯体を合成した。アミド型配位子は酸化耐性が高いことに加え、取り込まれた 2 つの銅部位が共同して効果的に H_2O_2 を活性化することが明らかになった。今回は、様々なアミド含有配位子の銅錯体を合成し、アルカン酸化を行ったので、これらの錯体の触媒活性に与えるアミド基の効果について報告する。



ベンジル位エーテル結合の切断を介したベンジルナトリウム種の調製

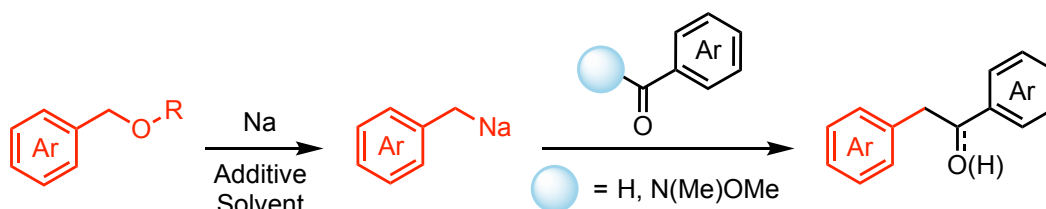
(神戸大院農¹・神戸大農²・阪公大院理³) 姜 法雄¹・○若林 桃子²・佐藤 哲也³
 Preparation of Benzyl Sodium Species via Cleavage of Ether Bonds on Benzylic Position
 (¹Graduate School of Agricultural Science, Kobe University, ²Faculty of Agriculture, Kobe University, ³Graduate School of Science, Osaka Metropolitan University) Bubwoong Kang,¹
 ○Momoko Wakabayashi,² Tetsuya Satoh³

Benzyl metal species are typically prepared via the reductive carbon–halogen bond cleavage of benzyl halides and the benzylic deprotonation of alkylarenes. Although the reductive cleavage of benzyl ether bonds is an attractive complementary method, its practical processes are not well developed. We found conditions for the efficient preparation of benzyl sodium species from benzyl ethers and sodium. The generated benzyl sodium species were reacted with a variety of electrophiles. When this series of reactions was performed in tetrahydrofuran with benzyl methyl ether as a model substrate, the yield of the adduct was only moderate. Screening of solvents and additives improved the yield. Details will be reported along with substrate scope and limitation on the poster session.

Keywords : Sodium; Benzyl sodium; Organosodium; Synthetic Organic Chemistry; Organometallic Chemistry

ベンジル金属種の代表的調製法は、ベンジルハライドの還元的開裂を経る C–X 結合の切断、およびアルキルアレーンにおけるベンジル位の脱プロトン化である。相補的手法としてベンジルエーテル結合の還元的開裂を経るものは魅力的であるものの、その実用的手法は十分に開発されていない。我々は、ナトリウムを用いてベンジルエーテル結合の還元的開裂を行うことで、ベンジルナトリウム種が効率良く生成する条件を見出すとともに、続く様々な求電子剤との反応を検討した。

この一連の反応を、ベンジルメチルエーテルをモデル基質としてテトラヒドロフラン中で行った場合、付加体の収率は中程度に留まった。溶媒と添加剤の検討を行ったところ収率は著しく向上した。詳細は、ポスターにて基質適用範囲および基質適用限界と併せて報告する。



アルケニルボロン酸のロジウム触媒不斉付加反応を鍵反応として用いるマジンドリン類の合成研究

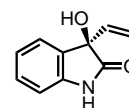
(新潟大院自然¹・新潟大工²) ○齊藤 空也¹・室山 圭人¹・星 隆²・鈴木 敏夫²

Rhodium-Catalyzed Asymmetric Addition of Alkenylboronic Acids: Concise Approach to the Core Structure of Madindolines A and B (¹*Graduate School of science and Technology,* ²*Faculty of Engineering, Niigata University*) ○Kuuya Saitou,¹ Muroyama Keito,¹ Hoshi Takashi,² Suzuki Toshio²

