

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]A307(第2学舎 1号館 [3階] A307)

[[B]A307-2vn] 09. 錯体化学・有機金属化学

座長：岩崎 孝紀、田中 裕也

◆ 日本語

15:55 ~ 16:05

[[B]A307-2vn-01]

二座ホスフィン配位子を有する単核および二核Pd(I)錯体の合成と構造

○小柳 裕規¹、竹内 さゆり、佐々木 航汰、山本 浩二²、重田 翼¹、村橋 哲郎¹ (1. 東京科学大、2. 防衛大)

◆ 日本語

16:05 ~ 16:15

[[B]A307-2vn-02]

シクロヘプタトリエニル配位子を有する13核パラジウムクラスターの面キャップ配位子交換反応

○藤川 紘彰¹、岩田 晃輔、宮澤 孝矢、高比良 祐太、山本 浩二²、重田 翼¹、村橋 哲郎¹ (1. 東京科学大学、2. 防衛大)

◆ 日本語

16:15 ~ 16:25

[[B]A307-2vn-03]

モジュール型芳香環カプセルによるパーフルオロ化合物の識別とその機構

○加井 うらら¹、田中 裕也¹、吉沢 道人¹ (1. 東京科学大学)

◆ 日本語

16:25 ~ 16:35

[[B]A307-2vn-04]

らせん芳香環カプセルの機能：フラレンへの強力キラル転写

○笹渕 颯¹、澤田 知久¹、吉沢 道人¹ (1. 東京科学大・化生研)

◆ 日本語

16:35 ~ 16:45

[[B]A307-2vn-05]

非対称ビスピリジン配位子を用いた金属架橋芳香環ケージの構築

○久保田 玲音¹、加井 うらら¹、吉沢 道人¹ (1. 東京科学大学)

◆ 日本語

16:45 ~ 16:55

[[B]A307-2vn-06]

パラジウム触媒によるエチレンと酢酸アリルの共重合におけるホスフィンスルホナート配位子のリンカーの効果

○堀 佑介¹、古田 篤志、萬代 遼¹、岩崎 孝紀¹、野崎 京子¹ (1. 東大)

◆ 日本語

16:55 ~ 17:05

[[B]A307-2vn-07]

触媒種によるカップリング反応における化学選択性の制御

○佐賀 皓斗¹、伊藤 白貴¹、繁田 亮介¹、松村 吉将¹、下村 修¹、大高 敦¹ (1. 大阪工業大学)

◆ 日本語

17:05 ~ 17:15

[[B]A307-2vn-08]

可視光が促進する単核NNP(O)-ベンジルパラジウム錯体の酸素化とその反応機構

○芝井 理紗¹、重弘 悠真¹、佐々木 捷悟¹、浦 康之¹ (1. 奈良女子大学)

二座ホスフィン配位子を有する単核および二核 Pd(I)錯体の合成と構造

(東京科学大物質理工) ○小柳 裕規・竹内 さゆり・佐々木 航汰・山本 浩二・重田 翼・村橋 哲郎

Synthesis and Structure of Mono- and Dinuclear Pd(I) Complexes Containing Bidentate Phosphine Ligands (*School of Material and Chemical Technology, Institute of Science Tokyo*)
○Yuki Koyanagi, Sayuri Takeuchi, Kota Sasaki, Koji Yamamoto, Tsubasa Omoda, Tetsuro Murahashi

Mononuclear Pd(I) species have been proposed to act as intermediates in catalytic reactions and their structures and reactivities have been of interest. However, mononuclear Pd(I) species are known to undergo dimerization to dinuclear complexes having Pd(I)-Pd(I) bonds or disproportionation to Pd(0) and Pd(II) species. There are limited examples of isolated mononuclear Pd(I) complexes. We report synthesis and characterization of mono- and dinuclear Pd(I) complexes containing bidentate phosphine ligands.

