

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

📅 Sat. Mar 29, 2025 1:00 PM - 3:40 PM JST | Sat. Mar 29, 2025 4:00 AM - 6:40 AM UTC 🏢 [B]A307(A307, Bldg. 1, Area 2 [3F])

[[B]A307-4pm] 09. Coordination Chemistry, Organometallic Chemistry

Chair: Hitoshi Izu, Tsubasa Omoda

🇬🇧 English

1:00 PM - 1:10 PM JST | 4:00 AM - 4:10 AM UTC

[[B]A307-4pm-01]

Synthesis, Structure, and Reactivity of Heterobimetallic Complexes Featuring Period 4 Transition Metal–Rh bonds

○ZHENYAO LI¹, Jun TAKAYA¹ (1. Osaka University)

🇯🇵 Japanese

1:10 PM - 1:20 PM JST | 4:10 AM - 4:20 AM UTC

[[B]A307-4pm-02]

Synthesis of Metal Complexes with 4-(pyrrolidin-1-yl)imidazo[1,5-*b*]pyridazine-7-ylidene Ligand○Ikumi Yamamoto¹, Tatsuhiko Yoshino³, Kousuke Higashida², Shigeki Matsunaga^{2,4} (1. Kyoto Univ., 2. Kyoto Univ. , 3. Kyoto Univ. , 4. Hokkaido Univ.)

🇯🇵 Japanese

1:20 PM - 1:30 PM JST | 4:20 AM - 4:30 AM UTC

[[B]A307-4pm-03]

Synthesis and properties of cage compounds constructed from dinuclear Rh(II) complexes

○Koki Yasuda¹, Masaki Kitada¹, Kento Kosugi¹, Kanako Okuda², Shigeyuki Masaoka², Mio Kondo¹ (1. School of Science, Institute of Science Tokyo, 2. Graduate School of Engineering, Osaka Univ)

🇯🇵 Japanese

1:30 PM - 1:40 PM JST | 4:30 AM - 4:40 AM UTC

[[B]A307-4pm-04]

Synthesis and reactivity of half-sandwich complexes of group 9 metals having bulky C₅Ar₅ (Ar = aromatic groups) ligands○Taira Adachi¹, Hitoshi Izu¹, Yasuhiro Ohki¹ (1. Kyoto University)

🇯🇵 Japanese

1:40 PM - 1:50 PM JST | 4:40 AM - 4:50 AM UTC

[[B]A307-4pm-05]

Synthesis and crystal structure of a helically extended one-dimensional chain

○Yuji Shudo¹, Kazuhiro Uemura¹ (1. Faculty of Engineering, Gifu Univ.)

🇯🇵 Japanese

1:50 PM - 2:00 PM JST | 4:50 AM - 5:00 AM UTC

[[B]A307-4pm-06]

Evaluation of water clusters confined to quasi 1-D hydrophilic nano porous molecular crystal composed of tris-biimidazole Rh(III) complex and trimesate ion by solid-state ²H-NMR○Tomoya Namiki¹, Yuta Numagami¹, Fumiya Kobayashi¹, Takuya Kurihara², Motohiro Mizuno², Makoto Tadokoro¹ (1. Tokyo Univ. of Sci., 2. Kanazawa Univ.)

◆ Japanese

2:00 PM - 2:10 PM JST | 5:00 AM - 5:10 AM UTC

[[B]A307-4pm-07]

Synthesis of hexanuclear palladium cluster supported by both silylene and thiolate ligands

○Tetsuro Suda¹, Yusuke Sunada^{1,2} (1. Graduate School of Engineering, The University of Tokyo, 2. Institute of Industrial Science, The University of Tokyo)

2:10 PM - 2:20 PM JST | 5:10 AM - 5:20 AM UTC

Break

◆ Japanese

2:20 PM - 2:30 PM JST | 5:20 AM - 5:30 AM UTC

[[B]A307-4pm-08]

Synthesis and Reactivity of Anionic Pd(0) Alkyl Complexes

○Tokoro Miyazaki¹, Hajime Kameo¹, Hiroyuki Matuzaka¹ (1. Osaka Metropolitan University)

◆ Japanese

2:30 PM - 2:40 PM JST | 5:30 AM - 5:40 AM UTC

[[B]A307-4pm-09]

Suzuki-Miyaura Cross-Coupling Reaction Using Palladium Catalysts Supported on Phosphine Periodic Mesoporous Organosilicas

○Kosuke Iizuka¹, Yoshihiro Shimoyama², Shinji Inagaki², Kazuhiko Sato², Yumiko Nakajima¹ (1. Institute of Science Tokyo, 2. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology)

◆ Japanese

2:40 PM - 2:50 PM JST | 5:40 AM - 5:50 AM UTC

[[B]A307-4pm-10]

Reaction of Bis-Arene Trinuclear Palladium Complexes with Alkynes

○Keisuke Bando¹, Tsubasa Omoda¹, Tetsuro Murahashi¹ (1. Institute of science Tokyo)

◆ Japanese

2:50 PM - 3:00 PM JST | 5:50 AM - 6:00 AM UTC

[[B]A307-4pm-11]

Efficient Conversion of Tetraalkoxysilanes Enabled by Catalytic Activation of Si-O Bond

○MASANORI YOSHIKAWA¹, KOUKI KITAMURA¹, YOUNOSUKE KAWAHARA¹, HAJIME KAMEO¹, HIROYUKI MASTUZAKA¹ (1. Osaka Metropolitan University)

◆ Japanese

3:00 PM - 3:10 PM JST | 6:00 AM - 6:10 AM UTC

[[B]A307-4pm-12]

Synthesis and Phase Transition of Two-Dimensional Silver Coordination Polymers with Long Alkyl Chain

○Sota Tanaka¹, Ryohei Akiyoshi¹, Akinori Saeki², Shunya Takamura¹, Daisuke Tanaka¹ (1. Kwansei Gakuin University, 2. Osaka University)

◆ English

3:10 PM - 3:20 PM JST | 6:10 AM - 6:20 AM UTC

[[B]A307-4pm-13]

Synthesis and application of metal-cluster-containing MOFs using Hexaazaphenalenyl ligands

○Ukyo Mizuno¹, Yuki Wada¹, Qiao Jiang¹, Pavel M Usov¹, Makoto Tadokoro², Masaki Kawano¹ (1. Institute of Science Tokyo, 2. Tokyo University of Science)

🇯🇵 Japanese

3:20 PM - 3:30 PM JST | 6:20 AM - 6:30 AM UTC

[[B]A307-4pm-14]

Synthesis and Characterization of Sulfur-Containing Two-Dimensional Semiconductive Coordination Polymers with Cadmium–Iodine Bond

○Ryoma Tanaka¹, Ryohei Akiyoshi¹, Asuka Nishibe¹, Akinori Saeki², Daisuke Tanaka¹ (1. Kwansei Gakuin University, 2. Osaka University)

🇯🇵 Japanese

3:30 PM - 3:40 PM JST | 6:30 AM - 6:40 AM UTC

[[B]A307-4pm-15]

Selective Synthesis of Crystal Polymorphs and Thermally Induced Structural Transformation in One-Dimensional Semiconductive Coordination Polymers

○Honoka Motokawa¹, Ryohei Akiyoshi¹, Serina Nojima¹, Asuka Nishibe¹, Akinori Saeki², Takanori Nakane², Akihiro Kawamoto², Genji Kurisu², Daisuke Tanaka¹ (1. Kwansei Gakuin University, 2. University of Osaka)