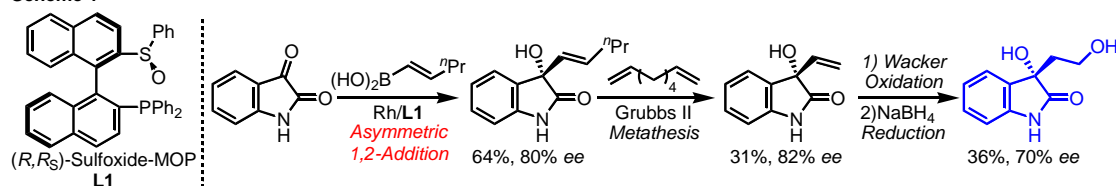
Optically active 3-vinyl-3-hydroxy-oxindole was obtained via rhodium-catalyzed asymmetric 1,2-addition of *trans*-1-penten-1-ylboronic acid to Isatin using (*R,R*)-Sulfoxide-MOP **L1** as chiral ligand followed by cross-metathesis with 1,7-octadiene. The product could be converted into the β -hydroxyethyl derivative, the key synthetic intermediate for madindolines A and B, by one-pot operation of regioselective Wacker oxidation of the vinyl substituent followed by NaBH₄ reduction of the resulting aldehyde. In addition, in order to synthesize the *n*-butyl-substituted cyclopentene-1,3-dione moiety in Madindolines, we examined tandem rhodium-catalyzed 1,4-addition of non-substituted prochiral 4-cyclopentene-1,3-dione with *trans*-1-penten-1-ylboronic acid/olefin isomerization of the addition product as a model reaction.

Keywords : Madindoline, Oxindole, Rhodium-Catalyzed Asymmetric Addition Reaction, Isatin, Alkenylboronic Acid

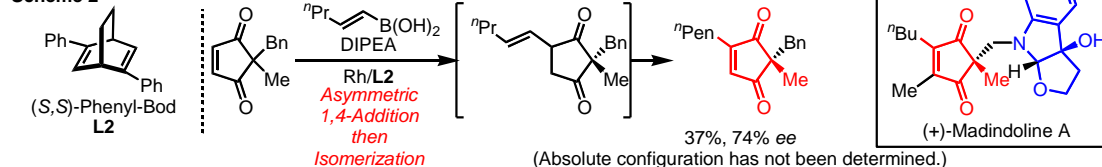
光学活性 3-ビニル-3-ヒドロキシ-2-オキシインドールは、マジンドリンなどの重要な合成中間体である¹。本研究では、**L1** が配位した光学活性ロジウム触媒を用いるイサチンへのアルケニルボロン酸の不斉 1,2-付加反応と、続くアルケニル基のクロスメタセシスによりビニル置換オキシインドールを高不斉選択的に得た。ビニル基は、ワッカー酸化と NaBH₄ 還元の一ポット合成により β -ヒドロキシエチル基へと変換できた (Scheme 1)。また、マジンドリンのアルキル置換シクロペンテンジオン部の合成を目的に、モデル実験としてヒューニッヒ塩基存在下で光学活性ロジウム触媒を用いてシクロペンテンジオンとペンテニルボロン酸とを反応させたところ、期待通り不斉 1,4-付加反応と異性化が連続的に進行しペンテニル置換シクロペンテンジオンを得た (Scheme 2)。



Scheme 1



Scheme 2



1) Itoh, T.; Ishikawa, H.; Hayashi, Y. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 3854.

直座状四座ホスフィン配位子に支持された銅 2 核ヒドリド錯体を触媒とするギ酸分解反応

(奈良女子大学) ○松尾 優花・岩井 健人・中島 隆行・棚瀬 知明

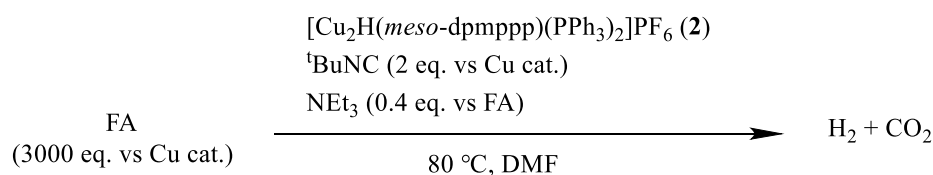
Formic Acid Dehydrogenation Catalyzed by Cu₂ Hydride Complex Supported by Linear Tetraphosphine Ligand ○Yuka Matsuo, Kento Iwai, Takayuki Nakajima, Tomoaki Tanase

The dinuclear copper hydride complex [Cu₂H(*meso*-dpmppp)(PPh₃)₂](PF₆) (**2**) showed poor catalytic activity for formic acid dehydrogenation. But the addition of ^tBuNC (2 eq.) to **2** enhanced activity drastically, giving the better result compared with the previous reported [Cu₂(*meso*-dpmppp)(^tBuNC)₃](PF₆)₂ (**1**) complex.

