

アカデミックプログラム [A講演] | 09. 錯体化学・有機金属化学：口頭A講演

📅 2025年3月27日(木) 9:00 ~ 11:10 🏢 [B]A301(第2学舎 1号館 [3階] A301)

[[B]A301-2am] 09. 錯体化学・有機金属化学

座長：植村 一広、杉野目 駿

◆ 日本語

9:00 ~ 9:10

[[B]A301-2am-01]

金属錯体を固定した配位高分子ガラスの表面積とCO₂還元触媒能の相関○高田 征一郎¹、田部 博康¹、堀毛 悟史¹ (1. 京都大学)

◆ 日本語

9:10 ~ 9:20

[[B]A301-2am-02]

アルキル鎖を用いた結晶表面修飾による三次元MOFの吸着挙動の変化

○和田 悠希¹、薄葉 純一¹、Jenny Pirillo¹、Liyuan Qu¹、日下 心平¹、土方 優¹、井口 弘章¹、松田 亮太郎¹ (1. 名古屋大学)

◆ 日本語

9:20 ~ 9:30

[[B]A301-2am-03]

キャピラリー内壁への固定化による汎用的なマイクロ結晶スポンジ法の開発及び微量構造解析

○薬師寺 諒¹、吉田 知史¹、佐藤 宗太^{1,2}、藤田 誠^{1,2,3} (1. 東京大学、2. 分子研、3. 東京大学国際高等研究所)

◆ 英語

9:30 ~ 9:40

[[B]A301-2am-04]

等網目状金属-有機構造体のフッ素化による細孔内イオン液体のイオン伝導性の合理的制御

○ディ ト¹、吉田 幸大¹、北川 宏¹ (1. 京都大学)

◆ 日本語

9:40 ~ 9:50

[[B]A301-2am-05]

2か所の酸素が欠損したモリブデン八核ポリオキソメタレートの合成と異種金属多核化

○川村 純矢¹、小田 嵩之²、植村 一広¹ (1. 岐阜大工、2. 岐阜大院自然科技)

◆ 日本語

9:50 ~ 10:00

[[B]A301-2am-06]

二次元格子状混合原子価ポリオキソメタレート集積体の結晶構造相転移と導電物性

○植村 一広¹、伊藤 悠真² (1. 岐阜大工、2. 岐阜大院自然科技)

◆ 日本語

10:00 ~ 10:10

[[B]A301-2am-07]

ゲスト分子吸着によるピラードレイヤー型MOFの熱伝導特性の変化

○本多 修真¹、薄葉 純一¹、Jenny Pirillo¹、Liyuan Qu¹、日下 心平¹、土方 優¹、井口 弘章¹、松田 亮太郎¹ (1. 名古屋大学)

10:10 ~ 10:20

休憩

◆ 日本語

10:20 ~ 10:30

[[B]A301-2am-08]

レドックス活性配位子を有するビス（イミド）モリブデン錯体の酸化還元特性と光応答性

○上田 瑛太郎¹、草本 哲郎²、劔 隼人³ (1. 阪大基礎工、2. 阪大院基礎工、3. 阪大院工)

◆ 日本語

10:30 ~ 10:40

[[B]A301-2am-09]

窒素分子と水素分子からの光触媒的アンモニア合成反応

○王 秋博¹、山崎 康臣¹、西林 仁昭¹ (1. 東京大学)

◆ 日本語

10:40 ~ 10:50

[[B]A301-2am-10]

ピリジニウム基を導入したPCP型ピンサー配位子を有するモリブデン錯体の合成と触媒的窒素固定反応

○會津 伊吹¹、杉野目 駿¹、西林 仁昭¹ (1. 東京大学大学院工学系研究科)

◆ 日本語

10:50 ~ 11:00

[[B]A301-2am-11]

窒素ガスおよびケテンからの触媒的アミド合成

○宮崎 朋幸¹、杉野目 駿¹、西林 仁昭¹ (1. 東大院工)

◆ 日本語

11:00 ~ 11:10

[[B]A301-2am-12]

ヘキサモリブデート誘導体を用いたホスホロチオエート誘導体の光触媒的合成反応：基質適応範囲とメカニズム

○梶原 尚樹¹、長田 浩一¹、橋本 久子¹ (1. 東北大学大学院理学研究科)

金属錯体を固定した配位高分子ガラスの表面積と CO₂ 還元触媒能の相関

(京大理¹・京大高等研究院²・京大院理³) ○高田 征一郎¹・田部 博康²・堀毛 悟史³

Impact of surface areas on heterogeneous CO₂ reduction catalysis of coordination polymer glass membranes involving metal complexes (¹*Faculty of Science, Kyoto University*, ²*Institute for Advance Study, Kyoto University*, ³*Graduate School of Science, Kyoto University*) ○ Seichiro Takada,¹ Hiroyasu Tabe,² Satoshi Horike³

Membranes of [Zn(HPO₄)(H₂PO₄)₂](imidazolium)₂ glass (**Zn-1g**) immobilizing metalloporphyrin show heterogeneous photocatalytic activity for carbon dioxide (CO₂) reduction.¹⁾ The enhancement of surface area contributes to high catalytic activity. In this study, we immobilized cobalt phthalocyanine in the **Zn-1g** membranes with rough surface (Co/**Zn-1g**). Scanning electron microscope (SEM) images showed surface texture with the depth of 0.3 μm (Fig. 1). We evaluated the relationship between the surface area of Co/**Zn-1g** membranes and heterogeneous CO₂ reduction ability.

