

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) 15:55 ~ 17:15 🏢 [B]A301(第2学舎 1号館 [3階] A301)

[[B]A301-2vn] 09. 錯体化学・有機金属化学

座長：大坪 主弥、日下 心平

🇯🇵 日本語

15:55 ~ 16:05

[[B]A301-2vn-01]

硫黄とヨウ素を配位元素とする二次元鉛二価配位高分子の合成と半導体特性の評価

○西岡 美結¹、秋吉 亮平¹、井上 実優¹、佐伯 昭紀²、中根 崇智²、川本 晃大²、栗栖 源嗣²、田中 大輔¹
(1. 関西学院大学、2. 大阪大学)

🇯🇵 日本語

16:05 ~ 16:15

[[B]A301-2vn-02]

テトラノンの合成を指向した非常にかさ高いRind基の開発

○今井 瑞紀¹、上野 優斗¹、太田 圭¹、松尾 司¹ (1. 近畿大学)

🇯🇵 日本語

16:15 ~ 16:25

[[B]A301-2vn-03]

Pb-Oロッドを有する新規金属有機構造体の合成

○石川 恵祐¹、大坪 主弥¹ (1. 東理大理)

🇯🇵 日本語

16:25 ~ 16:35

[[B]A301-2vn-04]

NHC安定化1-Stannavinylideneの合成と構造、反応

○浅川 哲平¹、菅又 功¹、箕浦 真生¹ (1. 立教大学)

🇯🇵 日本語

16:35 ~ 16:45

[[B]A301-2vn-05]

含硫黄鉛配位高分子の合成および構造変換挙動とその光触媒特性の評価

○米田 安里¹、小倉 早織¹、高橋 菜々美¹、濱野 遼¹、秋吉 亮平¹、佐伯 昭紀²、中根 崇智²、川本 晃大²、栗栖 源嗣²、田中 大輔¹ (1. 関西学院大学、2. 大阪大学)

🇯🇵 日本語

16:45 ~ 16:55

[[B]A301-2vn-06]

スタナシクロペンタジエニリデンとイソシアニドによる炭素-炭素結合形成反応

○和田 一樹¹、工藤 俊輔¹、古川 俊輔¹、斎藤 雅一¹ (1. 埼玉大院理工)

🇯🇵 日本語

16:55 ~ 17:05

[[B]A301-2vn-07]

ローンペア- π 相互作用に基づく新規層状ビスマス配位高分子の合成○山岡 大隼¹、大坪 主弥¹ (1. 東理大理)

🇯🇵 日本語

17:05 ~ 17:15

[[B]A301-2vn-08]

鉛-硫黄無機構造を有する配位高分子の合成および構造変化における物性評価

○河野 陽太¹、秋吉 亮平¹、佐伯 昭紀²、田中 大輔¹ (1. 関西学院大学、2. 大阪大学)

硫黄とヨウ素を配位元素とする二次元鉛二価配位高分子の合成と半導体特性の評価

(¹関学大理・²阪大院工・³阪大蛋白研) 西岡美結¹, 秋吉亮平¹, 井上実優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

Synthesis and Characterization of Two-Dimensional Lead(II) Coordination Polymers Containing Sulfur and Iodine Coordination Atoms (¹*School of Science, Kwansei Gakuin University*, ²*Graduate School of Engineering, Osaka University*, ³*Institute for Protein Research, Osaka University*) Miyu Nishioka¹, Ryohei Akiyoshi¹, Miyu Inoue¹, Akinori Saeki², Takanori Nakane³, Akihiro Kawamoto³, Genji Kurisu³, Daisuke Tanaka¹

Recently, coordination polymers containing sulfur coordination atoms have attracted significant attention owing to their unique semiconductive property such as narrow band gap and high charge mobility. In our prior study, we demonstrated that a two-dimensional lead–thiolate coordination polymer of type $[\text{Pb}(\text{4-SPhOMe})_2]_n$ exhibits excellent semiconductive property. In the present study, we synthesized novel lead coordination polymers composed of both sulfur and iodine coordination atoms using 4-iodobenzenethiol and methylammonium iodide, and investigated the impact of the coordination atoms on the optoelectronic properties.
Keywords : Coordination Polymer; Lead; Iodine; Semiconductive Property