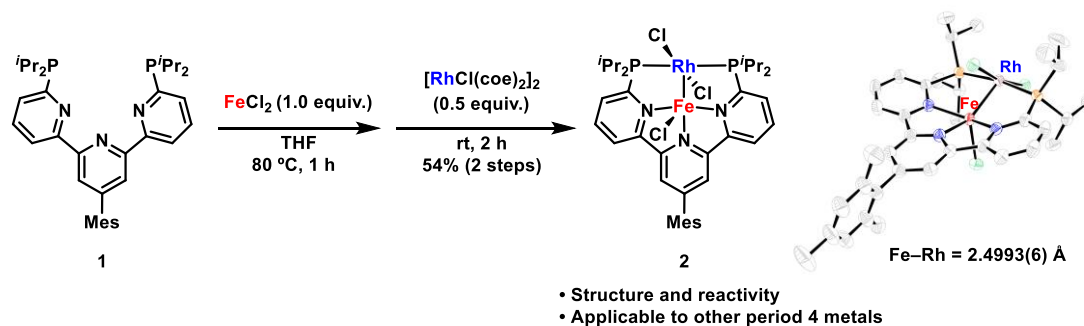
Synthesis, Structure, and Reactivity of Heterobimetallic Complexes Featuring Period 4 Transition Metal–Rh bonds

(¹Graduate School of Engineering Science, Osaka University) ○Zhenyao Li,¹ Jun Takaya¹

Keywords: Heterobimetallic complex; Rhodium; Period 4 transition metals; Iron; Nickel

In the last decade, metal–metal bonded complexes have been reported to exhibit specific reactivities in catalytic transformations due to their unique electronic configurations. Period 4 transition metals are usually redox active via single electron transfer processes, thus invoking their potential utility as electron reservoirs in bimetallic systems. Therefore, exploration of synthesis and catalysis of bimetallic complexes having period 4 metal–late transition metal bonds is significantly attractive.

Herein, we report systematic synthesis of heterobimetallic complexes featuring period 4 transition metal–Rh bonds utilizing a 6,6''-bis(phosphino)-2,2':6',2''-terpyridine derivative **1** as a scaffold for the metal–metal bond (**Scheme 1**). Sequential addition of FeCl₂ and [RhCl(coe)₂]₂ to the multidentate ligand **1** afforded an Fe–Rh complex **2** in good yield. XRD analysis disclosed that the Fe–Rh distance is shorter than the sum of the corresponding covalent radii, supporting formation of direct Fe–Rh bonding. This method was also applicable to other period 4 metals instead of Fe. Furthermore, it was found that treatment of the Fe–Rh complex with HBpin generated a Fe–Rh hydride species, which could be useful for catalytic molecular transformations.



Scheme 1. Synthesis and structure of the Fe–Rh complex **2**.

4-(ピロリジル)イミダゾ[1,5-*b*]ピリダジニリデン配位子の合成と錯化検討

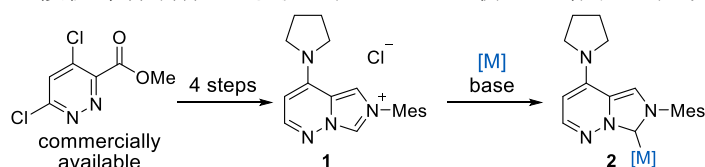
(京大理¹・京大白眉²・京大院理³・北大院薬⁴) ○山本 育実¹・吉野 達彦²・東田 皓介³・松永 茂樹^{3,4}

Synthesis of Metal Complexes with 4-(pyrrolidin-1-yl)imidazo[1,5-*b*]pyridazine-7-ylidene Ligand (¹*Faculty of Science, Kyoto Univ.*, ²*The Hakubi Center, Kyoto Univ.*, ³*Graduate School of Science, Kyoto Univ.*, ⁴*Faculty of Pharmaceutical Sciences, Hokkaido Univ.*) ○Ikumi Yamamoto,¹ Tatsuhiko Yoshino,² Kosuke Higashida,³ Shigeki Matsunaga^{3,4}

N-Heterocyclic carbenes (NHCs) tightly bind to transition metals, forming stable metal complexes. Transition metal complexes containing a NHC ligand are widely utilized in the design of functional organometallic materials and catalysts. Especially, multi-nuclear complexes bearing intramolecular metallophilic interactions are expected to be applied to photocatalysis,¹ structural control,² and sensors.³ Hence, NHC ligands providing stable complexes with metallophilic interactions are attractive targets for expanding the chemical space of catalysts and materials. In this contribution, we introduce a novel NHC ligand, 4-(pyrrolidin-1-yl)-6*H*-imidazo[1,5-*b*]pyridazine-7-ylidene, designed to enable the preparation of stable multi-nuclear complexes with metallophilic interactions. This ligand is expected to employ an *N*-heteroaromatic ligand to flank a metal atom with another metal atom bound to the carbene ligand.

Keywords : *N*-heterocyclic Carbene; Multidentate Ligand; Heterodinuclear Complex

N-ヘテロ環状カルベン(NHC)は遷移金属と強固な配位結合を形成し安定な錯体を与えることから NHC 配位子を有する遷移金属錯体は金属錯体触媒や機能性金属錯体の設計に広く活用される。また、金属間相互作用を有する錯体は光触媒¹⁾、構造制御²⁾、センサー³⁾への応用が期待されており、分子内で金属間相互作用を有する安定な複核 NHC 錯体を設計できれば、触媒化学及び材料化学の両面に貢献できる新たな化学空間を開拓することが可能となる。本研究では、金属間相互作用を有する安定な複核 NHC 錯体の開発を目指し NHC 配位場の隣接位に配位子として機能するピリダジン窒素原子を導入した 4-(ピロリジル)イミダゾ[1,5-*b*]ピリダジニリデン配位子の合成を行った。市販されている 4,6-ジクロロピリダジン-3-カルボン酸メチルを出発物質として、4 段階の反応により NHC 配位子前駆体 **1** を調製し、続いて塩基存在下で **1** に金属錯体を作作用させることで対応する NHC-金属錯体 **2** を合成することに成功した。本 NHC 錯体を用いて複核錯体合成にも取り組んだため併せて報告を行う。



- 1) Witzel, S.; Hashmi, A. S. K.; Xie, J. *Chem. Rev.* **2021**, *121*, 8868–8925.
- 2) Katz, M. J.; Sakaib, K.; Leznof, D. B. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1884–1895.
- 3) Yeung, M. C.-L.; Yam, V. W.-W. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 4192–4202.

Rh(II)二核錯体から構築されるケージ化合物の合成と性質

(東京科学大理¹・阪大院工²) ○安田亘輝¹・北田大樹¹・小杉健斗¹・奥田佳那子²・正岡重行²・近藤美欧¹

Synthesis and properties of cage compounds constructed from dinuclear Rh(II) complexes

(¹*School of Science, Institute of Science Tokyo*, ²*Graduate School of Engineering, Osaka Univ*)

○Koki Yasuda,¹ Masaki Kitada,¹ Kento Kosugi,¹ Kanako Okuda,² Shigeyuki Masaoka,² Mio Kondo¹

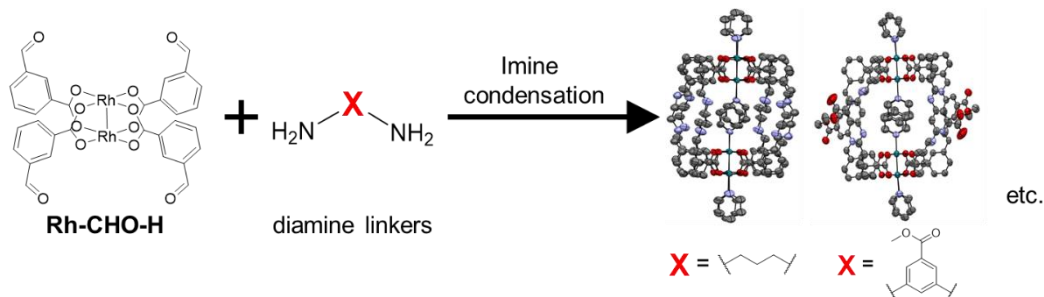
Metal-organic cage compounds (MOCs), which are constructed by self-assembly of metal ions and organic ligands, are molecular compounds with unique internal spaces. MOCs can encapsulate reactive substrates in their inner space so they are expected to suppress reactivity and realize the capture of reaction intermediates, which is difficult to achieve under normal conditions. In this study, MOCs with Rh(II) paddle-wheel dimer complexes as catalytic active sites were synthesized and their physical properties were investigated.