Keywords : Copper, Hydride, Phosphine Ligand, Formic Acid Dehydrogenation

水素キャリアの 1 つであるギ酸(FA)を分解し、水素を生成する触媒反応開発は、水素社会構築の観点から重要であり、貴金属触媒を中心として盛んに研究が行われている。しかし、卑金属である銅触媒を用いた報告例は極めて限られていた。

当研究室では、多座ホスフィンを支持配位子とする銅多核錯体を触媒とする反応開発を行っている。最近、四座ホスフィン配位子 *meso*-dpmppp を支持配位子とする [Cu₂(*meso*-dpmppp)(^tBuNC)₃](PF₆)₂ (**1**) がギ酸分解反応に、高い触媒活性を示すことを報告した¹⁾。本研究では、銅 2 核ヒドリド錯体 [Cu₂H(*meso*-dpmppp)(PPh₃)₂](PF₆) (**2**) を用いてギ酸分解反応を検討した。錯体 **2** を触媒とし、FA (3000 eq. vs Cu cat.) を NEt₃ (0.4 eq. vs FA) 存在下、80 °C, DMF 溶液中でギ酸分解反応を行ったところ、活性は見られなかった。しかし、錯体 **2** に対して 2 等量の ^tBuNC を添加すると触媒活性の向上が見られた(**Scheme 1**)。その活性は、これまでに報告した錯体 **1** に比べて優れていることが分かった。



Scheme 1

- 1) Takayuki Nakajima, Yoshia Kamiryo, Masayo Kishimoto, Kaho Imai, Kanako Nakamae, Yasuyuki Ura, Tomoaki Tanase, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 8732-8736.

アルコール中におけるルテニウム(III)アンミン錯体の反応性

(福島大理工¹・福島大水素研²) ○渡邊蒼大¹, 高瀬つぎ子¹, 大山大^{1,2}

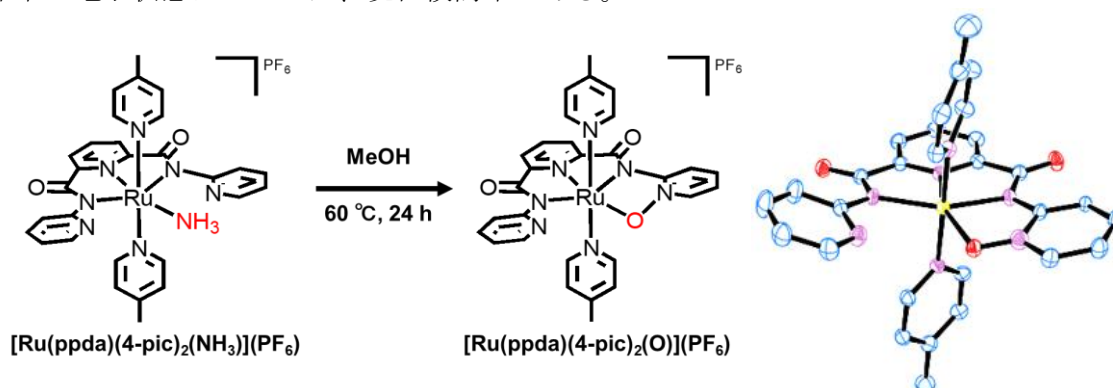
Reactivities of a ruthenium(III) ammine complex in alcohols (1. Fukushima Univ., 2. HERI)

○Sota Watanabe,¹ Tsugiko Takase,¹ Dai Oyama^{1,2}

The oxidation of ammonia is an important research subject in its application to next-generation energy systems, including fuel cells. Although many metal complexes have been reported to catalyze the oxidation of ammonia, the conversion process of ammonia bound to metals is still unclear. In this study, the reactivity of a Ru(III)-ammine complex, which has been proposed as an intermediate in ammonia oxidation reactions, was investigated with several alcohols. The coordinated NH_3 moiety underwent some reactions with primary alcohols (MeOH, EtOH) only. Further studies containing reaction processes will be reported.

Keywords : Ruthenium; Ammine Complex; Reaction with Alcohols

アンモニアの酸化反応は、燃料電池を含む次世代型エネルギーシステムへの適用において重要な研究主題である。アンモニアの酸化を触媒する多くの金属錯体が報告されているが¹⁾、金属に結合したアンモニアの変換過程には不明な点が多い。本研究では、アンモニア酸化反応の中間体として提案されている Ru(III)-アンミン錯体の反応性に焦点を当て、本アンミン錯体と複数のアルコールとの反応について検討した。室温中、Ru(III)-アンミン錯体を含むメタノール溶液は、徐々に青色から黄色へと変化した。この変化は加熱により促進され、60℃、24 時間で反応が完結した。反応後の溶液から生成物を単離し、各種分光分析を行った。MS において、アンミン部位の分子量が 17 から 16 に変化していることを確認した。これは、配位子が NH_3 から NH_2 または O へ変化したことを示唆している。IR からは対イオンである PF_6^- の存在が確認された。X 線構造解析から、アンミンの配位座が O 原子に置換され、かつ金属および隣接の窒素原子と結合していることが明らかになった(下図)。¹H NMR がサイレントであることを考慮すると、金属を含む新たな配位部位(Ru-O-N)はノンイソセントな電子状態であることが予想される。この反応における酸素源、反応プロセスおよび錯体中の電子状態については、現在検討中である。



1) Y. Nishibayashi *et al.* *Nat.Chem.* **2019**, *11*, 702.