Keywords : Palladium; monovalent; mononuclear; dinuclear; bidentate phosphine; complex

単核 Pd(I)種は触媒反応の中間体としてはたらくことが提案されており、その構造や反応性に興味を持たれている。しかし、単核 Pd(I)錯体は通常二核 Pd(I)-Pd(I)錯体への二量化や Pd(0)種および Pd(II)種への不均化を起こすことから、その報告例は限られている¹⁾。今回、二核 Pd(I)-Pd(I)錯体に対して二座キレートホスフィン配位子の当量を制御して加えると、二核 Pd(I)-Pd(I)錯体および単核 Pd(I)錯体が生成することを見出した。



1) a) Adrian B. Chaplin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 3754. b) O. V. Ozerov, *Chem*, **2016**, 1, 902.

シクロヘプタトリエニル配位子を有する 13 核パラジウムクラスターの面キャップ配位子交換反応

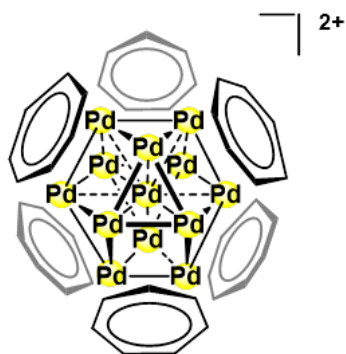
(東京科学大物質理工¹・防衛大応化²) ○藤川 紘彰¹・岩田 晃輔¹・宮澤 孝矢¹・高比良 祐太¹・山本 浩二²・重田 翼¹・村橋 哲郎¹

Ligand Exchange Reaction of a Pd₁₃ Cluster Bearing Face-Capping Cycloheptatrienyl Ligands (¹*Institute of Science Tokyo*, ²*National Defense Academy*) ○Hiroaki Fujikawa,¹ Kosuke Iwata,¹ Koshi Miyazawa,¹ Yuta Takahira,¹ Koji Yamamoto,² Tsubasa Omoda,¹ Tetsuro Murahashi¹

Transition metal nanoclusters have gained much attention, but their complicated structures containing many ligands have hampered studies of their reactivity. Recently, our group reported the synthesis of three-dimensional palladium clusters bearing cyclic unsaturated hydrocarbons as face-capping ligands.¹ Herein, we report ligand-exchange reaction of this cluster with other face-capping ligands.

Keywords : *Palladium; Metal Cluster; Ligand Exchange; Coordination Chemistry*

これまでに知られている 10 核以上の遷移金属クラスターの多くは、カルボニル配位子を用いて合成されてきたが、多数の配位子を有する複雑な構造をとるため、反応性の解明は困難であった。一方、最近我々は、少数の環状不飽和炭化水素配位子を面キャップ配位子として有する 3 次元パラジウムクラスターの合成に成功した¹⁾。本研究ではこのパラジウムクラスターについて、配位子を別の面キャップ配位子に交換し、その構造を調べた。

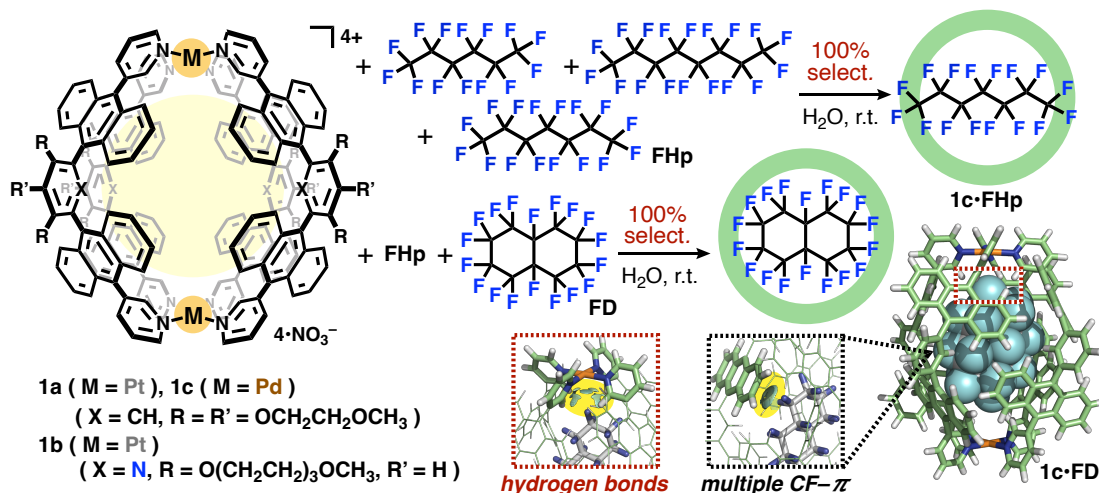


1) T. Murahashi, *et al. J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, *140*, 12682