Keywords : *Metal-Organic Cage Compounds (MOCs); Internal Space; Self-Assembly; Imine Condensation*

金属ノードと有機リンカーの自己組織化により構築される有機金属ケージ化合物 (MOCs) は、固有の内部空間を有した分子性の化合物である。この内部空間に反応基質を包摂することで、反応性の抑制に繋がり、通常では困難である反応中間体の捕捉が実現できると考えられる。

上記の背景に基づき本研究では、MOCs の構造中に触媒活性点を導入し、その反応性について調査することを目的とした。触媒活性点としては、パドルホイール型二核錯体である $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CR})_4]$ を選択した。Rh(II)二核錯体は Rh_2 -カルベノイド中間体の形成を介して、合成上有用である様々な有機変換反応を促進する優れた触媒である¹⁾。そのため Rh_2 -カルベノイド中間体を捕捉することは、反応制御や分子設計を行う上で非常に重要な情報であると考えられる。

本研究では **Rh-CHO-H** とジアミンリンカーをイミン縮合することにより、**Rh-Cages** を合成した (Scheme 1)。合成した化合物は単結晶 X 線構造解析により同定し、**Rh-Cages** はパドルホイール型二核構造を有するケージ化合物であることを明らかにした。当日は得られたケージ化合物の触媒機能についても検討する予定である。



Scheme 1. イミン縮合による **Rh-Cages** の合成

1) T. Yakura, H. Nambu, *Tetrahedron Lett.*, **2018**, 59, 188-202.

かさ高い C_5Ar_5 配位子(Ar = 芳香族基)を有する半サンドイッチ型 9 族金属錯体の合成と反応性

(京都大学¹) ○足立 平良¹・伊豆 仁¹・大木 靖弘¹

Synthesis and reactivity of half-sandwich complexes of group 9 metals having bulky C_5Ar_5 (Ar = aromatic groups) ligands (¹Kyoto University) ○Taira Adachi,¹ Hitoshi Izu,¹ Yasuhiro Ohki¹

Selective transformations of hydrocarbons without functional groups are highly desirable to expand their utility other than solvents or fuels. One promising reaction is the C-H borylation reaction, but this reaction remains limited to laboratory settings because the catalytic turnovers are not sufficiently high. In this study, we designed and synthesized half-sandwich complexes having bulky Cp ligands to improve catalytic activity and prevent their polymerization. Our half-sandwich complexes are expected to suppress polymerization due to steric hindrance attributed to the bulky ligands and promote substrate trapping due to hydrophobic space around the active center during the borylation reaction.

In this presentation, in addition to the synthesis of half-sandwich Rh-complexes, the catalytic activity for the borylation of C-H bonds in alkanes will also be reported.

Keywords : Half-sandwich complexes; Cyclopentadienyl; Borylation

溶媒や燃料以外の用途に乏しい炭化水素に官能基を選択的に付与する反応は、高難度で挑戦的な分子変換反応である。特に有望な反応の 1 つとして Rh 錯体や Ir 錯体を触媒とする C-H ボリル化反応が挙げられるが、金属単核触媒は反応途中で多量化することで失活し反応回転数が伸びないという問題がある。そこで本研究では、多量化を防ぎ触媒機能を向上した新触媒の開発を目的として、かさ高い Cp 配位子を有し Rh を反応点とするハーフサンドイッチ錯体を合成した (Figure)。これらの錯体は、ボリル化反応中における配位子の立体制御による多量化の抑制、反応点周辺に形成される疎水場による基質捕捉の促進が予想される。

発表では、Rh ハーフサンドイッチ錯体の合成に加えて、アルカンの C-H ボリル化に対する触媒能に関しても報告する。

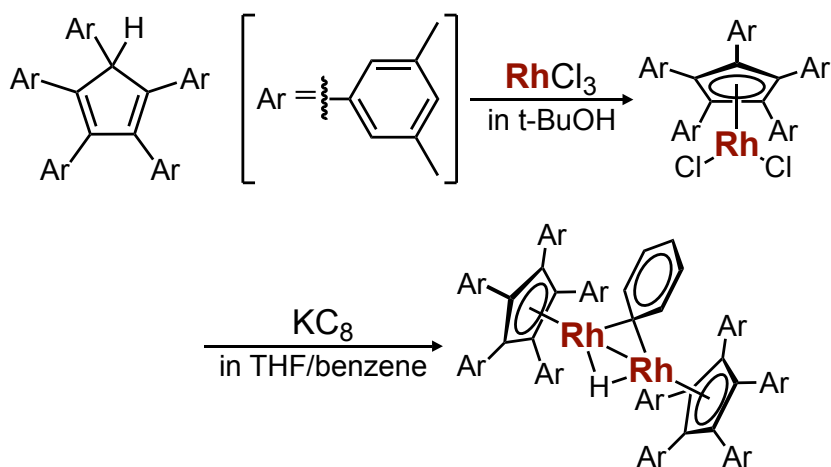


Figure Synthesis of half-sandwich complexes of group 9 metals having bulky ligand.

らせん状に伸長化した異種金属一次元鎖錯体の合成と構造

(岐阜大工¹) ○周戸 悠児¹・植村 一広¹

Synthesis and crystal structure of a helically extended one-dimensional chain (¹*Faculty of Engineering, Gifu University*) ○Yuji Shudo,¹ Kazuhiro Uemura¹

It is possible to synthesize various one-dimensional chains containing rhodium dinuclear and platinum tetranuclear complexes with HOMO-LUMO interactions at the dz^2 orbitals. In this study, we succeeded in obtaining two types of novel chains with an amidate-bridged rhodium dinuclear complex, which can be oxidized by one electron at the δ^* orbital: one features a unique metal sequence $-\text{[Rh}_2\text{]}-\text{[Pt}_2\text{]}-\text{[Pt]}-\text{[Pt}_2\text{]}-$, and the other has a helical structure.