クロム–シリリン錯体が促進する触媒的ニトリルのヒドロホウ素化反応

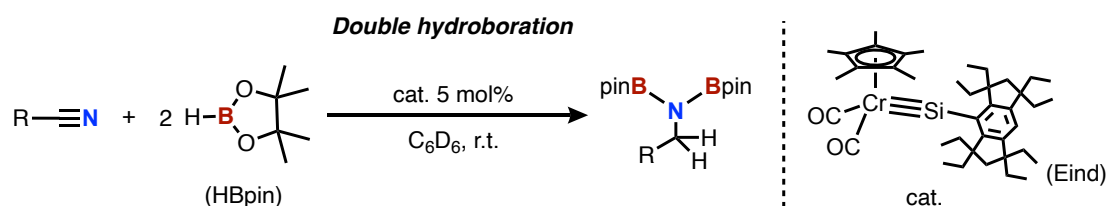
(東北大院理¹・茨大院理工²) 松岡 正紘¹・○長田 浩一¹・清水 雄仁²・森 聖治²・橋本 久子¹

Catalytic Hydroboration of Nitriles Promoted by Chromium–Silylyne Complex (¹*Graduate School of Science, Tohoku University*, ²*Graduate School of Science and Engineering, Ibaraki University*) Masahiro Matsuoka,¹ ○Koichi Nagata,¹ Yuto Shimizu,² Seiji Mori,² Hisako Hashimoto¹

Carbyne complexes [$L_nM\equiv C-R$] with metal-carbon triple bonds are known to act as catalysts. In contrast, there was no report on catalytic reactions by analogous complexes [$L_nM\equiv E-R$] with heavier group-14 elements ($E = \text{Si, Ge, Sn, Pb}$), until our group recently discovered that a molybdenum-germylyne complex [$L_n\text{Mo}\equiv\text{Ge}-R$] catalyzed hydrosilylation/hydroboration of carbonyl compounds. In this work, we report that a chromium-silylyne complex [$\text{Cp}^*\text{CO}_2\text{Cr}\equiv\text{Si}-\text{Eind}$]^[2] can promote the catalytic double hydroboration of various nitriles to afford corresponding products in high yields. A mechanistic investigation based on theoretical calculations will also be presented.

Keywords: Chromium, Silicon, Hydroboration, Nitriles, Triple Bonds

金属–炭素三重結合を有するカルビン錯体 [$L_nM\equiv C-R$] は触媒として働くことが広く知られているが、その高周期類縁錯体 [$L_nM\equiv E-R$] ($E = \text{Si, Ge, Sn, Pb}$) による触媒反応については、我々がモリブデン–ゲルミリン錯体がカルボニル化合物のヒドロシリル化/ヒドロホウ素化を触媒することを最近発見するまで例が無かった^[1]。今回、3d 遷移金属のクロムとケイ素から構成させるクロム–シリリン錯体 [$\text{Cp}^*\text{CO}_2\text{Cr}\equiv\text{Si}-\text{Eind}$]^[2] が種々のニトリルの触媒的二重ヒドロホウ素化を促進し、対応する生成物を高収率で与えることを見出した。反応機構についての理論計算の結果も併せて報告する。



[1] a) T. P. Dhungana, H. Hashimoto, M. Ray, H. Tobita, *Organometallics* **2020**, 39, 4350; b) T. P. Dhungana, N. Takagi, B. Zhu, K. Nagata, S. Sakaki, H. Tobita, H. Hashimoto, *Manuscript was submitted*. c) C. Fontanilla, K. Nagata, Y. Shimizu, S. Mori, H. Hashimoto, *The 20th International Symposium on Silicon Chemistry, The 9th Asian Silicon Symposium*, 4CO05, 2024.

[2] M. Matsuoka, K. Nagata, R. Ohno, T. Matsuo, H. Tobita, H. Hashimoto, *Chem. Eur. J.* **2023**, e202303765.