Keywords: metal-organic framework; vitrification; surface texture; carbon dioxide

配位高分子[Zn(HPO₄)(H₂PO₄)₂](imidazolium)₂ (**Zn-1**) は加熱により融解し、急冷するとガラス化する (**Zn-1g**)。 **Zn-1** 融解時に錯体触媒を溶解し、成形したのち急冷すると、CO₂ 還元触媒となる **Zn-1g** 膜が得られる¹⁾。表面から膜内への CO₂ 取込みを促進し、反応活性を向上させるために、ガラス膜表面の形状制御が重要であると考えた。本研究では、コバルトフタロシアニンを含む **Zn-1g** (Co/**Zn-1g**) 膜の表面に対し、グレーチングシートによってパターンニングを行った。走査電子顕微鏡 (SEM) を用いた観察により、1 μm 四方、深さ 0.3 μm の規則的な表面パターンを確認した (Fig. 1)。平滑な表面を有する Co/**Zn-1g** 膜も作成し、表面パターンおよび表面積と CO₂ 還元活性の相関を評価した。

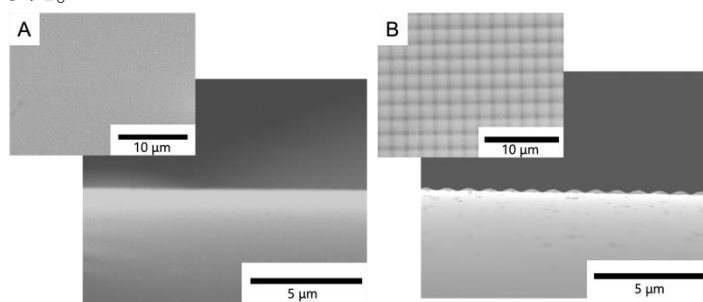


Fig. 1. Scanning electron microscope (SEM) images of (A) Co/**Zn-1g** and (B) Co/**Zn-1g** treated with a grating sheet. Upper left images show the surface and lower right images show the cross-section.

1) H. Izu, H. Tabe, Y. Namiki, H. Yamada, S. Horike, *Inorg. Chem.* **2023**, 62, 11342.

アルキル鎖を用いた結晶表面修飾による三次元 MOF の吸着挙動の変化

(名大工¹・名大院工²) ○和田 悠希¹・薄葉 純一²・Jenny Pirillo²・Liyuan Qu²・日下 心平²・土方 優²・井口 弘章²・松田 亮太郎²

Change of the Adsorption Behaviour of a Three-dimensional MOF by Crystal Surface Modification with Alkyl Chains(¹ School of Engineering, Nagoya University, ² Graduate School of Engineering, Nagoya University) ○Yuki Wada,¹ Junichi Usuba,² Jenny Pirillo,² Liyuan Qu², Shinpei Kusaka,² Yuh Hijikata,² Hiroaki Iguchi,² Ryotaro Matsuda²

Metal-organic frameworks (MOFs) are solid materials formed from metal ions and organic ligands. MOFs can adsorb, separate, and store gases due to their uniform pore size and high specific surface area. Although many new MOFs with superior gas adsorption functions have been developed, MOFs which are applicable for social implementation is very limited in terms of raw material prices, etc. Therefore, the improvement of gas adsorption function by the factor other than the modification of the crystal structure is desired.

Here, we considered modifying the surface of MOF crystals with functional groups. By chemically modifying the entrance to the MOF pore, the dynamics of guest molecule adsorption could be controlled while maintaining the internal structure of the crystal. In fact, by subjecting long-chain fatty acids on three-dimensional MOF having an excellent carbon dioxide function, hydrophobic alkyl chains were modified on the crystal surfaces. We found from carbon dioxide adsorption measurements that the adsorption rate of the MOF after surface modification was faster than that before modification.

Keywords : Metal Organic Frameworks, Surface Modification, Adsorption

有機金属構造体(MOF)は金属イオンと有機配位子から形成される固体材料である。MOF は均一な細孔と高い比表面積を有することから、気体の吸着、分離や貯蔵などの機能が期待されている。これまで、優れた気体吸着機能を有する新規 MOF の開発が数多く行われてきたが、原料価格などの観点から、社会実装に適した MOF は非常に限られている。そのため、MOF の結晶構造を変化させる以外の要素により機能を向上させる手段が望まれている。

そこで、我々は MOF 結晶の表面に官能基を修飾することを考えた。これによって MOF 細孔への入り口を化学的に変化させれば、結晶内部の構造を維持したまま、ゲスト分子吸着のダイナミクスを制御できると考えられる。実際、優れた二酸化炭素機能を有することが報告されている三次元 MOF に対して長鎖脂肪酸を作用させることにより、その結晶表面に疎水性であるアルキル鎖を修飾した。得られた MOF の二酸化炭素吸着測定を行ったところ、表面修飾後の MOF の吸着速度が修飾前と比べて速いことが明らかとなった。

キャピラリー内壁への固定化による汎用的なマイクロ結晶スポンジ法の開発および微量構造解析

(東大院工¹・分子研²・東大 UTIAS³) ○薬師寺 諒¹・吉田 知史¹・佐藤 宗太^{1,2}・藤田 誠^{1,2,3}

Development of Versatile Micro Crystalline Sponge Method by Fixation on Inner Wall of a Capillary and Trace-Amount Structure Analysis (¹*School of Engineering, The Univ. of Tokyo*, ²*IMS*, ³*UTIAS, The Univ. of Tokyo*) ○Ryo Yakushiji¹, Satoshi Yoshida¹, Sota Sato^{1,2}, Makoto Fujita^{1,2,3}

The micro crystalline sponge (CS) method is superior to the conventional CS method, but the handling is very difficult. In this work, by fixation of microCS on the inner wall of a capillary, we succeeded to develop the versatile microCS method. It was demonstrated that this method was superior to the conventional CS method in terms of the guest occupancy and the reduction of guest amount.