Keywords : Dinuclear complex; Hetero-metal; One-dimensional chain; Electronic structure

我々は、これまでに、 dz^2 軌道の HOMO-LUMO 相互作用を利用して、ロジウム複核錯体と白金多核錯体を非架橋 Rh-Pt 結合で繋げた一次元鎖錯体を合成してきた。¹⁾ 4つのアセトアミダート (=acam) で架橋された $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4]$ は、HOMO の δ^* 軌道で一電子酸化可能である。一方、白金四核錯体の $[\{\text{Pt}_2(\text{piam})_4(\text{NH}_3)_4\}_2]^{4+}$ (piam = pivalamidate) は、 σ^* 軌道に HOMO をもち、段階的に 2 電子酸化可能であることが知られている。本研究では、混合原子価一次元鎖錯体を視野に入れ、双方を混合したところ、新しい金属配列と、らせん状に伸長化した異種金属一次元鎖錯体を得られたので報告する。

以前に報告した、²⁾ $-\text{[Rh}_2\text{]}-\text{[Pt}_2\text{]}-\text{[Pt}_2\text{]}-$ と並んだ $[\{\text{Rh}_2(\text{acam})_4\}\{\text{Pt}_2(\text{piam})_2(\text{NH}_3)_4\}_2]_n(\text{CF}_3\text{SO}_3)_{4n} \cdot 2n\text{MeOH}$ (**1**)は、アニオンに CF_3SO_3^- 、溶媒に MeOH で合成できる。ここで、溶媒を MeCN にすると、緑色結晶の $[\{\text{Rh}_2(\text{acam})_4\}\{\text{Pt}_2(\text{piam})_2(\text{NH}_3)_4\}_2\{\text{Pt}(\text{piam})_2(\text{NH}_3)_2\}]_n(\text{CF}_3\text{SO}_3)_{4n} \cdot 4n\text{H}_2\text{O}$ (**2**)が析出した。**2** は、白金複核構造が単核へと分解し、 $-\text{[Rh}_2\text{]}-\text{[Pt}_2\text{]}-\text{[Pt]}-\text{[Pt}_2\text{]}-$ と並んだ一次元鎖錯体であった (図 1a)。ロジウムには 2 つの水素結合ドナー性のアミダート窒素が配位しているため、分解したと考えられる。³⁾ 次に、過剰量の NaCF_3CO_2 とともに MeOH 中で混合し、ゆっくり蒸発させると、茶色単結晶の **3** が析出した。単結晶 X 線構造解析の結果、**3** は $[\{\text{Rh}_2(\text{acam})_4\}\{\text{Pt}_2(\text{piam})_2(\text{NH}_3)_4\}_2]_n(\text{CF}_3\text{CO}_2)_{xn}$ で、 $-\text{[Rh}_2\text{]}-\text{[Pt}_2\text{]}-\text{[Pt}_2\text{]}-$ と並んだ一次元鎖錯体であり、 c 軸方向で約 74 Å で 1 周する、らせん構造を形成していた (図 1b)。

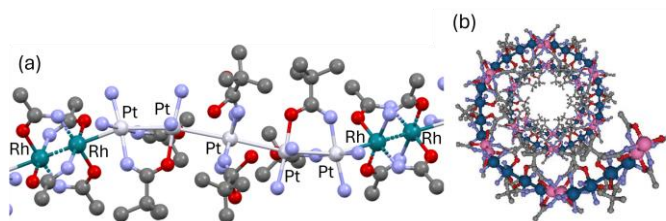


図 1. (a) **2** と (b) **3** の一次元構造.

1) K. Uemura, *Dalton Trans.*, **2017**, 46, 5474–5492.

2) K. Uemura, T. Kanbara, M. Ebihara, *Inorg. Chem.*, **2014**, 53, 4621–4628.

3) K. Uemura, T. Yamada, *Eur. J. Inorg. Chem.*, in press.

トリスビイミダゾール Rh (III) 錯体とトリメシン酸からなる準一次元親水性分子ナノ多孔質結晶に閉じ込められた水クラスターの固体 ^2H -NMR による評価

(東理大理¹・金沢大院自然²) ○並木智哉¹・沼上優太¹・小林文也¹・栗原拓也²・水野元博²・田所 誠¹

Evaluation of water clusters confined to quasi 1-D hydrophilic nano porous molecular crystal composed of tris-biimidazole Rh (III) complex and trimesate ion by solid-state ^2H -NMR (¹Department of Chemistry, Faculty of Science, Tokyo University of Science, ²Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University) ○ Tomoya Namiki¹, Yuta Numagami¹, Fumiya Kobayashi¹, Takuya Kurihara², Motohiro Mizuno², Makoto Tadokoro¹

Water clusters confined to hydrophilic nano-porous crystals have hierarchical H-bonding structures originated in interactions with the nano-channel pores. It is important for understanding of a biomolecule to elucidate the water hierarchy, which would be expected in a hydration structure on proteins. In this study, we have succeeded to prepare $\{[\text{Rh}(\text{D}_2\text{bim})_3](\text{TMA}) \cdot 20\text{D}_2\text{O}\}_n$ (**1'**) (H_2bim = 2,2'-biimidazole, TMA^{3-} = trimesate), which has quasi 1-D nanochannels confining the hierarchical water clusters. This time, measuring the powder sample of **1'** by variable-temperature solid-state ^2H -NMR spectra, we would like to reveal the hierarchy of three-layered structures for the water clusters (Fig. 1), which have the different relaxation times depending on each a layer.

Keywords : Solid-State NMR; Nano-Pores; Water; Hydrogen Bond; Molecular Crystals

親水性ナノ空間に閉じ込められた水は壁面との相互作用により、階層的な水クラスター構造を形成する。ナノスケールでの水の階層性は生体タンパク質の水和構造にもみられ、その水の階層性の役割を明らかにすることは、生体を理解する上で重要な課題の1つである。当研究室ではこれまで、水分子クラスター (WMC) を親水性ナノチャンネル細孔に閉じ込めたナノ多孔質結晶 $\{[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{bim})_3](\text{TMA}) \cdot 20\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**1**) (H_2bim = 2,2'-biimidazole, TMA^{3-} = trimesate) の合成に成功した。この結晶 **1** は細孔壁面に規則的な親水性官能基である O 原子によって、三層構造からなる WMC を有している。本研究では、**1** を D_2O に置換した **1'** の WMC のダイナミクスを固体 ^2H -NMR を用いて解析する。163~293 K における **1'** の粉末サンプルによる固体 ^2H -NMR スペクトルを測定した結果、階層的な WMC 構造に起因する異方的なピークが観測された (Fig. 1)。当日は粉末スペクトルのフィッティングによる解析と合わせて報告する。

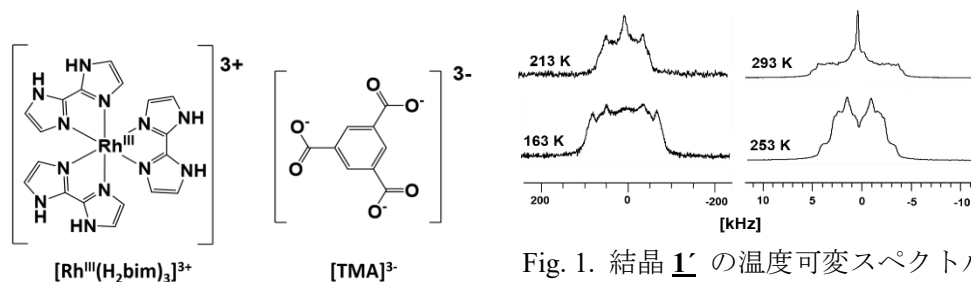


Fig. 1. 結晶 **1'** の温度可変スペクトル

チオラート部位を有するシリレン架橋パラジウム 6 核クラスターの合成

(東大院工¹・東大生研²) ○須田鉄郎¹・砂田祐輔^{1,2}

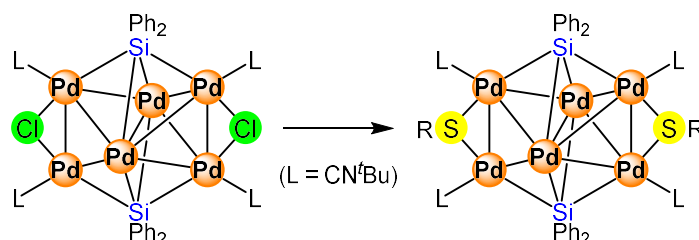
Synthesis of hexanuclear palladium cluster supported by both silylene and thiolate ligands

(¹Graduate School of Engineering, and ²Institute of Industrial Science, The University of Tokyo) ○Tetsuro Suda¹ and Yusuke Sunada^{1,2}

We have focused on the synthesis of metal clusters bearing organosilicon ligands, and the development of their catalytic functions. In our previous study, it has been discovered that hexanuclear palladium cluster supported by both Cl and silylene ligands could be facily synthesized by the reaction of $[\text{Pd}(\text{CN}^t\text{Bu})_2]_3$ and $\text{Si}_2\text{Ph}_4\text{Cl}_2$.¹ In this presentation, we wish to describe the synthesis of a silylene-bridged hexanuclear palladium cluster in which thiolate ligands were introduced in an aforementioned hexanuclear cluster framework. In addition, the molecular structure of the obtained cluster was determined by a single crystal X-ray diffraction analysis.