硫黄を配位原子とする含硫黄配位高分子 (S-CPs) は、金属–硫黄無機構造に由来する可視光吸収や高いキャリア輸送特性を示すことから、光触媒や電子デバイス等への応用が期待される結晶性材料である¹⁾。当研究室では、鉛二価イオンと 4-メトキシベンゼンチオールから成る $[\text{Pb}(\text{4-SPhOMe})_2]_n$ (**KGF-34**) の合成に成功しており、鉛–硫黄結合から構成される二次元レイヤー構造の構築が優れた半導体特性の発現に繋がること見出した²⁾。本研究では、鉛および硫黄に加えてヨウ素を配位原子として含む二次元 S-CP を新たに合成し、配位原子が半導体特性に及ぼす影響を検討した。

硝酸鉛および 4-ヨードベンゼンチオール、ヨウ化メチルアンモニウムを 80°C で 48 時間加熱することで、橙色粉末を得た。得られた粉末は、微小結晶であったため透過型電子顕微鏡を用いた MicroED 法により構造決定を行った。その結果、**KGF-80** の鉛イオンは 3 つの硫黄と 3 つのヨウ素が配位した六配位八面体構造を取っていることがわかった。また、それらが隣共有によって繋がることで、**KGF-34** と類似した二次元レイヤー構造を形成していた。第一原理計算の結果、**KGF-80** の伝導帯において、大きなバンド分散が確認され、高い電子輸送特性を示すことが示唆された。発表当日は、構造および半導体特性について詳細に議論する。

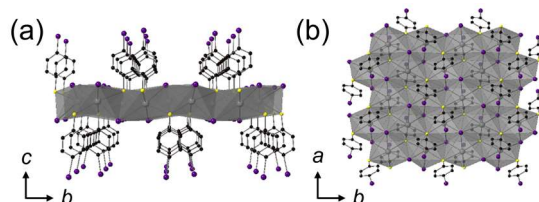


Figure 1.(a)(b) **KGF-80** の単結晶構造

1) Y. Kamakura, D. Tanaka, *Chem. Lett.*, **2021**, 50, 523.

2) R. Akiyoshi, A. Saeki, K. Ogasawara, D. Tanaka, *J. Mater. Chem. C*, **2024**, 12, 1958.

テトラノンの合成を指向した非常にかさ高い Rind 基の開発

(近畿大理工) ○今井 瑞紀・上野 優斗・太田 圭・松尾 司

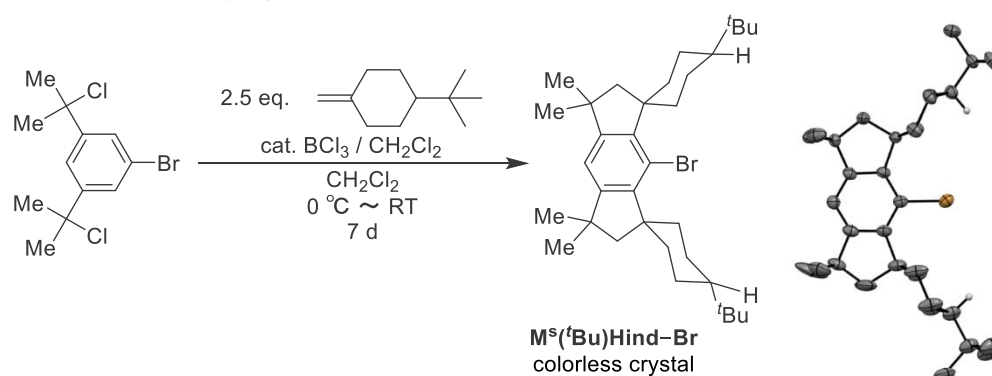
Development of a Highly Bulky Rind Group Toward the Synthesis of Tetranones (*Department of Applied Chemistry, Faculty of Science and Engineering, Kindai University*) ○Mizuki Imai, Yuto Ueno, Kei Ota, Tsukasa Matsuo