Keywords: Crystalline Sponge Method, X-ray diffraction

結晶スポンジ(CS)法は、細孔内に分子を周期配列させることで、試料の結晶化をせずに、単結晶 X 線結晶構造解析を可能とする手法である。従来法で、200 μm 程度の CS を用いることで問題となっていた試料の不十分な包接は、10-20 μm 程度の微小な CS であるマイクロ CS を用いることで、解決できることを我々のグループで報告している^[1]。マイクロ CS 法では結晶サイズが小さいために、取り扱いの難しさが問題となっていた。そこで、本研究では、キャピラリーの内壁へあらかじめ CS を固定化することによる汎用的なマイクロ CS 法の開発を目指した。はじめに、固定化されたマイクロ CS へのゲスト包接手法を工夫し、Santonin, Carvacrol, Nile Red, 4',7-dimethoxyisoflavone をそれぞれ占有率 100%で観測することができた(図 1)。キラル化合物である Santonin に対して、Flack 値は 0.094(5)であり、本手法によって十分な信頼性をもって絶対配置の決定が行えることが示された。また従来の CS 法で占有率が 25%であった Nile Red は、本手法によって占有率が 100%まで向上した(図 1(b))。揮発性物質である Carvacrol の気相包接に本手法を応用したところ、従来法では占有率が 25%であったが、100%の占有率でゲスト観測に成功し、本手法が揮発性物質に対しても有効であることを実証した(図 1(a))。さらに、4',7-dimethoxyisoflavone をどれだけ微量で構造解析できるか調べたところ、10 ng で明瞭にゲストを構造決定でき、2 ng でもゲストを観測することに成功した(図 1(c))。

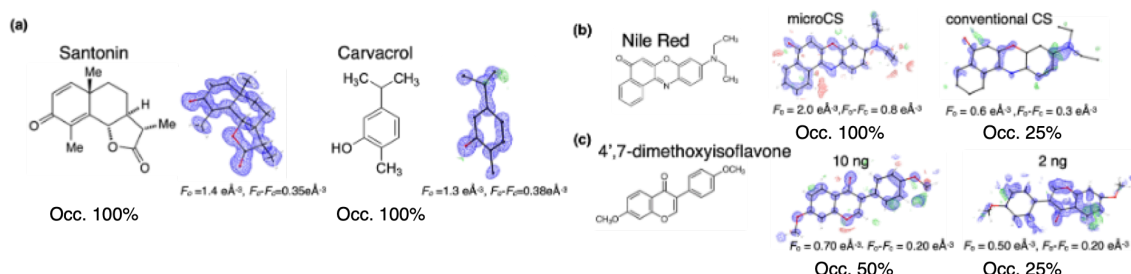


図 1 (a) Santonin と Carvacrol の電子密度マップ (b) Nile Red の電子密度マップおよび従来法との比較 (c) 4',7-dimethoxyisoflavone の試料量 10 ng と 2 ng における電子密度マップ

[1] 103rd CSJ annual meeting k605-1pm-14

Rational Control of Ionic Conduction of Encapsulated Ionic Liquid by Fluorination of Isoreticular Metal-organic Frameworks

(¹Graduate School of Science, Kyoto University) ○Tuo Di,¹ Yukihiro Yoshida,¹ Hiroshi Kitagawa¹

Keywords: Metal-organic framework, Ionic conduction, Ionic liquid

The hybrid materials of ionic liquids (ILs) and metal-organic frameworks (MOFs) have attracted much attention in solid-state conductors because of their great advantage in various combinations of components.^{1,2} However, to date, efforts to control the ionic conductivity in IL-encapsulated MOF hybrid materials have been devoted to regulating the filling ratio or species of the encapsulated ILs. The control of ionic conductivity by modifying ligands of MOFs while keeping the porous structure has not yet been accomplished, although functional groups of the ligands can have a significant interaction with guest molecules encapsulated in the pores.

In this study, we focused on the difference in binding energy between C–H···F and C–F···F interactions, primarily arising from the low polarizability of fluorine (Figure 1a). To this end, a series of Zn-based microporous MOFs, Zn₂(xFBDC)(tmBDC)(DABCO) (hereafter **DMOF-xFs**), where *x* denotes the number of fluorine on the terephthalate ligands (xFBDC²⁻; *x* = 0, 1, and 2),³ was chosen as the host materials (tmBDC²⁻: tetramethylterephthalate, DABCO: 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane). We introduced a certain amount of 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide ((EMI)(TFSA)), which is one of the most widely used fluorinated ILs in electrochemical applications, as the guest materials largely because of its excellent electrochemical and thermal stability. Electrochemical impedance measurements revealed that (EMI)(TFSA)-encapsulated **DMOF-2F** (hereafter **IL@DMOF-2F**) exhibits the highest ionic conductivity, which is explained in terms of the suppressed C–H···F interactions based on vibrational and computational studies. The present work would provide a new strategy for developing and understanding the ionic conducting hybrid materials.

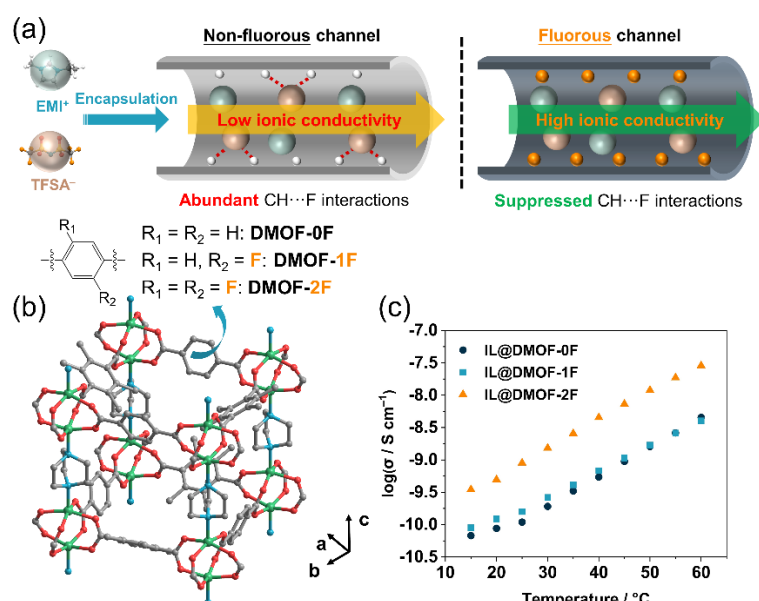


Figure 1. (a) Schematic image of ionic conduction of fluorinated IL in non-fluorous (left) and fluorous (right) channels. (b) Crystal structure of **DMOF-xFs**. (c) Temperature dependence of ionic conductivity (σ) of **IL@DMOF-xFs**.