電子供与性三座配位子を有する二核ルテニウム錯体の酸化還元挙動

(立教大院理¹⁾ ○網田 義樹¹・和田 亨¹

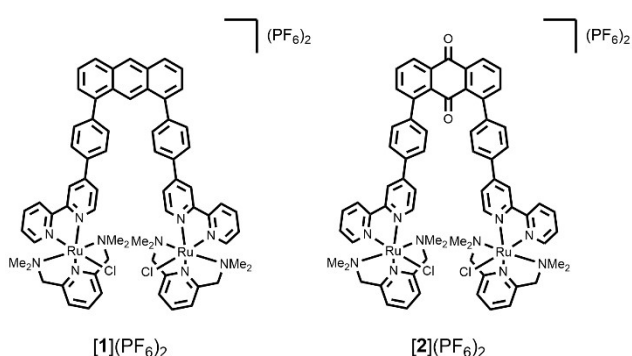
Redox Behavior of the Dinuclear Ruthenium Complex with Electron-Donating Tridentate Ligands (¹*Graduate School of Science, Rikkyo University*)○Yoshiki Amita,¹ Tohru Wada¹

The development of efficient water oxidation catalysts (WOCs) and the elucidation of the reaction mechanism are essential for realizing artificial photosynthesis. We have previously reported that a dinuclear ruthenium complex bridged by an anthracene skeleton is an efficient WOC, and the key intermediate of water oxidation, $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2)$, is observed by Raman spectroscopic measurement. In this research, we prepared new dinuclear ruthenium complexes with electron-donating tridentate ligands, bis(dimethylaminomethyl)pyridine (damp), aiming for the isolation of $\text{Ru}_2(\mu\text{-O}_2)$ and the elucidation of water oxidation. This paper reports the syntheses of $[\{\text{RuCl}(\text{damp})\}_2(\text{bbpan})](\text{PF}_6)_2$ (**[1]** $(\text{PF}_6)_2$, bbpan = bis(bipyridylphenyl)anthracene) and $[\{\text{RuCl}(\text{damp})\}_2(\text{bbpaq})](\text{PF}_6)_2$ (**[2]** $(\text{PF}_6)_2$, bbpaq = bis(bipyridylphenyl)anthraquinone) and their aqua derivative, and discusses their redox properties in aqueous solutions.

Keywords : Dinuclear ruthenium complex; Artificial photosynthesis; Water oxidation

水の四電子酸化反応の機構解明は人工光合成の実現のために重要である。これまで我々はアントラセンで架橋された二核ルテニウム錯体が水の酸化反応を触媒することを報告した¹⁾。この錯体を化学的または電気化学的に酸化しながらラマンスペクトルを測定することによって、水の酸化反応の鍵中間体であるペルオキシ架橋二核ルテニウム錯体の生成を確認した。しかし、このペルオキシ架橋錯体の単離には未だ成功していない。本研究ではペルオキシ架橋錯体の単離を目指して、電子供与性の三座配位子であるビス(ジメチルアミノメチル)ピリジン(damp)を有し、ビス(ビピリジルフェニル)アントラセン(bbpan)またはビス(ビピリジルフェニル)アントラキノン(bbpaq)によって架橋された二種類の新規二核ルテニウム錯体 $[\{\text{RuCl}(\text{damp})\}_2(\text{bbpan})](\text{PF}_6)_2$ (**[1]** $(\text{PF}_6)_2$)と $[\{\text{RuCl}(\text{damp})\}_2(\text{bbpaq})](\text{PF}_6)_2$ (**[2]** $(\text{PF}_6)_2$)を合成した(Figure)。

[1] $(\text{PF}_6)_2$ および**[2]** $(\text{PF}_6)_2$ を水に懸濁し、加熱攪拌すると、加水分解により徐々に溶解し、アクア錯体へ変換されることが明らかとなった。本発表ではこれらの錯体の水溶液中の酸化還元挙動について議論する。



1) T. Wada, H. Ohtsu, K. Tanaka, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 2374-2381.

Figure. **[1]** $(\text{PF}_6)_2$ と **[2]** $(\text{PF}_6)_2$ の構造

クロム-シリリン錯体によるニトリル類の二重ヒドロホウ素化反応に関する理論的研究

(茨城大院理工¹・東北大院理²) ○清水 雄仁¹・松岡 正紘²・長田 浩一²・橋本 久子²・森 聖治¹

Theoretical Investigations into the Double-Hydroboration of Nitriles Promoted by Chromium–Silylyne Complex (¹*Graduate School of Science and Engineering, Ibaraki University,* ²*Graduate School of Science, Tohoku University*) ○Yuto Shimizu,¹ Masahiro Matsuoka,² Koichi Nagata,² Hisako Hashimoto,² Seiji Mori¹