(東京科学大 化生研) ○加井うらら・田中裕也・吉沢道人

Here we report the selective discrimination of perfluorocarbons by a metal-linked polyaromatic capsule, with modulable metal ions and ligand frameworks, in water at room temperature. Competitive experiments showed the length- and shape-selective binding of perfluoroalkanes by a Pd-linked capsule. The preferential encapsulation of cyclic perfluoroalkane over non-fluorinated one was demonstrated by the same capsule. The observed, unusual selectivity was revealed by theoretical analyses (e.g. NCI plots). *Keywords: polyaromatic capsule, perfluorocarbons, selective encapsulation, intermolecular interactions, hydrogen bonds*

水中・室温で Pd(II) 架橋カプセル **1c** と炭素数 6~8 の直鎖状パーフルオロアルカン を混合したところ、パーフルオロヘプタン(FHp)の 1 分子内包体 **1c**・FHp が長さ 選択的に生成した。その構造は ^1H , ^{19}F NMR と ESI-TOF MS で確認した。また、鎖 状の FHp と環状のパーフルオロデカリン(FD)、また、水素置換のデカリンと FD の 競争実験では、どちらも優先的に FD が捕捉された。NCI プロットなどによる解析の 結果、**1b** の FD に対する内包能の高さは、ホスト-ゲスト間に働く多点の水素結合や CF- π 相互作用などに起因することが明らかとなった。



らせん芳香環カプセルの機能：フラーレンへの強力キラル転写

(東京科学大 化生研) ○笹渕颯・澤田知久・吉沢道人

Strong Chirality Transfer from Helical Aromatic Capsules to Fullerene

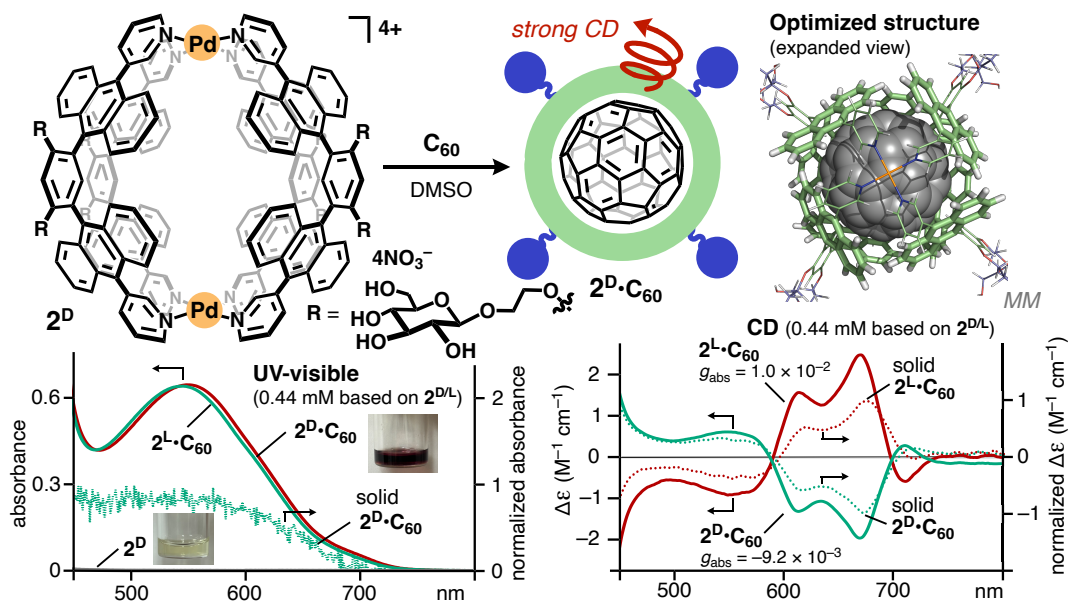
(Lab. for Chem. & Life Sci., Science Tokyo) ○Hayate Sasafuchi, Tomohisa Sawada, Michito Yoshizawa

Helical polyaromatic capsules are formed from two metal ions and four polyaromatic ligands bearing glucose side chains. The Pt(II)-linked capsules encapsulate achiral fluorescent dyes, accompanying host-to-guest chirality transfer. Here we report the formation of Pd(II)-linked capsules and their efficient encapsulation of fullerene. The obtained host-guest composites show strong CD bands in water and organic solvents as well as in the solid state, due to quite efficient host-to-guest chirality transfer.