References

- 1) A. Fujie *et al.*, *Coord. Chem. Rev.* **2016**, 307, 382–390.; 2) Y. Yoshida *et al.*, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2019**, 7, 70–81.; 3) T. Di *et al.*, *Chem. Sci.* **2024**, 15, 9641–9648.

2 か所の酸素が欠損したモリブデン八核ポリオキソメタレートの合成と異種金属多核化

(岐阜大工¹・岐阜大院自然科技²) ○川村 純矢¹・小田 嵩之²・植村 一広¹

Synthesis of octanuclear molybdenum polyoxometalates without two oxygen atoms and their heterometallic multinucleation (¹*Faculty of Engineering, Gifu University*, ²*Graduate School of Natural Science and Technology, Gifu University*) ○Junya Kawamura,¹ Takayuki Oda,² Kazuhiro Uemura¹

Previously, we have reported mixed-valence assemblies by mixing octanuclear, Keggin-typed, or Dawson-typed polyoxometalate with tetranuclear platinum complex. In this study, we have succeeded in synthesizing octanuclear molybdenum polyoxometalates coordinated by imidazole at two sites, demonstrating their properties and multinucleation with other metal complexes.

Keywords : Polyoxometalate; Mixed-valence; Multinuclear complex

ポリオキソメタレート (POM) は、高酸化状態の金属が酸素で連結された多核金属クラスターであり、金属種、金属核数、イオンの種類によって性質が異なり、還元能が高いことが知られている。我々は、これまでに、ケギン型 POM のモリブデン 12 核錯体と白金四核錯体を混合すると、両方で酸化還元反応がおこり、双方が繰り返し並んだ混合原子価一次元集積体が生成し、電気が比較的良好に流れることを明らかにしている。¹⁾ 本研究では、POM と白金四核錯体を直接の金属結合で繋ぐことを目的に、有機分子が配位した POM の合成と、多核化の検討をおこなったので報告する。

モリブデン 8 核構造をもつ $(n\text{-Bu}_4\text{N})_4[\alpha\text{-Mo}_8\text{O}_{26}]$ は、HCl を用いた $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の酸性水溶液中で、 $(n\text{-Bu}_4\text{N})\text{Br}$ を加えることで得られる。²⁾ この反応を参考に、酢酸を用いた $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の酸性水溶液にイミダゾール (= imi) を加え、55 °C で加熱攪拌した溶液を濃縮すると白色結晶が析出した。単結晶 X 線構造解析の結果、この白色結晶は $(\text{Himi})_4[\text{Mo}_8\text{O}_{26}(\text{imi})_2]$ であり、モリブデン 8 核構造をもち、2 か所のモリブデンに 2 つのイミダゾールが配位していた (図 1)。結晶内には 1 つの POM あたり 4 つの五員環を確認でき、プロトン化した Himi^+ で、組成から Mo は +6 価と考えられる。さらに、 H_2O 中で、白金四核錯体と混合すると紫色粉末が析出したので、その詳細を報告する予定である。

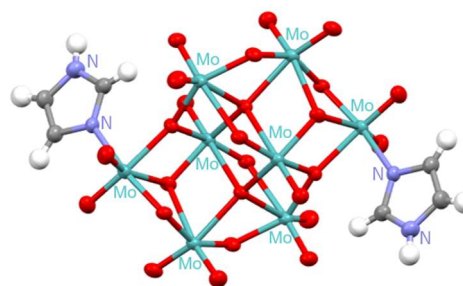


図 1. $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}(\text{imi})_2]^{4-}$ の構造

1) K. Uemura, M. Oshika, H. Hasegawa, A. Takamori, M. Sato, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2024**, 63, e202407743.

2) A. P. Ginsberg, *Inorg Synth.*, vol.27.

二次元格子状混合原子価ポリオキシメタレート集積体の結晶構造相転移と導電物性

(岐阜大工¹・岐阜大院自然科技²) ○植村 一広¹・伊藤 悠真²

Crystal structural transformation and electrical conductivity of two-dimensional polyoxometalate assemblies with mixed valency (¹*Faculty of Engineering, Gifu University*, ²*Graduate School of Natural Science and Technology, Gifu University*) ○Kazuhiro Uemura,¹ Yuma Ito²

Two-dimensional polyoxometalate assemblies with mixed valency, consisting of Keggin-type molybdate and tetranuclear platinum complexes, show crystal structural transformation around 150 K, where each complex is displaced in the lattice planes, as confirmed by single-crystal X-ray analysis. Based on ESR and conductivity measurements, the behavior of unpaired electrons associated with this transformation will be discussed.

Keywords : Polyoxometalate; Two-dimensional; Mixed-valence; Multinuclear complex

ポリオキシメタレート (POM) は高原子価の金属イオンが酸素原子で連結した球形の多核金属錯体で、金属種、核数、内包イオンを変えて、様々な種類が報告されている。我々は、POM の HOMO に相当する架橋酸素 p 軌道と、白金の d_{z^2} 軌道を電子的に相互作用させて集積化し、その導電物性を追跡してきた。例えば、Keggin 型 POM の $\{\text{PMo}_{12}\}^{3-}$ と白金四核錯体の $\{\text{Pt}_4\}^{4+}$ を混合して得られる $-\{\text{PMo}(+5.83)_{12}\}-\{\text{Pt}(+2.25)_4\}-$ は、常温で $1.0 \times 10^{-8} \text{ Scm}^{-1}$ の導電率をもつことを明らかにしている。¹⁾ 本発表では、 $\{\text{PMo}_{12}\}$ と $\{\text{Pt}_4\}$ が 1:2 で含まれた二次元状混合原子価集積体の結晶構造、電荷分布、温度に応じた相転移を報告する。