We are studying the chemistry of unsaturated compounds of main group elements bearing the fused-ring bulky Rind groups (Rind = 1,1,3,3,5,5,7,7-octa-R-substituted *s*-hydrindacen-4-yl). Previously, we reported the first isolation of a monomeric germanone, (Eind)₂Ge=O. Computational studies and chemical reactions suggest that the Ge=O double bond is highly polarized with a contribution of a charge-separated form, germylene oxide, (Eind)₂Ge⁺-O⁻. Here we report the design and synthesis of a new highly bulky Rind group (M^s(^tBu)Hind group) for the synthesis and isolation of monomeric tetranones, (M^s(^tBu)Hind)₂E=O (E = Si, Ge, Sn, or Pb). The molecular structure of M^s(^tBu)Hind-Br has been confirmed by X-ray crystallography.

Keywords: Fused Ring Steric Protecting Groups; Tetranones; Tetrylenes; Multiply Bonded Species; Heavier Group 14 Elements

我々は以前に、かさ高い Rind 基を用いて、ゲルマニウム-酸素二重結合を有するゲルマノン合成し、その構造や反応性について報告した¹⁾。今回、スタンナノンなどのテトラノンを安定に合成・単離するために、Rind 基の内側の側鎖として、^tBu 基が置換したシクロヘキサン環がヒドロインダセン骨格にスピロ型に連結した非常にかさ高い M^s(^tBu)Hind-Br を新たに設計・開発したので報告する。

実際に、1-ブロモ-3,5-ビス(1-クロロ-1-メチルエチル)ベンゼンを三塩化ホウ素触媒下、2.5 当量の 1-^tBu-4-メチレンシクロヘキサンを反応させた場合、目的の M^s(^tBu)Hind-Br が収率 11% で得られた。この分子構造を単結晶 X 線構造解析で決定した。現在、M^s(^tBu)Hind-Br を有するスズ化合物の合成について調査中である。



- 1) L. Li, T. Fukawa, T. Matsuo, D. Hashizume, H. Fueno, K. Tanaka, K. Tamao, *Nat. Chem.*, **2012**, 4, 361.

Pb-O ロッドを有する新規金属有機構造体の合成

(東理大理¹⁾ ○石川 恵祐¹・大坪 主弥¹

Synthesis of a novel metal–organic framework with Pb–O rods (¹*Faculty of Science, Tokyo University of Science*) ○Keisuke Ishikawa,¹ Kazuya Otsubo¹

Metal–organic frameworks (MOFs) have networked structure composed of metal ions with organic ligands. In this study, we have succeeded in synthesizing a new MOF, Pb(DHBQ)·DMF·H₂O based on Pb(II) and 2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinone (H₂DHBQ). Figure 1 shows the X-ray crystal structure at 90 K. DHBQ coordinates to Pb(II) to form infinite Pb–O rods along the *b* axis. Details are presented.

Keywords : Metal–Organic Frameworks, Crystal Structure, Lead, Metal–oxo rods

金属有機構造体 (MOF, Metal–Organic Frameworks) は金属イオンを有機配位子で架橋することで形成するネットワーク構造を持つ化合物である。今回我々は、Pb(II)と2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinone (H₂DHBQ)を反応させることにより、新規の MOF である Pb(DHBQ)·DMF·H₂O の合成に成功した。図 1 に 90K における単結晶 X 線構造解析の結果を示す。Pb 中心に 4 つの DHBQ が配位することで、Pb(II)が O により架橋された無限鎖構造である Pb–O ロッド¹⁾が *b* 軸方向へ生成し、これら Pb–O ロッドが配列することで、一次元細孔を形成している。詳細は当日発表する。