Keywords: aromatic capsule, helical, palladium, fullerene, chiral transfer

アントラセン環を有する M_2L_4 型の芳香環カプセル (*J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 11438) は、外面へのグルコース側鎖の導入によってらせん構造が誘起される。その Pt 架橋カプセルは内包することで、アキラルな蛍光性分子へキラル転写することができる。今回、内包によるフラーレンへのキラル転写を達成したので報告する。

D-グルコース導入の配位子 L^D と Pd(II) イオンの混合によって、 M_2L_4 型のらせん芳香環カプセル 2^D が定量的に生成した。 2^D は NMR、CD、DFT によって 85% 以上が左巻きに偏っていることが示された。次に DMSO 中、 2^D とフラーレン C_{60} を加熱攪拌することで、高い収率で 1:1 内包体が得られ、その構造は NMR、MS、UV-visible スペクトルによって確認した。さらに、得られた内包体 $2^D \cdot C_{60}$ は水中および有機溶媒中で強い CD スペクトル (水中、異方性因子 $|g_{abs}| = 9.2 \times 10^{-3}$ (669 nm)) を示し、既報の内包体と比べて、最も高い効率のキラル転写が確認された。L-グルコース導入カプセル 2^L を用いることで $2^L \cdot C_{60}$ が得られ、対称的な CD スペクトルを示した。固体状態においても特徴的な CD スペクトルは保たれ、高い構造安定性が示された。



非対称ビスピリジン配位子を用いた金属架橋芳香環ケージの構築

(東京科学大 化生研) ○久保田玲音・加井うらら・吉沢道人

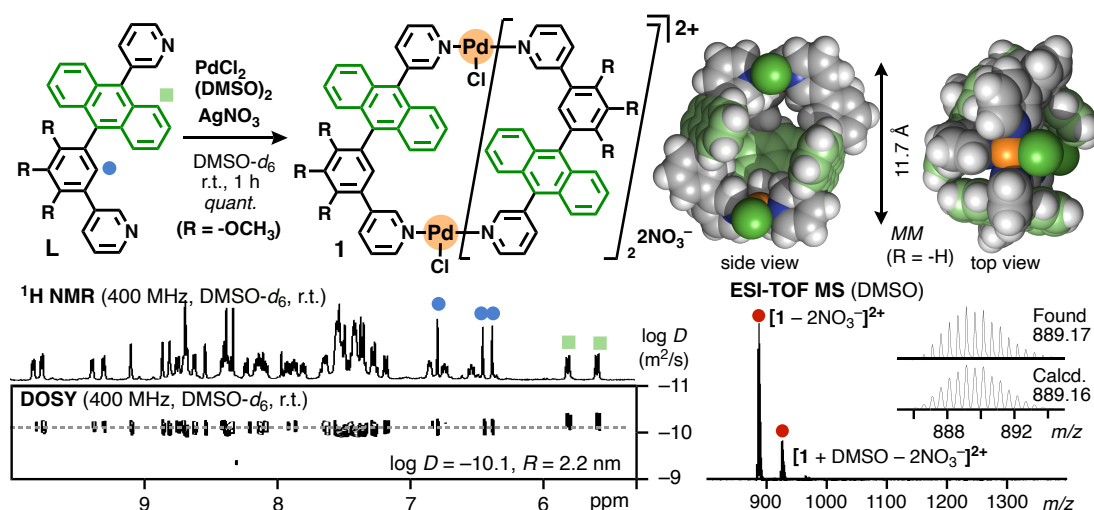
Formation of Polyaromatic Coordination Cages Using Asymmetric Bispypyridine Ligands
(Lab. for Chem. & Life Sci., Science Tokyo) ○Reito Kubota, Urara Kai, Michito Yoshizawa

An M_2L_4 polyaromatic capsule, obtained from metal ions and symmetric bispypyridine ligands with two anthracene panels, exhibits unusual host abilities in water (*JACS* **2011**, *133*, 11441). Here we report the formation of new polyaromatic coordination cages using asymmetric bispypyridine ligands with an anthracene panel. The new asymmetrical ligand was synthesized in 4 steps. The quantitative formation of an M_2L_3 polyaromatic cage from the ligands and Pd(II) ions was confirmed by NMR and MS analyses. In addition, the same and different polyaromatic cages were obtained using other metal ions.