Keywords: *Palladium; Cluster; Silylene; Thiolate*

金属クラスターは、複数の金属から構成され、金属-金属間に結合性相互作用を有する化合物である。金属クラスターの示す高い反応性から、金属クラスターの開発と触媒としての応用が、近年、注目を集めている。当研究室では最近、所望の構造・金属核数を有する金属クラスターの合成方法論の開発を指向し、低原子価金属種が Si-Si 結合への挿入活性を示すことに着目し、鑄型分子として Si-Si 結合を有するオリゴシラン類を用いた低原子価金属種を前駆体として活用した金属クラスターの合成法の開発を行っている。例えば、シクロテトラシランへの低原子価 Pd 種の挿入により平面状 Pd₄ 核クラスターが選択的に得られることを見出し、得られたクラスターがアルケンの水素化に対し高活性を示すことを見出した。¹ さらに最近、パラジウム前駆体として $[\text{Pd}(\text{CN}^t\text{Bu})_2]_3$ を用い、ジシラン $\text{Si}_2\text{Ph}_4\text{Cl}_2$ を反応させることで、シリレンおよび塩素架橋配位子を有するパラジウム 6 核クラスターを合成した。² 本研究では、 $\text{Si}_2\text{Ph}_4(\text{SR})_2$ と $[\text{Pd}(\text{CN}^t\text{Bu})_2]_3$ との反応から、架橋シリレンおよびチオラート配位子を有するパラジウム 6 核クラスターが合成できることを見出し、得られたクラスターの構造解析を行ったので、報告する。



1) Yanagisawa, C.; Yamazoe, S.; Sunada, Y. *ChemCatChem*, **2021**, *13*, 169-173.

2) Shimamoto, K.; Sunada, Y., *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 3761-3765.

アニオン性 Pd(0)アルキルおよびアリール錯体の合成と反応性

(阪公大院理¹⁾) ○宮崎 十志¹・亀尾 肇¹・松坂 裕之¹

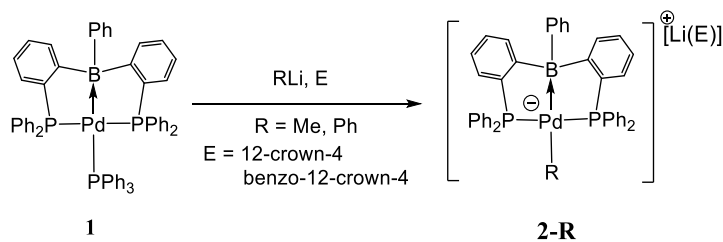
Synthesis and Reactivity of Alkyl and Aryl Pd(0) Anions

(¹Graduate School of Science, Osaka Metropolitan University) ○Tokoro Miyazaki,¹ Hajime Kameo,¹ Hiroyuki Matsuzaka¹

Anionic M(0) complexes (M = Group 10 metals) have been proposed as active species in a variety of coupling reactions. However, structural determinations of these highly nucleophilic species have rarely been realized. Recently, we have synthesized and structurally characterized anionic Pd(0) and Pt(0) complexes with diphosphine-borane (DPB) ligands.^{1,2} In this study, we report the synthesis of anionic alkyl and aryl Pd(0) complexes for the first time and aim to realize catalytic cross coupling reactions using Pd(0) anions (Scheme 1). The desired anionic Pd(0) complexes **2-R** were synthesized in good yields through the reactions of the Pd(0) complex **1** with organolithium reagents in the presence of 12-crown-4-ether. Moreover, we investigated catalytic reactions of Aryl halide with organolithium reagent using Pd(0) anions **2-R**.

Keywords : Pd, Anionic complexes, Cross coupling

アニオン性 10 族 0 価錯体は、様々なカップリング反応の活性種として提案されている。しかしながら、それらの高度に求核的な化学種の構造解析はほとんど実現されていない。最近、所属グループでは、ボラン配位子の σ -電子受容性による求核的な中心金属の安定化効果に着目して、DPB (diphosphine-borane) 配位子を有するアニオン性 Pd(0) および Pt(0) 錯体を合成し、その構造解析を実現した^{1,2)}。本研究では、アニオン性 Pd(0) 錯体が鍵となるクロスカップリング反応を実現することを目的として、アルキルやアリールを有するアニオン性 Pd(0) 錯体を合成した (Scheme 1)。具体的には、錯体 **1** と有機リチウム試薬を 12-crown-4-ether 存在下で反応させることにより、アニオン性 Pd(0) 錯体 **2-R** を良好な収率で得た。さらに、ハロゲン化アリールと有機リチウム試薬を基質とし、アニオン性 Pd(0) 錯体 **2-R** が鍵となる触媒反応を検討した。



Scheme 1. Synthesis of anionic Pd(0) alkyl and aryl complexes **2-R**

- 1) H. Kameo, J. Yamamoto, A. Asada, H. Nakazawa, H. Matsuzaka, D. Bourissou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 18783-18787.
- 2) H. Kameo, Y. Tanaka, Y. Shimoyama, D. Izumi, H. Matsuzaka, Y. Nakajima, P. Lavedan, A. Le Gac, D. Bourissou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, 62, e202301509.

ホスフィン配位部位を有する規則性メソポーラス有機シリカ担持パラジウム触媒による鈴木・宮浦クロスカップリング反応

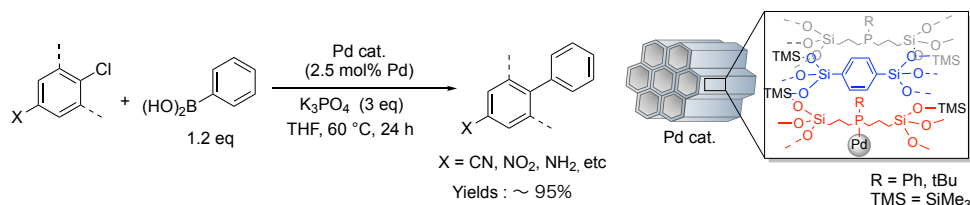
(東京科学大学大学院¹・産業技術総合研究所²) ○飯塚 公佑¹・下山 祥弘²・稲垣 伸二²・佐藤 一彦²・中島 裕美子¹

Suzuki-Miyaura Cross-Coupling Reaction Using Palladium Catalysts Supported on Phosphine Periodic Mesoporous Organosilicas (¹*Graduate School of Materials and Chemical Technology, Institute of Science Tokyo*,²*National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)*) ○Kosuke Iizuka,¹ Yoshihiro Shimoyama,² Shinji Inagaki,² Kazuhiko Sato,² Yumiko Nakajima¹

Coordinatively unsaturated monophosphine Pd(0) complexes are known as important active species in cross-coupling reactions. Various ligands have been developed so far to precisely construct catalytically active reaction spheres.¹⁾ In this study, we synthesized a Pd catalysts supported on phosphine periodic mesoporous organosilicas (P-PMO), in which phosphine coordination sites are directly embedded in the mesoporous surface.²⁾ The P-PMO system efficiently stabilizes active monophosphine Pd(0) species, suppressing the formation of non-reactive diphosphine complexes, and was applied to the Suzuki–Miyaura cross-coupling reaction of various aryl chlorides, including sterically demanding substrates such as mesityl chloride.