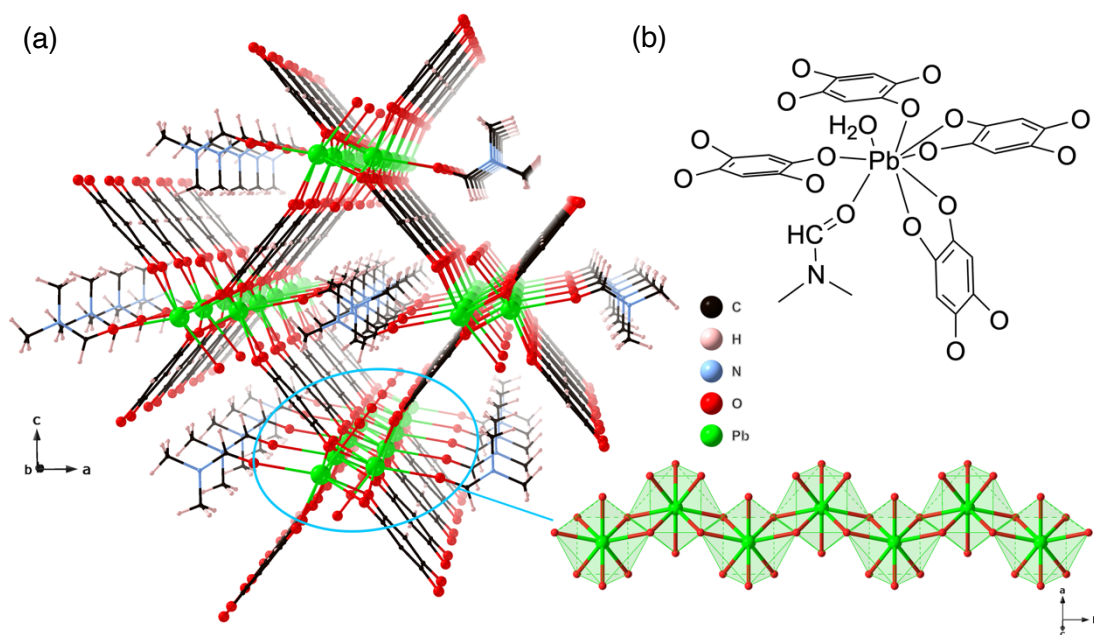


図 1. Pb(DHBQ)·DMF·H₂O の結晶構造、(a) 3 次元パッキング構造、(b) Pb 周りの配位様式

1) Rosi, N. L., Kim, J., Eddaoudi, M., Chen, B., O'Keeffe, M., Yaghi, O. M. *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 1504–1518 (2005).

NHC 安定化 1-Stannavinyldiene の合成と構造、反応

(立教大理) ○浅川 哲平・菅又 功・箕浦 真生

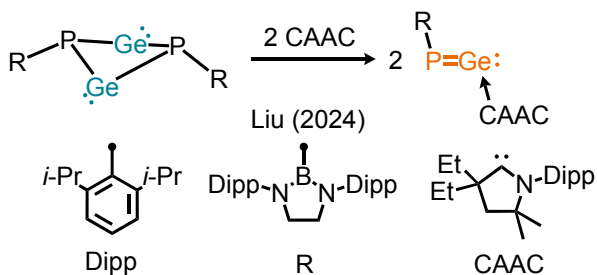
Synthesis, Structure, and Reactivity of an NHC-Stabilized 1-Stannavinyldiene (*College of Science, Rikkyo University*) ○Teppei Asakawa, Koh Sugamata, Mao Minoura

N-heterocyclic carbenes (NHCs)-stabilized vinylidene analogues containing heavier group 14 elements ($>M=M':M$, $M' = \text{Group 14 Elements}$) have attracted much attention due to their unique structures and properties. Although various NHC-stabilized vinylidene heavier analogues have been reported, studies on molecules featuring double bonds between carbon and heavier elements remain scarce. In this presentation, the reaction of a four-membered 1,3-bis(stannylene) with an NHC to yield the corresponding NHC-stabilized 1-stannavinyldiene will be discussed, along with the detailed structure and reactivity of the resulting compound.