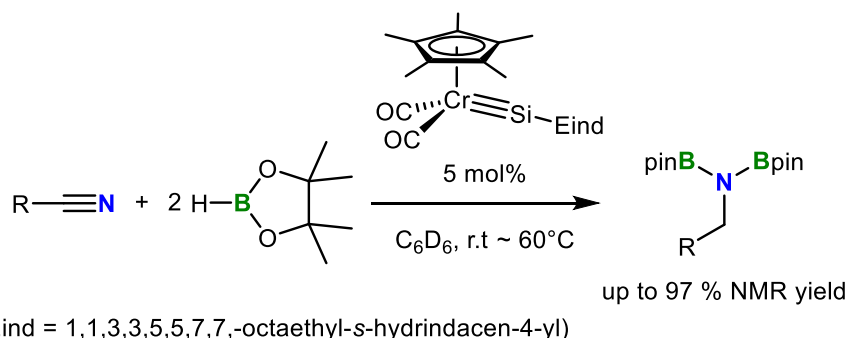
The double hydroboration of nitriles is one of the important reactions in the organic synthesis, notable for the excellent convertibility of its product, *N,N*-diborylamine. A chromium–sililyne complex $[L_nCr\equiv Si-R]$ with a $Cr\equiv Si$ triple bond has been found to promote the double hydroboration of nitriles. However, the reaction mechanism remains unclear. In this study, we performed a theoretical analysis of the reaction mechanism using DFT calculations.

DFT calculations (M06+D3(SMD)/def2-TZVPP//M06+D3(SMD)/def2-SVP) suggest that the double hydroboration proceeds in five steps: coordination of the nitrile nitrogen to silicon, [Cr=Si]-aided hydride transfer from boron to nitrogen, imine elimination, second hydride transfer, and product elimination.

Keywords : *reaction mechanism, DFT calculations, nitriles, hydroboration, triple bond*

ニトリル類のヒドロホウ素化反応は、生成物である *N,N*-ジボリルアミンが前駆体として多様な化合物へと変換されることから、有機合成において重要な反応の一つである。クロムとケイ素の間に三重結合を有するクロム-シリリン錯体 $[L_nCr\equiv Si-R]^1$ は、ニトリル類の二重ヒドロホウ素化反応を促進することが明らかになった。しかし、その反応機構は明らかになっていない。本研究では量子化学計算を用いて反応機構の理論的解析を行った。

DFT 計算 (M06+D3(SMD)/def2-TZVPP//M06+D3(SMD)/def2-SVP) を行った結果、ニトリルのケイ素への配位、シリリン錯体を介したヒドリド移動、イミンの脱離、2 段階目のヒドリド移動、および生成物の脱離の 5 つのステップで反応が進行することが示唆された。



1) M. Matsuoka, K. Nagata, R. Ohno, T. Matsuo, H. Tobita, H. Hashimoto, *Chem. Eur. J.* **2024**, 30, e202303765.

光化学的 CO₂ 還元反応に向けたマグネシウム導入ポルフィリンーレニウム錯体二元系の合成

(東大生研) ○土屋 開・倉持 悠輔・石井 和之

Synthesis of Magnesium Porphyrin-Rhenium Complex Dyad for Photochemical CO₂ Reduction. (*Institute of Industrial Science, The University of Tokyo*) ○Kai Tsuchiya, Yusuke Kuramochi, Kazuyuki Ishii

Artificial photosynthesis systems in which CO₂ is converted into carbon resources by solar energy have attracted attention. Porphyrins are excellent photosensitizers efficiently absorbing visible light, and the dyads consisting of them and Re bipyridine tricarbonyl complexes have been developed.^[1] In **ZnP-5Bpy=Re^{Br}**, in which a Re complex catalyst is directly bonded to a Zn porphyrin, the photocatalytic activity in the CO₂ reduction reaction was shown to be dramatically improved in the presence of triethanolamine (TEOA), suggesting that TEOA interacts with both the Re and Zn ions in the dyad to facilitate CO₂ capture and subsequent reactions (Fig. 1).^[2] In this study, we have synthesized a new dyad-photocatalyst, **MgP-5Bpy=Re^{Br}**, consisting of a Re complex and a porphyrin with Mg ion that is more easily coordinated by the oxygen atom of TEOA. We investigate the effects of introducing Mg ion on the photocatalytic CO₂ reduction reactions in comparison with the previous photocatalyst, **ZnP-5Bpy=Re^{Br}**.