Keywords : Periodic mesoporous organosilica; Suzuki-Miyaura cross coupling; Palladium; Phosphine ligand; aryl chlorides

炭素－炭素結合形成を可能とするクロスカップリング反応は、配位不飽和なモノホスフィン Pd(0)種が触媒活性種として知られている。これの効率的発生のため、これまでに、Buckwald 型配位子に代表されるような嵩高い配位子や、配位子の不均化を防ぐ固定化配位子などが開発されてきた¹⁾。本研究では、ホスフィン配位部位が直接メソ孔表面に埋め込まれたメソポーラス有機シリカ(P-PMO)に担持された Pd 触媒を合成した²⁾。本触媒は、ジホスフィン錯体の生成を抑え、モノホスフィン錯体を形成することができる。これを用いて、芳香族塩化物の鈴木・宮浦クロスカップリング反応を達成した。本触媒系は、従来系では困難であった立体的に嵩高いメシチル基など、様々な基質に適用可能であった。



1) Abhijit Sen, and Yoichi, M. A. Yamada. *Synthesis* **2024**, 56, 3555. 2) K. Iizuka, Y. Maegawa, Y. Shimoyama, K. Sakamoto, N. Kayakiri, Y. Goto, Y. Naganawa, S. Tanaka, M. Yoshida, S. Inagaki and Y. Nakajima, *Chem.Eur.J.* **2024**, 30, e2023031.

ビスアレーンパラジウム三核錯体とアルキン類の反応

(東京科学大物質理工¹⁾) ○坂東 慶亮¹・重田 翼¹・村橋 哲郎¹

Reaction of Bis-Arene Trinuclear Palladium Complexes with Alkynes

(¹ Graduate Major in Chemical Science and Engineering, Institute of Science Tokyo)

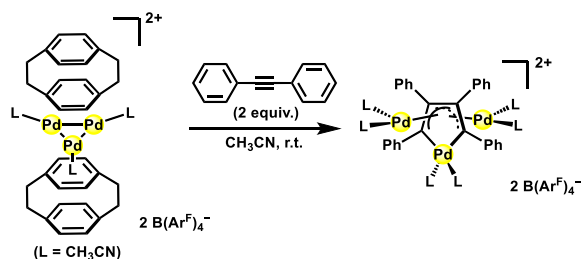
○Keisuke Bando,¹ Tsubasa Omoda,¹ Tetsuro Murahashi,¹

In the reaction of mono-and dinuclear Pd complexes with alkyne, it is known that a metallacycle is formed with dimerization of the alkyne. However, there have been no reports on the reaction products of trinuclear Pd complexes with alkynes. In our study, we succeeded in synthesizing a trinuclear complex with a metalacyclic structure by the reaction of a Pd trinuclear pcp cluster with arene ligands and diphenylacetylene.

Keywords: Palladium, Metallacycle

Pd 単核および二核錯体とアルキンの反応では、アルキンの二量化を伴いメタラサイクルを形成することが知られている。特に二核錯体においては、生成物がビスカルベン型の構造をとることが明らかにされている。一方、Pd 三核錯体とアルキンの反応についてはこれまでに知られていない。本研究では、アレーンを配位子にもつ Pd 三核[2.2]パラシクロファン (pcp) クラスターとジフェニルアセチレンを反応させることで、メタラサイクル構造をもつ三核錯体が生成することを明らかにした。

Pd クラスターとジフェニルアセチレンの反応をアセトニトリル中で行ったところ、目的の三核錯体が良好な収率で得られた。また、得られた三核錯体とフェナントロリンで配位子交換を行い生成物の X 線構造解析を行ったところ、メタラサイクルのジエン部位が Pd 原子に対しビス π アリル型で逆サンドイッチ型配位した特異な構造であることが分かった。



ケイ素-酸素結合の触媒的活性化を鍵とするテトラアルコキシシランの効率的変換

(阪公大院理)○吉川政範・北村功樹・河原陽乃助・亀尾肇・松坂裕之

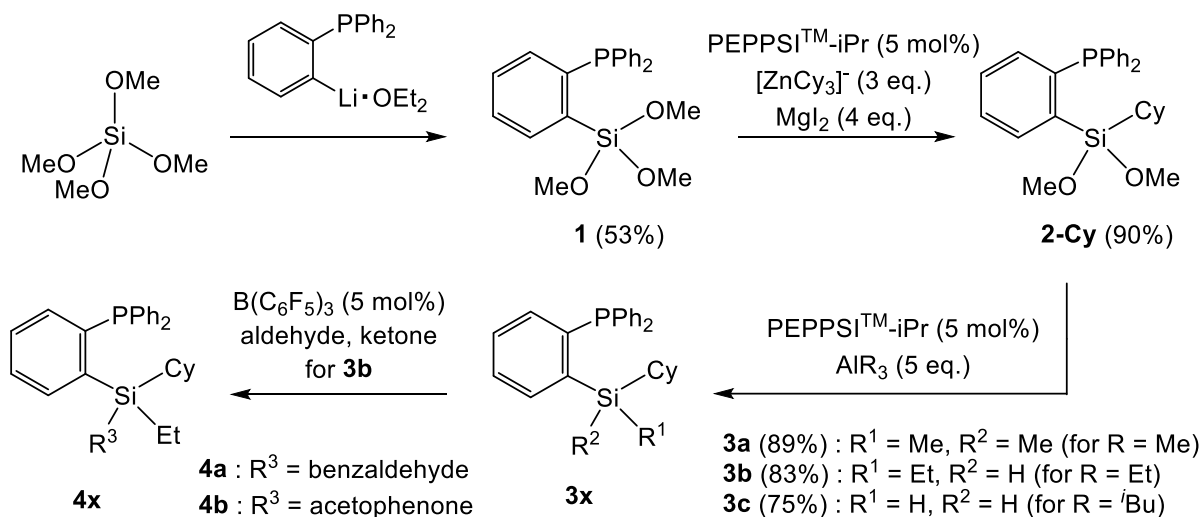
Efficient Conversion of Tetraalkoxysilanes Enabled by Catalytic Activation of Si–O Bonds

(Graduate School of Science, Osaka Metropolitan University)○Masanori Yoshikawa, Kouki Kitamura, Younosuke Kawahara, Hajime Kameo, Hiroyuki Matsuzaka

Previously, we have developed a phosphine-oriented catalytic arylation of Si–O bonds based on the cooperative effect of palladium and Lewis acid.¹ In this study, we extended this reaction to alkylation and examined the following removal of the oriented group (Scheme 1). The monoalkylated product **2-Cy** was obtained in good yield by using MgI_2 and $[\text{ZnCy}_3]^-$ as Lewis acid and alkylating agent, respectively. Alkylation of **2-Cy** was then investigated with alkylaluminum reagents: the reaction with AlMe_3 gave the dimethylated product **3a**, while the reaction with AlEt_3 gave ethylhydrido silane **3b** via alkylation and β -hydrogen elimination. Furthermore, the reaction with Al^iBu_3 gave dihydrido silane **3c**. Hydrosilylation of aldehydes and ketones catalyzed by $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ was also investigated using **3b**, and the desired products **4** were obtained in good yields.