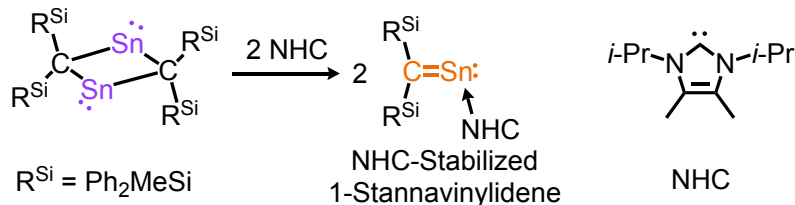
Keywords : Vinylidene; Silyl substituent; Tin; X-ray structural analysis

N-ヘテロ環状カルベン(NHC)により安定化されたビニリデンの高周期元素類縁体 ($>M=M':\leftarrow\text{NHC}$, $M, M' = \text{Group 14 Elements}$)は、二価の高周期 14 族元素が二重結合を有する化学種としてその構造や性質に関心を集め、研究されてきた。

これまでに、高周期元素間の多重結合をもつさまざまな NHC 安定化ビニリデンが合成されてきた。一方で、二重結合部位に炭素原子を含む NHC 安定化ビニリデンの高周期元素類縁体の報告例は少なく、その性質解明が望まれている。最近、Liu らは四員環化合物とカルベン類との反応により、リン-ゲルマニウム二重結合を有するイソシアニドの高周期元素類縁体が得られることを報告した¹⁾。



我々はこれまで、1,3-位に二価スズを有する四員環 1,3-ビススタニレンを合成し、その性質を明らかにしてきた²⁾。本発表では、その四員環 1,3-ビススタニレンと NHC との反応により、初めての NHC 安定化 1-スタナナビニリデンを合成したのでその詳細について報告する。



1) J. Li, X.-F. Wang, C. Hu, L. L. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2024**, *146*, 14341.

2) K. Sugamata, T. Asakawa, M. Minoura, *Chem. Sci.* **2024**, *15*, 7072.

含硫黄鉛配位高分子の合成および構造変換挙動とその光触媒特性の評価

(関学大理¹・阪大院工²・阪大蛋白研³)・○米田安里¹・小倉 早織¹・高橋 菜々美¹・濱野 遼¹・秋吉 亮平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)

Synthesis and Structural Transformation Behavior of Coordination Polymers with Lead(II)-Sulfur and Evaluation of their Photocatalytic Properties (School of Science, Kwansei Gakuin University¹, Graduate School of Engineering, Osaka University², Institute for Protein Research³, Osaka University) ○Anri Yoneda¹, Saori Ogura¹, Nanami Takahashi¹, Ryo Hamano¹, Ryohei Akiyoshi¹, Akinori Saeki², Takanori Nakane³, Akihiro Kawamoto³, Genji Kurisu³, Daisuke Tanaka¹

Coordination polymers (CPs) are crystalline materials composed of infinite bridges between metal ions and organic ligands. In particular, coordination polymers with sulfur as a coordination element (S-CPs) have attracted much attention because they exhibit distinctive electronic properties. In this study, we synthesized coordination polymers, KGF-11, composed of 4,4'-thiobisbenzenethiol, Pb(II) and hexylamine, and characterized their crystal structures and semiconductive properties. Furthermore, different crystal phase (KGF-11') are obtained by the removal of hexylamine, and characterized their crystal structures, semiconductive nature, and photocatalytic properties. Micro electron diffraction measurement revealed that infinite PbS chains are formed in KGF-11'.

Keywords : Coordination Polymer, Lead, Semiconductive Property, Catalytic Property, amine

配位高分子は、金属イオンと有機配位子の無限架橋から構成される結晶性材料である。特に、硫黄を配位元素とする配位高分子(S-CPs)は優れた電子物性が期待されることから注目を集めている¹⁾。本研究では、硫黄系配位子である 4,4'-thiobisbenzenethiol および鉛およびヘキシルアミンから構成される配位高分子[Pb(tbbt)(C₆H₁₂NH₂)]_n(=KGF-11)を合成した。単結晶 X 線回折測定の結果、KGF-11 は鉛に配位子の硫黄とヘキシルアミンの窒素が配位した一次元構造であった。

また、KGF-11 を加熱真空乾燥することでアミンを構造中から脱離させ異なる結晶相[Pb(tbbt)]_n (KGF-11')を得た。マイクロ電子線回折(MicroED)測定を用いて構造決定を行った結果、KGF-11 の c 軸方向に伸びた一次元鎖間の距離が縮まった二次元構造であることが分かった。これらの結晶構造の解明および半導体特性と光触媒特性の比較を行った。