$\{\text{PMo}_{12}\}^{3-}$ として $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ と、白金四核錯体の $[\text{Pt}_4(\text{piam})_4(\text{NH}_3)_8]\text{X}_4$ (piam = pivalamidate, $\text{X} = \text{CF}_3\text{SO}_3^-$, PF_6^-) を、MeOH 中 1:2 で混合したところ、 $\text{X} = \text{CF}_3\text{SO}_3^-$ で濃青色結晶の **1** と **2-ht** を、 $\text{X} = \text{PF}_6^-$ で暗緑色単結晶 **3** を得た。単結晶 X 線構造解析の結果、**1** は $-\{\text{PMo}_{12}\}-\{\text{Pt}_4\}-$ と並んだ一次元鎖中の POM に、白金複核錯体の $\{\text{Pt}(+2)_2\}$ が 2 つ隣接した集積構造を形成し

ていた。一方、**2-ht** と **3** はともに、 $\{\text{PMo}_{12}\}$ を節に $\{\text{Pt}_4\}$ が架橋し、二次元格子を形成していた (図 1a)。**2-ht** は、低温になると、 $\{\text{PMo}_{12}\}$ と $\{\text{Pt}_4\}$ が格子面内でずれて **2-lt** になることがわかり (図 1b)、この相転移に伴う不対電子の挙動について考察する。

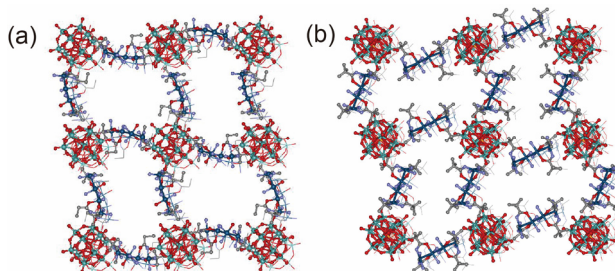


図 1. (a) **2-ht** と (b) **2-lt** の二次元格子状構造.

1) K. Uemura, M. Oshika, H. Hasegawa, A. Takamori, M. Sato, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2024**, 63, e202407743.

ゲスト分子吸着によるピラードレイヤー型 MOF の熱伝導特性の変化

(名大工¹ 名大院工²) ○本多 修真¹・薄葉 純一²・Jenny Pirillo²・Liyuan Qu²・日下心平²・土方 優²・井口 弘章²・松田 亮太郎²

Changes in Thermal Conduction Properties of Pillared-layer Type MOF upon Guest Molecule Adsorption (¹*School of Engineering, Nagoya University*, ²*Graduate School of Engineering, Nagoya University*) ○Shuma Honda,¹ Junichi Usuba,² Jenny Pirillo,² Liyuan Qu,² Shinpei Kusaka,² Yuh Hijikata,² Hiroaki Iguchi,² Ryotaro Matsuda²

Metal-organic frameworks (MOFs) are porous materials formed by the self-assembly of metal ions and organic ligands, and MOFs are expected to be used for gas storage and gas separation due to their high specific surface areas. Because gas adsorption is an exothermic process, MOFs have a problem that the adsorption efficiency decreases due to the temperature rise caused by the generation of adsorption heat. Therefore, it is important to release the adsorption heat via the thermal conduction for efficient gas adsorption. However, the thermal conduction property of MOF, especially during the adsorption process, has not yet been clarified.

In this study, we focused on thermal diffusivity, an indicators of temperature transfer. We prepared pellets of pillared-layer MOFs with one-dimensional pores and investigated the effect of the adsorbed amount of gas molecules on the thermal conducting properties by measuring the change in thermal diffusivity under various gas atmospheres.

Keywords : MOF, Gas adsorption, Thermal conductivity, Thermal diffusivity

有機金属構造体 (MOF) は、金属イオンと有機配位子の自己集積によって形成される多孔性材料であり、その高い比表面積からガス貯蔵やガス分離への応用に期待されている。吸着は発熱過程であり、吸着熱発生に伴う MOF の温度上昇によって、MOF の吸着効率が減少するという問題がある。そこで、より効率的なガス吸着を目指すには、発生した吸着熱を熱伝導によって効率的に逃がす必要がある。一方で MOF の熱伝導特性についての知見は限られており、とりわけガスの吸着過程において、MOF の熱伝導特性がどのように変化するかは未解明である。本研究で我々は、温度の伝わりやすさを示す指標である熱拡散率に注目した。一次元の細孔構造を有するピラードレイヤー型 MOF のペレットを作成し、さまざまなガス雰囲気下で熱拡散率の変化を測定することで、ガス分子の吸着量が熱伝導特性に与える影響について調査した。

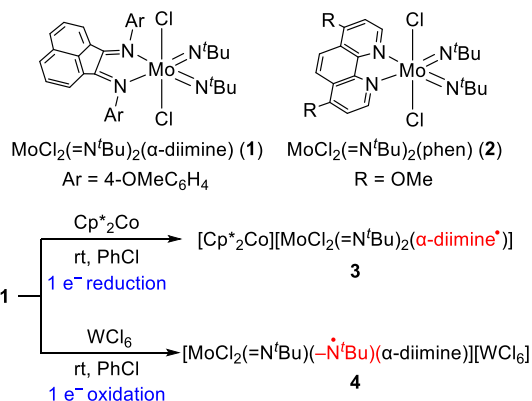
レドックス活性配位子を有するビス（イミド）モリブデン錯体の酸化還元特性と光応答性

(阪大基礎工¹・阪大院基礎工²・阪大院工³) ○上田 瑛太郎¹・草本 哲郎²・劔 隼人³
 Redox Property and Photo-responsivity of Bis(imido)molybdenum Complexes Having Redox-active Ligands (¹*School of Engineering Science, Osaka University*, ²*Graduate School of Engineering Science, Osaka University*, ³*Graduate School of Engineering, Osaka University*)
 ○Eitaro Ueda,¹ Tetsuro Kusamoto,² Hayato Tsurugi³

An imido ligand possesses electron-donating character, and its one-electron oxidized form, an imidyl radical, shows high activity for hydrogen atom abstraction from organic substrates. We herein report on the synthesis, redox properties, and photo-responsivities of bis(imido)molybdenum complexes **1** and **2** having redox-active ligands. DFT calculations of **1** clarifies that the HOMO is assignable to the imido ligand while the LUMO is derived from the α -diimine ligand, suggesting that visible light excitation induces the intramolecular charge transfer between the two ligands. The LUMO of **2** is attributed to the molybdenum center, which corresponds to the different redox potentials of the supporting ligand. We examined redox reactions of **1** by chemical reduction and oxidation using Cp^*_2Co and WCl_6 , giving α -diimine radical and imidyl radical complexes. Reactivities of **1** and **2** under visible light irradiation are also presented.