Keywords : Alkoxysilane; Bond Activation; Palladium; Lewis Acid; Coupling Reactions

我々のグループでは、パラジウムとルイス酸との協同効果を鍵とし、ホスフィン配向基を用いることで Si–O 結合の触媒的アリール化反応を開発している¹。今回、本反応をアルキル化反応へと展開し、配向基の除去を検討した (Scheme 1)。その結果、ルイス酸およびアルキル化剤として MgI_2 と $[\text{ZnCy}_3]^-$ を用いることで、モノアルキル化生成物 **2-Cy** が良好な収率で得られることを見出した。次いで、**2-Cy** のアルキル化をアルキルアルミニウム試薬により検討した。 AlMe_3 の反応では、ジメチル化生成物 **3a** が得られた一方で、 AlEt_3 の反応では、アルキル化および β -水素脱離を経てエチルヒドリドシラン **3b** が得られた。さらに、 Al^iBu_3 を用いた場合には、ジヒドリドシラン **3c** が得られることを見出した。 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ を触媒として、アルデヒド、ケトンのヒドロシリル化を **3b** を用いて検討し、目的生成物 **4** が良好な収率で得られることも明らかにした。



Scheme 1 Stepwise alkylation of Si–O bonds and hydrosilylation of ketones and aldehydes

- 1) K. Kitamura, H. Kameo, H. Matsuzaka, The 69th Symposium on Japan Society of Coordination Chemistry. 1Db-01(2019)

長鎖アルキル基を導入した含硫黄二次元銀半導体配位高分子の合成と相転移挙動の評価

(関西学院大理¹・阪大院工²) ○田中 颯太¹・秋吉 亮平¹・佐伯 昭紀²・高村 駿也¹・田中 大輔¹

Synthesis and Phase Transition of Two-Dimensional Silver Semiconductive Coordination Polymers with Long Alkyl Chain (¹*School of Science, Kwansei Gakuin University*, ²*Graduate School of Engineering, Osaka University*) ○Sota Tanaka,¹ Ryohei Akiyoshi,¹ Akinori Saeiki,² Shunya Takamura,¹ Daisuke Tanaka²

Two-dimensional coordination polymers composed of silver(I) ion and benzenethiol derivatives have been extensively investigated due to their distinctive optoelectronic properties that originate from silver–sulfur layers formed in the structure. In this study, we synthesized meltable silver–thiolate coordination polymers comprising benzenethiol-based ligand with long alkyl chain and characterized their phase transition behaviors and semiconductive properties. Our systematic study revealed that **KGF-82(C7)** with a formula of $[\text{Ag}(p\text{-SPhOC}_7\text{H}_{15})]$ exhibited melting behavior and photoconductive property.

Keywords : Coordination Polymer; Silver–Thiolate Network; Semiconductive Property; Phase Transition

銀およびベンゼンチオール誘導体から構成される二次元配位高分子は、発光特性やキャリア移動特性など優れた光電子物性を示すため、各種デバイス応用が期待され、活発に研究が行われている¹⁾。一方、当研究室では、長鎖アルキル基を導入したベンゼンチオール配位子を用いることで、融解挙動や液晶特性を示す二次元半導体配位高分子の合成に成功している。本研究では、銀と長鎖アルキル基を有するベンゼンチオール配位子を組み合わせることで、融解挙動を示す銀一価半導体配位高分子の合成を目指した。

塩化銀および *p*-ヘプトキシベンゼンチオール (*p*-HSPhOC₇H₁₅) を DMF 溶媒中で 80℃、48 時間加熱することで、 $[\text{Ag}(p\text{-SPhOC}_7\text{H}_{15})_2]$ の組成を有する配位高分子 **KGF-82(C7)** を合成した。単結晶 X 線回折測定の結果、**KGF-82(C7)** は AgS 無機構造と柔軟な長鎖アルキル基を有する二次元レイヤー構造を形成していることが明らかになった (図 1)。示差走査熱量測定および偏光顕微鏡観察により、**KGF-82(C7)** は 241℃ で融解することがわかった。また、時間分解マイクロ波伝導測定から、**KGF-82(C7)** は光伝導性を示し、融解する二次元銀半導体配位高分子の合成に成功した。当日は、異なる長さのアルキル鎖を持つ **KGF-82(Cn)** についても発表する。

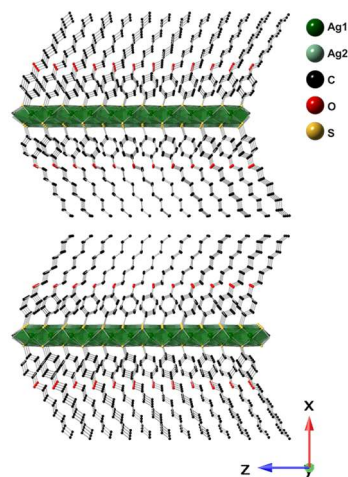


図 1. **KGF-82(C7)** の結晶構造

1) A. Demessence *et al.*, *Coord. Chem. Rev.*, **2018**, 355, 240–270.

Synthesis and Application of Metal-Cluster-Containing MOFs

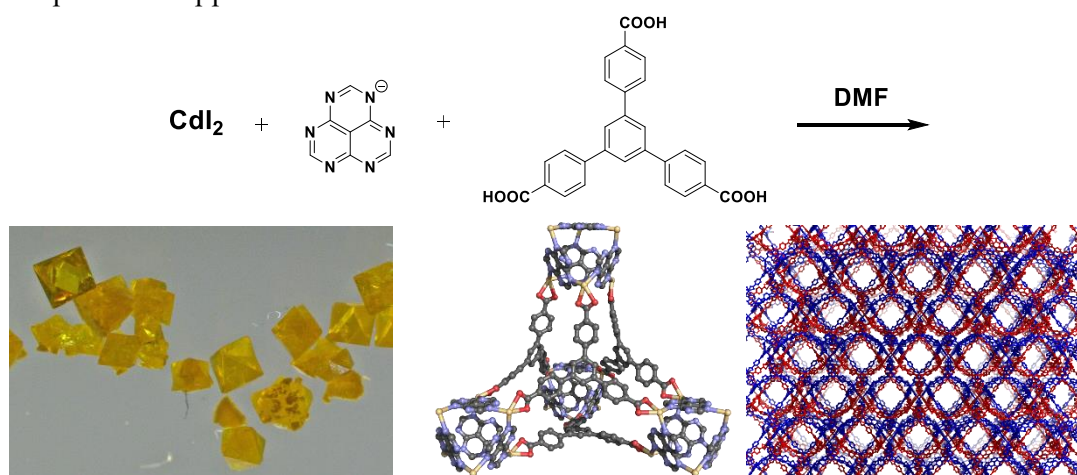
Utilizing Hexaazaphenalenyl Ligands

(¹*School of Science, Institute of Science Tokyo*, ²*Faculty of Science, Tokyo University of Science*) ○ Ukyo Mizuno^{1,2}, Yuki Wada¹, Qiao Jiang¹, Pavel Usov¹, Makoto Tadokoro², Masaki Kawano¹

Keywords: Metal-Organic Frameworks; Metal Cluster; Intramolecular interactions

In metal-organic structures (MOFs), the bonding patterns between metal ions and ligands significantly influence their physical and chemical properties. In particular, the use of multinuclear clusters rather than mononuclear clusters greatly enhances the stability of MOFs, which is expected to lead to the development of unique physical properties.

Hexaazaphenalene (HAP), a π -system molecule with high symmetry and planarity, is expected to have various applications including photocatalysis¹. In this study, we aimed to form octahedral hexanuclear clusters utilizing the D_{3h} symmetry of HAP and selected carboxylic acid co-ligands with appropriate symmetry and size. As a result of the optimization of synthetic conditions, we successfully synthesized HAP-MOF-1 containing HAP-Cd octahedral hexanuclear cluster structure under the conditions shown in the figure below. Single-crystal X-ray diffraction analysis revealed that it forms a unique interpenetrating structure where one MOF encapsulates the metal cluster portion of the other, with pores measuring 8.54×12.68 Å. We will also report on the physical property evaluation and potential applications.