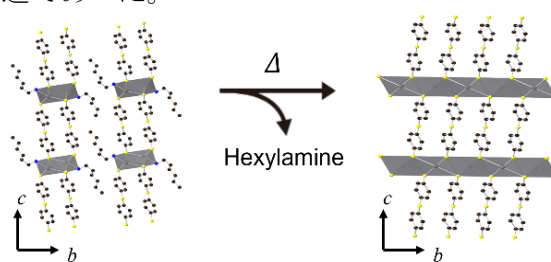


図 1 KGF-11 および 11' の結晶構造

【参考文献】

- 1) Y. Kamakura, D. Tanaka, *Chem. Lett.*, **2021**, 50, 523.

スタンナシクロペンタジエニリデンとイソシアニドによる炭素-炭素結合形成反応

(埼玉大院理工¹⁾) ○和田 一樹¹・工藤 俊輔¹・古川 俊輔¹・斎藤 雅一¹

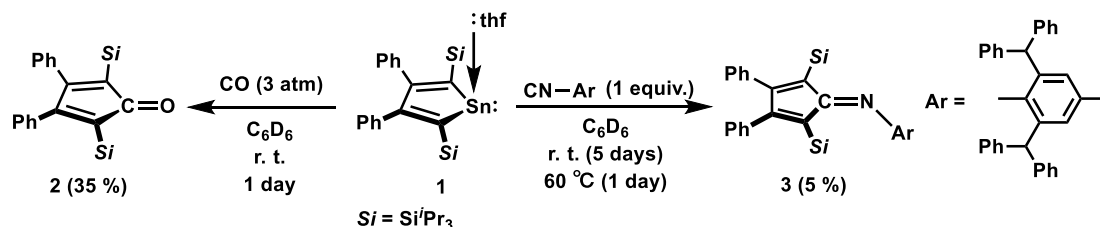
C–C Bond Formation in the Reactions of a Stannacyclopentadienydene with Isocyanides
(¹*Department of Chemistry, Graduate School of Science and Engineering, Saitama University*) ○Kazuki Wada,¹ Shunsuke Kudo,¹ Shunsuke Furukawa,¹ Masaichi Saito¹

C–C bond formation is one of the important topics in organic synthesis. The involvement of reactive transition-metal complexes is crucial in some of such organic reactions, and therefore to develop new reactions using main group reactive species is of current importance in terms of saving resources. We have previously demonstrated the reaction of stannacyclopentadienyldene **1** with carbon monoxide to afford cyclopentadienone **2**. This reaction is worthy of attention in terms of a double C–C bond formation reaction without transition metal catalysts. We now demonstrate the reactions of stannacyclopentadienydene **1** with isocyanides, isoelectronic to carbon monoxide, to provide imines **3** through a similar double C–C bond formation reaction.

Keywords : C–C bond formation reactions; stannacyclopentadienydene; carbon monoxide; isocyanide; tin

炭素-炭素結合形成反応の開発は、有機合成化学の研究の核となるものである。これらの反応には反応活性な遷移金属錯体が中間体として機能する様々な反応がある。このような活性中間体を地球上に豊富に存在する典型元素の反応活性種に置き換えることができれば、炭素-炭素結合形成反応における省資源化が可能になる。このような観点から、当研究室ではスタンナシクロペンタジエニリデン **1** と一酸化炭素との反応により、シクロペンタジエノン **2** が得られることを報告している (Scheme 1)¹⁾。この反応は、遷移金属触媒を用いずに二つの炭素-炭素結合を生み出す特異的な反応である。今回、一酸化炭素と等電子構造であるイソシアニドを作用させたところ、同様な反応が進行してイミン **3** が得られた (Scheme 1)。現在、イソシアニド窒素上の置換基の一般性や反応機構について検討しているので、併せて報告する。

Scheme 1. Reaction of stannacyclopentadienydene **1** with carbon monoxide and an isocyanide.



1) Kudo, S.; Furukawa, S.; Saito, M. *The 102nd CSJ annual meeting*, 2022.