Keywords: anthracene panel, asymmetric ligand, polyaromatic cage, metal ion

2つのアントラセン環を有する湾曲型ビスピリジン配位子と金属イオンから定量的に得られる M_2L_4 型芳香環カプセルは、水中で特異な分子内包能を示す (*JACS* **2011**, *133*, 11441)。今回、従来の配位子からアントラセン環を1つ減らした非対称ビスピリジン配位子 **L** を設計し、新たな芳香環ケージを構築したので報告する。

1,2,3-trimethoxybenzene を出発原料にして、段階的な臭素化、鈴木・宮浦カップリングを含む4段階の反応で配位子 **L** を合成した。これと Pd(II)イオンとの反応で、 ^1H と DOSY NMR によって新たな構造体 **1** の形成が確認された(下図)。この生成物は、ESI-TOF MS 測定により M_2L_3 組成であり、その立体構造は3つの配位子のうち1つが逆方向を向いた構造体であることが示唆された。その M_2L_3 型芳香環ケージ **1** の最適化構造では、直径約 11.7 Å の空間を有するボウル型構造体が見られた。Pt(II), Ni(II), Cu(II)イオンを用いた場合、MS 測定から M_2L_3 型構造体の生成が、Zn(II)イオンを用いた場合、NMR 測定から異なる構造体の生成が示唆された。



パラジウム触媒によるエチレンと酢酸アリルの共重合におけるホスフィンスルホナート配位子のリンカーの効果

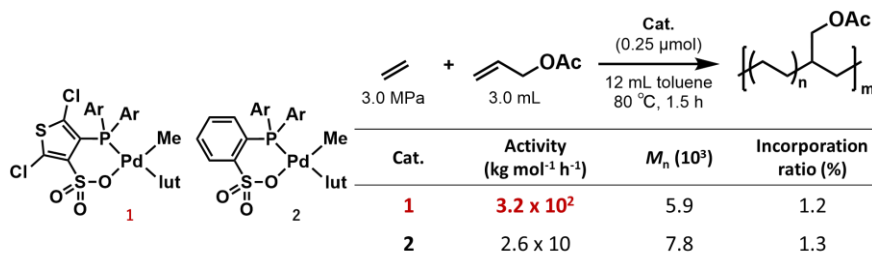
(東大院工¹) ○堀 佑介¹・古田 篤志¹・萬代 遼¹・岩崎 孝紀¹・野崎 京子¹

Linker Effect of Phosphine-Sulfonate Ligand on Palladium-Catalyzed Ethylene/Allyl Acetate Copolymerization (¹*Graduate School of Engineering, The University of Tokyo*) ○Yusuke Hori,¹ Atsushi Furuta,¹ Ryo Mandai,¹ Takanori Iwasaki,¹ Kyoko Nozaki¹

Incorporation of polar groups into polyolefins by the coordination copolymerization is an attractive way to add chemical properties such as adhesivity to polyolefins. We found that a palladium-phosphinesulfonate complex featuring a dichloro-substituted thienylene skeleton as a linker (**1**) exhibits over 10 times higher activity in the copolymerization of ethylene and allyl acetate compared to a conventional complex with a phenylene linker (**2**), while almost maintaining the molecular weight and an incorporation ratio of allyl acetate. NMR analyses of the chain-end structures of the copolymers revealed that the reactivities of the complexes in chain transfer steps were quite different. In addition, we isolated the acetate complexes **1**_{OAc} and **2**_{OAc}, that are *in-situ* formed during copolymerization as dormant species. Under an ethylene atmosphere, **1**_{OAc} was activated to resume polymerization 2.1 times as fast as **2**_{OAc}.