Keywords: *Imido Ligand; Redox-active Ligand; One-electron Oxidation; Hydrogen Abstraction Reaction; Photo-responsivity*

金属-窒素二重結合を有する前周期遷移金属イミド錯体は、不飽和有機化合物との [2+2]-環化付加反応や炭素-水素結合の 1,2-付加反応などを起こす化学種である¹。また、電子豊富なイミド配位子の 1 電子酸化により生じるラジカル性のイミジル配位子が、水素原子引き抜き反応に対して活性を示すことも知られている²。今回われわれは、電子供与性のイミド配位子と電子受容性のレドックス活性配位子を同一分子内に有するモリブデン錯体 **1**、**2** を合成し、その酸化還元特性および光応答性に関する検討を行った。**1** の DFT 計算の結果、HOMO はイミド配位子、LUMO は α -ジイミン配位子に起因しており、可視光励起により配位子間の分子内電荷移動が進行することを示唆する結果を得た。一方、**2** の LUMO はモリブデン中心に見られる。このことはレドックス活性配位子の電子受容能に対応しており、紫外可視吸収測定において **1** が長波長側に吸収を持つこととも一致している。また、錯体 **1** の酸化還元反応を行ったところ、 Cp^*_2Co を用いる還元では α -ジイミン配位子が 1 電子還元されたアニオン性錯体 **3** が、 WCl_6 を用いる酸化ではイミド配位子が 1 電子酸化されたカチオン性錯体 **4** が生成し、それぞれ α -ジイミンもしくはイミド配位子上にラジカルが存在することを ESR 測定により明らかにした。さらに、**1** および **2** の可視光照射下での反応性についても検討したので発表する。



- 1) Tsurugi, H.; Mashima, K.; Arnold, J.; Tonks I. A. *et al. Coord. Chem. Rev.* **2020**, 407, 213118.
- 2) Hursthouse, M. B. *et al. J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 937-950.

窒素分子と水素分子からの光触媒的アンモニア合成反応

(東大院工) ○王 秋博・山崎 康臣・西林 仁昭

Photocatalytic Ammonia Production from Dinitrogen and Dihydrogen (*Graduate School of Engineering, The University of Tokyo*) ○ Qiubo Wang, Yasuomi Yamazaki, Yoshiaki Nishibayashi

Ammonia is an important chemical for industrial activities and a next-generation energy carrier for a carbon-neutral society. Currently, ammonia is produced from dinitrogen and dihydrogen using the Harber-Bosch process, which is the most atom-economical synthetic process. However, the Harber-Bosch process consumes a large amount of energy; therefore, new environmentally friendly methods for ammonia production from dinitrogen and dihydrogen that can proceed under mild reaction conditions by utilizing renewable energy (typically solar energy) have been desired.

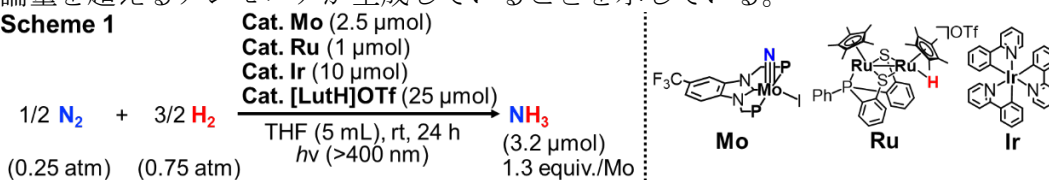
To achieve visible-light-driven ammonia formation from dinitrogen and dihydrogen under ambient reaction conditions, we have envisaged a combination system, which is constructed with a molybdenum complex as an ammonia formation catalyst,¹ a diruthenium complex as a dihydrogen oxidation catalyst,² and an iridium complex as a redox photosensitizer. The photoreaction with the three complexes as catalysts afforded 1.3 equivalents of ammonia based on the molybdenum complex, which was slightly larger than the stoichiometric amount.

Keywords : Ammonia; Nitrogen Fixation; Photocatalytic Reaction; Dihydrogen

アンモニアは様々な産業を支える重要な化合物であるだけでなく、カーボンニュートラル化に適した次世代のエネルギーキャリアとしても注目されている。現在アンモニアは、ハーバー・ボッシュ法により窒素ガスと水素ガスから工業的に生産されている。この製法は原子効率が極めて高いが、反応を進行させるために大量のエネルギーを消費するという問題点がある。そのため、太陽光エネルギー等の再生可能エネルギーを用いた窒素分子と水素分子からのアンモニア生成反応の開発が熱望されている。

今回我々は、これまでに当研究室が開発したアンモニア生成触媒であるモリブデン錯体¹及び水素分子酸化触媒であるルテニウム二核錯体²を用い、更にイリジウム光増感錯体と組み合わせることで窒素分子と水素分子からの光触媒的なアンモニア生成反応を試みた(Scheme 1)。その結果、モリブデン触媒あたり 1.3 当量のアンモニア生成が観測された。この結果は、わずかではあるものの窒素ガスと水素ガスから化学量論量を超えるアンモニアが生成していることを示している。

Scheme 1



1) Ashida, Y.; Arashiba, K.; Nakajima, K.; Nishibayashi, Y. *Nature* **2019**, 568, 536-540.

2) Yuki, M.; Sakata, K.; Hirao, Y.; Nonoyama, N.; Nakajima, K.; Nishibayashi, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 4173-4182.