1) K. Deekamwong, Y. Wada, Y. Zhu, P. M. Usov, Y. Tagami, H. Ohtsu, M. Kawano, *ChemCatChem* 2023, 15, e202201288.

カドミウム–ヨウ素結合を有する含硫黄二次元配位高分子ガラスの合成と半導体特性の評価

(関学大理¹・阪大院工²) ○田中稜真¹・秋吉亮平¹・西部明日香¹・佐伯昭紀²・田中大輔¹

Synthesis and Characterization of Sulfur-Containing Two-Dimensional Semiconductive Coordination Polymers with Cadmium–Iodine Bond (¹*School of Science, Kwansei Gakuin University*, ²*Graduate School of Engineering, Osaka University*) ○Ryoma Tanaka,¹ Ryohei Akiyoshi,¹ Asuka Nishibe,¹ Akinori Saeki,² Daisuke Tanaka¹

Recently, coordination polymer glasses with amorphous structures have garnered significant attention. While coordination polymer glasses that exhibit ionic transport have been extensively investigated, those with semiconductive property remain scarce. In this study, we reported semiconductive coordination polymer glasses with cadmium–thiolate network, which exhibited photoconductivity.

Keywords : Glass; Coordination Polymer; Semiconductive Property; Cadmium

近年、非晶質な構造を有する配位高分子ガラスが成形加工性の向上やドーブによる機能導入の観点から注目を集めている¹⁾。これまでイオン伝導性を示す配位高分子ガラスは多く研究が行われてきた一方で、半導体特性や電気伝導特性を示す配位高分子ガラスは極めて少ない。もし透明性が高い半導体配位高分子ガラスを合成できれば、粒界抵抗の小さな光半導体デバイスの開発に繋がる。

本研究では、カドミウムと 2-ナフタレンチオール (2-HSNPh)、ヨウ素から成る新規半導体配位高分子[CuI(2-SNPh)]_n (**KGF-48(I)**)の合成およびガラス化に成功した。単結晶構造解析の結果、**KGF-48(I)**は *c* 軸方向に(–Cd–S–)_n 鎖を形成しており、それらがヨウ素によって架橋されることで *bc* 面に沿った二次元構造を形成していることがわかった (図 1a, b)。示差走査熱量測定および温度可変粉末 X 線回折測定の結果、**KGF-48(I)**は昇温するに従って 277.5°Cで融解し、その後、冷却すると 206.7°Cでガラス転移することがわかった。更に、ガラス試料を ITO 電極で挟み、電流–電圧特性を測定したところ、ガラス状態においても光伝導性を示すことが明らかになった (図 1c)。

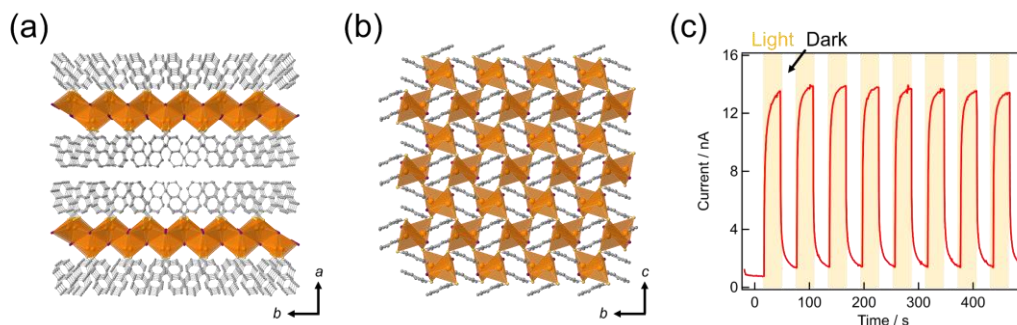


図 1. **KGF-48(I)**の(a)(b)結晶構造, (c)電流–電圧測定

1) N. Ma, S. Horike, *Chem. Rev.* **2022**, 122, 4163.

含硫黄一次元半導体配位高分子における結晶多形の選択的合成と熱誘起構造相転移

(関学大理¹・阪大院工・²阪大蛋白研³) ○本川 歩佳¹・秋吉 亮平¹・野島 芹菜¹・西部 明日香¹・佐伯 昭紀²・中根 崇智³・川本 晃大³・栗栖 源嗣³・田中 大輔¹近藤輝幸²

Selective Synthesis of Crystal Polymorphs and Thermally Induced Structural Transformation in One-Dimensional Semiconductive Coordination Polymers (¹*School of Science, Kwansei Gakuin University*, ²*Graduate School of Engineering, Osaka University*, ³*Institute for Protein Research, Osaka University*) ○Honoka Motokawa,¹ Ryohei Akiyoshi,¹ Serina Nojima,¹ Asuka Nishibe,¹ Akinori Saeki,² Takanori Nakane,³ Akihiro Kawamoto,³ Genji Kurisu,³ Daisuke Tanaka¹

Sulfur-containing coordination polymers (S-CPs) have attracted much attention due to their unique semiconductive properties. In our prior study, we demonstrated that the assembled structures of the metal–sulfur networks significantly affect the semiconductive properties. In this study, we selectively synthesized three polymorphs of Cd(II) S-CP with 2-naphtalenethiol and evaluated their semiconductive property.

Keywords : Coordination Polymers; Crystal Engineering; Semiconductive Properties; Structural Transformation; Crystal Polymorphs

含硫黄配位高分子は、金属–硫黄無機構造に基づく半導体特性を示す結晶性材料である。当研究室では、カドミウムとベンゼンチオール誘導体を用いた系統的な合成により、金属–硫黄無機構造の集積様式が、半導体特性に強い影響を及ぼすことを見出している¹⁾。本研究では、カドミウムと2-ナフタレンチオール (2-HSNPh) を用いて、集積構造が異なる3種の結晶多形を選択的に合成し、半導体特性を評価した。

Cd(NO₃)₂・4H₂O および 2-HSNPh を MeOH/DMF 混合溶媒中で加熱することで、**KGF-51** および **KGF-71** を選択的に合成した。単結晶 X 線構造解析の結果、**KGF-51** は孤立した一次元鎖を形成していたのに対して、**KGF-71** は二本の一次元鎖が硫黄–硫黄相互作用によって集合していた。また、温度可変粉末 X 線回折測定および透過型電子顕微鏡を用いた MicroED 解析から、**KGF-51, 71** を 300°C まで加熱すると、三本の一次元鎖が集合した **KGF-79** に構造変化することが明らかになった (図 1)。

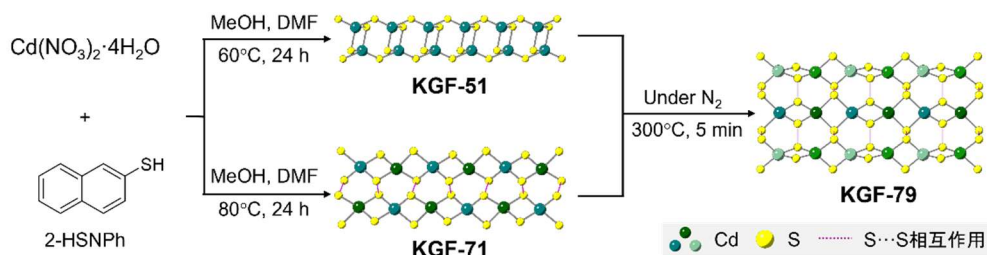


図 1. **KGF-51, 71** の合成スキームと熱誘起構造相転移

1) A. Nishibe *et al.*, *Chem. Commun.*, **2024**, 60, 1277–1280.