Keywords: Magnesium; Porphyrin; Rhenium Complex; CO₂ Reduction; Photosensitizer

太陽光エネルギーを用いて CO₂ を高エネルギー物質へ変換する技術が注目を集めている。ポルフィリンは、優れた可視光吸収能をもつ光増感剤であり、Re ビピリジントリカルボニル錯体と連結した二元系光触媒が開発されている^[1]。Zn ポルフィリンに Re 錯体触媒を直接連結させた **ZnP-5Bpy=Re^{Br}** では、トリエタノールアミン (TEOA) 存在下において光化学的 CO₂ 還元反応の触媒活性が著しく向上することが報告されている^[2]。この高い光触媒活性は、TEOA と Re・Zn

双方との相互作用が CO₂ 捕捉とその後の反応を促進することに由来すると考えられる (Fig. 1)。本研究では、TEOA の酸素原子が配位しやすい Mg イオンを導入したポルフィリンと Re 錯体触媒からなる **MgP-5Bpy=Re^{Br}** の合成を行った。この光触媒を用いて光化学的 CO₂ 還元反応を行い、Zn ポルフィリンを有する二元系光触媒と比較して Mg イオン導入の効果を調査する。

[1] Y. Kuramochi, A. Satake, *Catalysts* **2023**, *13*, 282. [2] Y. Kuramochi, Y. Suzuki, S. Asai, T. Suzuki, H. Iwama, M. S. Asano, A. Satake, *Chem. Sci.*, **2023**, *14*, 8743.

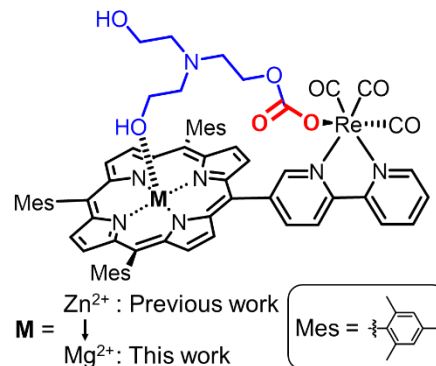


Fig. 1 A plausible intermediate in the presence of TEOA.

フェニレンリンカーで連結した NHC/ピリジル混合系配位子を有する第 10 族遷移金属錯体の合成と CO₂ 還元触媒機能

(神奈川大¹) ○今泉 公太¹・小花 咲季¹・北原 美彩¹・鈴木 伶奈¹・岡村 将也¹・引地 史郎¹

Synthesis and CO₂ Reduction Catalysis of Group 10 Transition Metal Complexes with a NHC/Pyridyl hybrid Ligand Bridged by a Phenylene Linker. (¹Kanagawa University) ○Kota Imaizumi,¹ Saki Kobana,¹ Misa Kitahara,¹ Rena Suzuki,¹ Masaya Okamura,¹ Shiro Hikichi¹

A tetradentate NHC/pyridyl hybrid ligand **L** bearing a rigid phenylene linker was designed and synthesized, and its coordination behavior with Group 10 metals (Ni, Pd, and Pt) was investigated. **ML**- and **ML**₂-type complexes were prepared via Ag(I) transmetalation reaction and characterized by spectroscopic analyses and X-ray crystallography. Electrochemical studies revealed that the [Ni**L**]²⁺ complex exhibited catalytic activity for CO₂ reduction to produce formic acid.

Keywords : *N-Heterocyclic Carbene (NHC); Rigid linker; Group 10 transition metal complexes; CO₂ reduction; Artificial photosynthesis*

N-ヘテロ環状カルベン(NHC)は、強力な σ 電子供与性と配位子設計の柔軟性を特徴とする配位子であり、遷移金属触媒の開発において重要な役割を果たしてきた。中でも、その σ 電子供与性と π 電子受容性のピリジル基を組み合わせた NHC/ピリジル混合系配位子を導入した Ni 錯体は、二酸化炭素還元反応に対して高い触媒活性を示すことが報告されている¹⁾。そこで本研究では、剛直なフェニレン基を有する新規 4 座 NHC/ピリジル混合系配位子(**L**)を設計・合成し、第 10 族金属 (Ni, Pd, Pt) との錯形成および得られた錯体の構造特性と触媒活性について検討を行った。

Ag(I)錯体を経由したトランスメタル化により、**ML** 型および **ML**₂ 型錯体を合成し、ESI-TOF MS、¹H-NMR、および元素分析により同定した。単結晶 X 線結晶構造解析により、**ML**₂ 型錯体では 2 分子の **L** が NHC 部位を介して金属中心に 2 座配位する一方、**ML** 型錯体では 1 分子の **L** が金属イオンに 4 座配位することが明らかとなった(図 1)。電気化学的挙動の解析から、**ML** 型錯体はキレート効果による安定性を示し、**ML**₂ 型錯体と比較して還元条件下での分解が抑制されることが判明した。電気化学的な触媒活性評価の結果、[Ni**L**]²⁺錯体が CO₂ 還元反応において触媒活性を示すことを見出した。アセトニトリル中での定電位電解では、主生成物としてギ酸が得られた。さらに、Ir 錯体を光増感剤として用いた光触媒系においても、CO₂ 還元反応に対する触媒活性が確認された。