【謝辞】この成果は NEDO (国立研究開発新エネルギー・産業技術総合開発機構)の委託業務 (JPNP21020)の結果得られたものです。

ピリジニウム基を導入した PCP 型ピンサー配位子を有するモリブデン錯体の合成と触媒的窒素固定反応

(東大院工) ○會津 伊吹・杉野目 駿・西林 仁昭

Preparation of Molybdenum Complexes Bearing PCP-type Pincer Ligands with Pyridinium Groups and their Catalytic Activities toward Nitrogen Fixation (*Graduate School of Engineering, The University of Tokyo*) ○Ibuki Aizu, Shun Suginome, Yoshiaki Nishibayashi

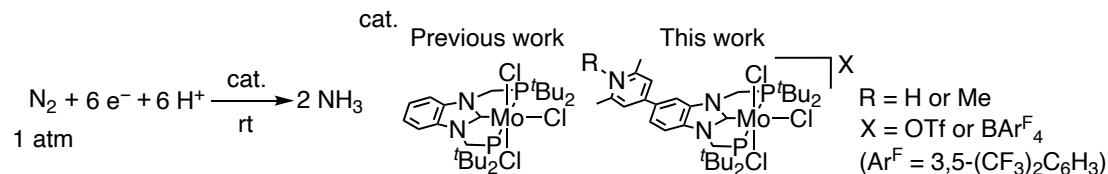
Ammonia is an essential compound as a raw material for fertilizers and pharmaceuticals. Ammonia is currently synthesized by the Haber-Bosch process, where nitrogen gas reacts with hydrogen gas under harsh conditions. The issues with this process are its huge energy consumption and significant CO₂ emissions during the production of hydrogen gas. Against this background, molecular catalysts have attracted attention to enable ammonia synthesis using reductants and proton sources instead of hydrogen gas under extremely mild conditions.

We previously found that molybdenum complexes bearing pincer-type ligands worked as highly active catalysts for nitrogen fixation under ambient reaction conditions.¹⁾ Based on the significant improvement of the catalytic activity upon the introduction of electron-withdrawing groups to the pincer ligands,²⁾ we have newly designed and prepared molybdenum complexes bearing PCP-type pincer ligands with protonated and methylated pyridine (pyridinium) groups. In the presentation, we will report on the catalytic ammonia synthesis by using these complexes as catalysts in detail.

Keywords : nitrogen fixation; ammonia; pincer ligand; ionic group

アンモニアは肥料や医薬品の原料として重要な化合物である。しかし、現在アンモニアは不均一系触媒を用いて窒素ガスと水素ガスを高温・高圧下で反応させるハーバー・ボッシュ法により合成されており、その多量のエネルギー消費と、原料である水素ガスの製造に伴う大量の CO₂ 排出が課題となっている。このような背景から、水素ガスの代わりに還元剤とプロトン源を用いた温和な条件でのアンモニア合成を可能にする分子触媒が特に注目を集めている。

当研究室では、PCP 型ピンサー配位子を有するモリブデン錯体が高活性な窒素固定触媒として働くことを見出している¹⁾。ピンサー配位子へ電子求引性置換基を導入することで触媒活性が飛躍的に向上する²⁾ことを踏まえて、今回はより強い電子求引性基として働くと考えられるプロトン化およびメチル化されたピリジニウム基を持つ PCP 型ピンサー配位子を有するモリブデン錯体を設計・合成した。講演では、これらの新規錯体を用いた触媒的アンモニア合成反応に関して詳細に議論する。



1) A. Eizawa, K. Arashiba, H. Tanaka, S. Kuriyama, Y. Matsuo, K. Nakajima, K. Yoshizawa, Y. Nishibayashi, *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 14874. 2) Y. Ashida, T. Mizushima, K. Arashiba, A. Egi, H. Tanaka, K. Yoshizawa, Y. Nishibayashi, *Nat. Synth.* **2023**, *2*, 635.

謝辞：この成果は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）の委託事業（JPNP21020）の結果得られたものです。

窒素ガスおよびケテンからの触媒的アミド合成

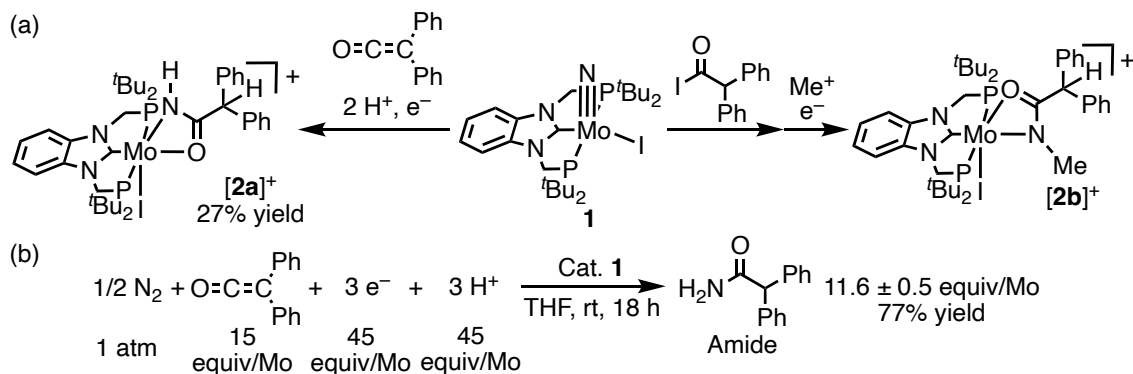
(東大院工) ○宮崎 朋幸・杉野目 駿・西林 仁昭

Catalytic Synthesis of Amide from Dinitrogen and Ketene (*Graduate School of Engineering, The University of Tokyo*) ○Tomoyuki MIYAZAKI, Shun SUGINOME, Yoshiaki NISHIBAYASHI