ローンペア- π 相互作用に基づく新規層状ビスマス配位高分子の合成

(東理大理¹) ○山岡 大隼¹・大坪 主弥¹

Synthesis of a layered type Bi coordination polymer based on the lone pair- π interaction
(¹Faculty of Science, Tokyo University of Science) ○Haruto Yamaoka,¹ Kazuya Otsubo¹

Lone pair- π interaction is the intermolecular interaction between a lone pair of oxygen, nitrogen, and halogen atoms and an π -electron cloud of aromatic ring of a ligand.

This time, we successfully synthesized a novel layered type bismuth (III) coordination polymer $\text{Bi}(\text{PCA})(\text{H}_2\text{O})$ (**1**) by the reaction of $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ and H_3PCA (protocatechuic acid: $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_4$). The central Bi_2O_{10} cores are linked by PCA^{3-} to form the 2D layer structure. Each layers is connected in an interdigitated manner by the $6s^2$ lone pair- π interaction and π - π interaction among to the Bi_2O_{10} cores and the PCA ligands as show in Fig 1. Details are presented.

Keywords : Bismuth; Coordination Polymer; Crystal Structure; Electron State; Lone Pair

ローンペア- π 相互作用は、酸素や窒素、ハロゲン原子の持つローンペアと有機分子の芳香環の π 電子雲によって形成される分子間相互作用である⁽¹⁾。Pb(II)や Bi(III)は $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^2$ の電子配置をもち、 $6s^2$ ローンペアが張り出すことで特徴的な配位様式を持つことが知られているが、これらのカチオンのローンペアによるローンペア- π 相互作用が錯体の結晶構造中に見出されるものはない。

今回我々は $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ とプロトカテク酸 (H_3PCA : $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_4$) との反応により新規の層状配位高分子 $\text{Bi}(\text{PCA})(\text{H}_2\text{O})$ (**1**)の合成に成功した。Figure 1 に **1** の結晶構造を示す。金属中心である Bi(III)が二核構造となり Bi_2O_{10} コアを形成し、それらが PCA^{3-} によって架橋されることで二次元層状構造が形成されている。この二次元層同士が Bi(III)の持つ $6s^2$ ローンペアと配位子の芳香環の間のローンペア- π 相互作用と、芳香環同士の π - π 相互作用によって交互箝合様式でつながった特異な結晶構造を持つことが明らかとなった。詳細は当日報告する。

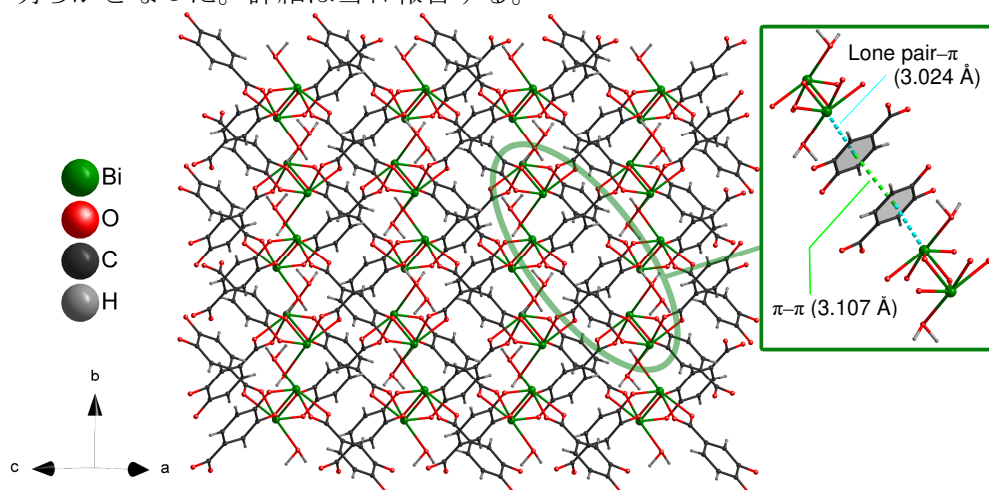


Figure 1. 単結晶 X 線構造解析による **1** の結晶構造 (90 K)

(1) Mooibroek, T. J., Gamez, P., Reedijk, J. *Cryst. Eng. Comm.* **10**, 1501-1515 (2008).