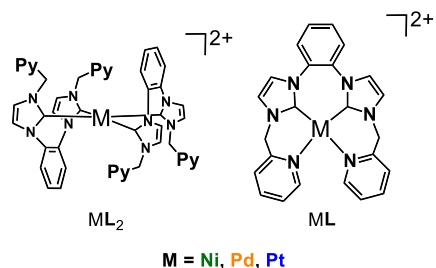


図 1. **ML**₂ 錯体と **ML** 錯体
(Py = Pyridine)

1) S. Thoi, N. Kornienko, C. G. Margarit, P. Yang, C. J. Chang, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*, 14413.

ビス(2-ピリジルメチル)エーテルを有するトリクロリド鉄 (III) 錯体の物性と酸素ドナー配位子との反応

(上智大理工) ○忽滑谷 楽・三澤 智世・長尾 宏隆

Properties of trichloridoiron(III) complex bearing bis(2-pyridylmethyl)ether and the reactions with oxygen-donor ligands (*Fac of Sci and Tech, Sophia Univ*) ○ Gaku Nukariya, Tomoyo Misawa, Hirotaka Nagao

Iron is important as the active reaction centers of material conversion. In our group, iron complexes bearing pyridyl-containing tridentate supporting ligands have been investigated as reaction sites¹⁾. In this study, the properties and reactions of an iron(III) complex with bis(2-pyridylmethyl)ether, *mer*-[Fe^{III}Cl₃(bpme)]¹⁾ in organic solvents were studied electrochemically, spectrochemically, and synthetically. Different electrochemical behaviors were observed in each organic solvent (Figure). Since structural changes in the organic solvents were occurred, the isolation of the reaction products was investigated. The reactions with oxygen donor ligands in acetone and methanol were examined as well.

Keywords : Tridentate Ligand, Oxygen-donor Ligand, Electrochemistry, Spectrochemistry

天然に広く存在する鉄は高活性な物質変換反応場としても非常に重要であり、鉄錯体の構造と物性、反応性が検討されてきた。当研究室では反応場となる鉄錯体の創製のため含ピリジル三座配位子、エチルビス(2-ピリジルメチル)アミン(ebpma)、エチル(2-ピリジルメチル)アミノアセタト(epmaa)を支持配位子として用いてきた。

本研究では、ビス(2-ピリジルメチル)エーテル(bpme)を有するトリクロリド鉄(III)錯体 *mer*-[Fe^{III}Cl₃(bpme)]¹⁾の有機溶媒中における物性および反応を電気化学的、分光化学的、および合成化学的に検討した。各有機溶媒中で異なる電気化学的挙動を示した(Figure)。Fe^{III}/Fe^{II}に帰属される可逆な波がアセトン中で-0.54 V、DMSO 中では-0.26 V、DMF 中では-0.39 V、アセトニトリル中では-0.31 V、メタノール中では 0.22 V に観測された。アセトン中では安定であることが示唆されている¹⁾ことから、他の溶媒中での構造変化を想定し、合成化学的に単離を検討した。

脱水アセトン中と、原料が溶媒中で [Fe^{III}Cl₂(bpme)]⁺に変化するため、付加反応に適する脱水メタノール中で、酸素ドナー配位子との反応、ならびに銀塩共存下での反応を行った。反応生成物の物性の詳細を報告する。

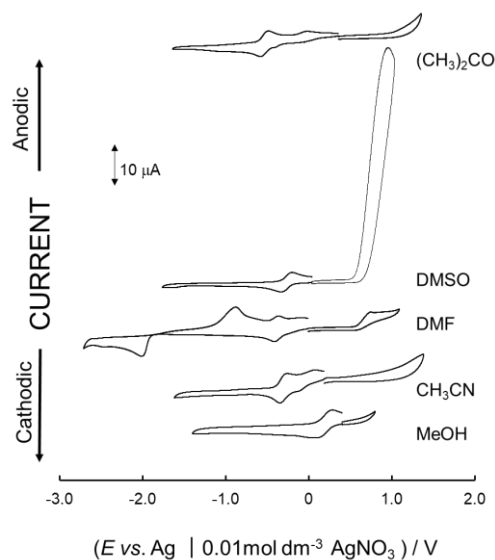


Figure 有機溶媒中での電気化学的挙動

1) T. Misawa-Suzuki, H. Nagao *et al.*, *Polyhedron*, **2022**, 218, 115735.

2) 小松、三澤、長尾 第 69 回錯体化学討論会, 1PA-064, 2019 年。