It is desired to develop direct and catalytic conversion of dinitrogen into organonitrogen compounds under mild conditions. Our group previously reported the catalytic formation of cyanate anion from dinitrogen in the presence of a catalytic amount of molybdenum–nitride complex **1**.¹ As an extensive study, we have investigated the reactivity of complex **1** in more detail for further development of catalytic reactions to produce organonitrogen compounds from dinitrogen. As a result, we found that the reaction of nitride complex **1** with diphenylketene as a carbon-centered electrophile in the presence of a reductant and proton source afforded the corresponding molybdenum–amidate complex **[2a]⁺** accompanied by the nitrogen–carbon bond formation. On the other hand, *N*-methylamidate complex **[2b]⁺** as an analogue of **[2a]⁺** was formed by using methylating reagent instead of proton source through twofold nitrogen–carbon bond formation on the nitride ligand. Based on the above stoichiometric reactions, we developed the catalytic reaction of dinitrogen (1 atm) with diphenylketene, reductant, and proton source in the presence of complex **1** at room temperature to afford 12 equiv of the corresponding primary amide based on the molybdenum atom.

Keywords : molybdenum; nitride complex; organonitrogen compound; acylimide complex; amide

温和な反応条件下で窒素ガスを直接的かつ触媒的に含窒素有機化合物へと変換する反応の開発が望まれている。当研究室は以前、モリブデンニトリド錯体 **1** を触媒として用い、窒素分子から窒素–炭素結合を有するシアヌ酸イオンを直接合成する触媒反応を報告した¹。今回我々は、さらなる触媒反応の開発に向け、モリブデンニトリド錯体 **1** の反応性をより詳細に検討した。その結果、錯体 **1** に対し、炭素求電子剤であるケテンを還元剤とプロトン源の存在下反応させることで、窒素–炭素結合の形成を伴ってモリブデンアミデート錯体**[2a]⁺**が生成することを見出した。一方で、プロトン源に替えてメチル化剤の存在下で反応を行うと、ニトリド配位子に対する二度の窒素–炭素結合の形成を経て *N*-メチルアミデート錯体**[2b]⁺**が生成した。以上の化学量論反応の結果を踏まえ、常圧の窒素ガス雰囲気下、錯体 **1** を触媒として、ジフェニルケテン、還元剤、プロトン源を室温で反応させたところ、対応する1級アミドが錯体 **1** に対して12当量、収率77%で得られた。これは窒素ガスから触媒的にアミドが生成したことを示している。



(1) Itabashi, T.; Arashiba, K.; Egi, A.; Tanaka, H.; Sugiyama, K.; Suginome, S.; Kuriyama, S.; Yoshizawa, K.; Nishibayashi, Y. *Nat. Commun.* **2022**, *13*, 6161.

ヘキサモリブデート誘導体を用いたホスホロチオエート誘導体の光触媒的合成反応：基質適応範囲とメカニズム

(東北大院理) ○梶原 尚樹・長田 浩一・橋本 久子

Photocatalytic synthesis of phosphorothioate derivatives by hexamolybdate-based catalysts: Substrate scope and mechanism (*Graduate School of Science, Tohoku University*)

○Masaki Kajiware, Koichi Nagata, Hisako Hashimoto

In recent years, visible-light-driven molecular conversion reactions have attracted intensive attention due to sustainability requirement. Polyoxometalates, anionic metal oxides, can be used as photocatalysts and their reactivity is known to depend on the constituent-derived HOMO-LUMO levels and electronic states. Hexamolybdate ($[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$) can act as a photocatalyst in synthesizing phosphorothioate derivatives, important building blocks in medicinal agricultural and biological chemistry^[1]. In our previous work, we found that imidization and introduction of a photosensitizer into a counteranion significantly enhanced the photocatalytic activity of hexamolybdates^[2]. In this study, we further investigated the substrate scope of photocatalytic synthesis of phosphorothioate derivatives by a photosensitizing agent-hexamolybdate $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ complex **1**. The reaction mechanism will be discussed in detail.

Keywords: Polyoxometalate; Photocatalysis; Hexamolybdate; Dehydrogenative coupling

近年、可視光エネルギーを利用した光触媒的分子変換反応の開発が持続可能な社会の実現の観点から注目されている。アニオン性金属酸化物であるポリオキソメタレートは光触媒として利用でき、その反応性は構成要素由来の HOMO-LUMO 準位や電子状態に依存することが知られている。そのため、反応性の向上に向けてヘテロ金属元素の導入や対カチオンの変換によってエネルギー準位を調整する研究が進められてきた。これまでに我々は、ヘキサモリブデート($[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$)による生理活性分子であるホスホロチオエート誘導体の合成に着目し^[1]、ヘキサモリブデートのイミド化および光増感剤の導入から触媒性能が大幅に向上することを見出している^[2]。本発表では、光増感剤とヘキサモリブデート $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ の複合体 **1** を触媒とした、ホスホロチオエート誘導体合成反応の基質適応範囲の検討、および光反応の反応機構について検討したので詳細を報告する。

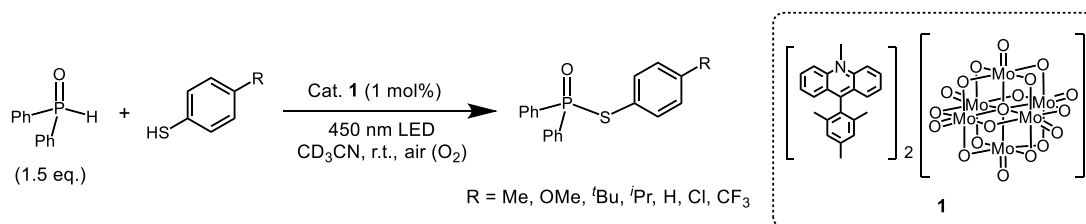


Fig. 1 Photocatalytic synthesis of phosphorothioate derivatives with complex **1**.

[1] X. Zhang, *ACS Catal.* **2023**, *13*, 14965.

[2] M. Kajiware, K. Nagata, H. Hashimoto, *The Japan Society of Coordination Chemistry 74th Annual Symposium*, **2024**, 3Fb-14.