含硫黄鉛二価配位高分子の合成および構造変化における物性評価

(関西学院大理¹・阪大院工²) ○河野 陽太¹・秋吉 亮平¹・佐伯昭紀²・田中 大輔¹
 Synthesis and Characterization of Lead(II) Coordination Polymer Composed of Sulfur-Containing Ligands and Their Structural Transformation (¹*School of Science, Kwansei Gakuin University*, ²*Graduate School of Engineering, Osaka University*) ○Hinata Kono¹, Ryohei Akiyoshi¹, Akinori Saeki², Daisuke Tanaka¹

Coordination polymers (CPs) are crystalline materials formed by the infinite linkage of metal ions and organic ligands. Sulfur-based CPs (S-CPs) have attracted attention due to their narrow band gaps and high carrier transport properties. Among them, $[\text{Pb}(\text{tadt})]_n$ (**KGF-9**), which is composed of Pb(II) and 1,3,4-thiadiazole-2,5-dithiol (H_2tadt), has been reported as a CO_2 reduction photocatalyst with over 99% selectivity for formic acid. In this study, the similar ligand 2-amino-5-mercapto-1,3,4-thiadiazole (Hamt) was used as a ligand to synthesize novel S-CPs, $[\text{Pb}(\text{amt})(\text{CH}_3\text{COO})]_n$ and $[\text{Pb}(\text{amt})_2]_n$. These compounds exhibit one-dimensional structures and undergo mutual structural transformations depending on the solvent environment.

Keywords: Coordination Polymer; Lead(II); Structural Transformation

配位高分子(CPs)は、金属イオンと有機配位子の無限架橋から構築される結晶性材料である。特に、硫黄を配位元素とした配位高分子(S-CPs)は狭いバンドギャップや高いキャリア輸送特性を示すため活発に研究が行われている。中でも、鉛(II)と1,3,4-チアジアゾール-2,5-ジチオール(H_2tadt)からなる $[\text{Pb}(\text{tadt})]_n$ (**KGF-9**)はギ酸を99%以上の選択率で生成する CO_2 還元光触媒として報告されている¹⁾。

本研究では、類似した配位子である2-アミノ-5-メルカプト-1,3,4-チアジアゾール(Hamt)を用いて、S-CPsの合成を行った。得られた結晶について単結晶X線構造解析を行ったところ、 $[\text{Pb}(\text{amt})(\text{CH}_3\text{COO})]_n$ および $[\text{Pb}(\text{amt})_2]_n$ 組成を持つ新規S-CPsであることが明らかになった (Figure 1)。それぞれ一次元構造を形成しており、 $[\text{Pb}(\text{amt})(\text{CH}_3\text{COO})]_n$ を水に浸漬させると $[\text{Pb}(\text{amt})_2]_n$ に、 $[\text{Pb}(\text{amt})_2]_n$ を酢酸/DMF混合溶液に浸漬させると $[\text{Pb}(\text{amt})(\text{CH}_3\text{COO})]_n$ に構造変化することが分かった。

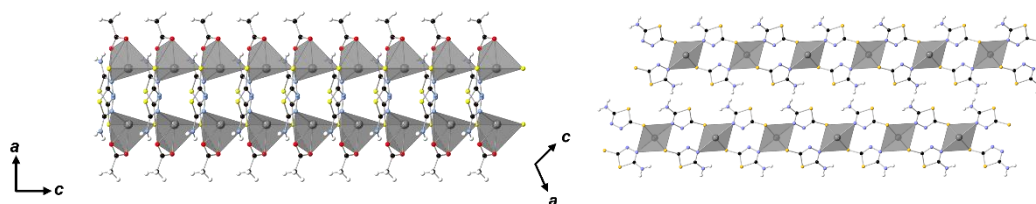


Figure 1. (a) $[\text{Pb}(\text{amt})(\text{CH}_3\text{COO})]_n$ の単結晶構造 (b) $[\text{Pb}(\text{amt})_2]_n$ の単結晶構造

1) D. Tanaka, K. Maeda *et al.*, *ACS Catal.* **2022**, 12, 10172-10178.