Keywords : Palladium Complex; Coordination Polymerization; Mechanistic Study

エチレンと極性モノマーの配位共重合体は、ポリエチレンに接着性などを付与できる機能性材料として注目されている。この高効率な合成を指向した遷移金属触媒の開発が広く行われてきたが、重合活性、分子量、極性モノマー取り込み率をすべて高く維持するような触媒設計は難易度が高い。本研究では、エチレンと酢酸アリルの共重合において、配位子に塩素置換されたチエニレンリンカーを有するパラジウム錯体 **1**²⁾が、既知のフェニレン架橋錯体 **2** と比べて分子量および極性モノマー取り込み率を概ね維持しつつ、10 倍以上の重合活性を示すことを見出した。共重合体の末端構造の NMR 解析から、錯体 **1** および **2** では重合の停止および再開始の際の反応特性が異なることを明らかにした。また、共重合において系中で発生する休眠種である錯体 **1**_{OAc} および **2**_{OAc} を単離した。エチレン存在下、錯体 **1**_{OAc} は錯体 **2**_{OAc} の 2.1 倍の速度で再活性化し重合を再開した。このことから、アセトキシ錯体の再活性化速度の高さがチエニレンリンカーを有する錯体 **1** が高活性を示す一因だと結論づけた。



1) E. Drent, R. van Dijk, R. van Ginkel, B. van Oort, R. I. Pugh, *Chem. Commun.* **2002**, 744–745.

2) S. Akita, J.-Y. Guo, F. Seidel, M. Sigman, K. Nozaki, *Organometallics* **2022**, 41, 3185–3196.

触媒種によるカップリング反応における化学選択性の制御

(阪工大工) ○佐賀 皓斗・伊藤 白貴・繁田 亮介・松村 吉将・下村 修・大高 敦
 Chemoselective Regulation in Coupling Reaction by Catalyst Speciation (*Faculty of Engineering, Osaka Institute of Technology*) ○Hiroto Saga, Shiraki Ito, Ryosuke Shigeta, Ryosuke, Yoshimasa Matsumura, Osamu Shimomura, Atsushi Ohtaka

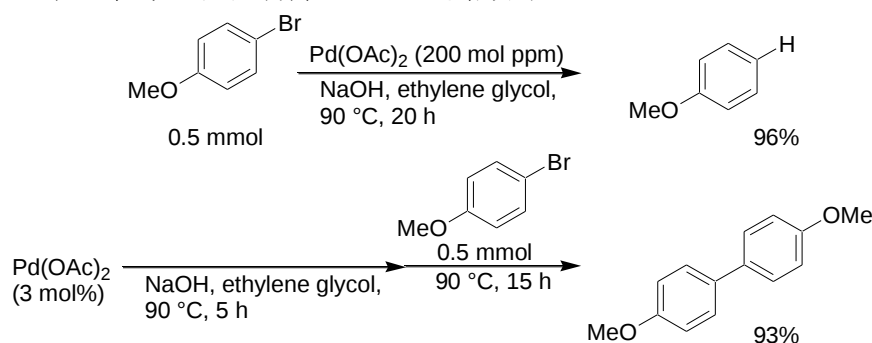
The regulation of chemoselectivity in reactions represents a fundamental challenge in organic synthesis, with numerous strategies relying on modifications to components such as substrates, ligands, or catalysts.¹⁾ Recently, a regioselective coupling reaction was accomplished through the careful selection of catalysts,²⁾ demonstrating that selectivity can be governed by manipulating the reaction environment.

The hydrodehalogenation of aryl halide serves as a competing side reaction in the Ullmann coupling reaction. Chemoselective control of the Ullmann coupling and hydrodehalogenation was successfully achieved through the choice of bases and ligands.³⁾ In this study, we demonstrate the modulation of the chemoselectivity of Ullmann coupling reaction and hydrodebromination through the precise control of the reaction environment via catalyst amounts.

Keywords : catalyst loading; selectivity; Ullmann coupling reaction; hydrodebromination

反応における化学選択性の制御は、有機合成において最も重要なトピックの一つであり、一般に基質、配位子、金属種など用いる化合物に起因する制御手法である¹⁾。一方、用いる触媒種による反応の位置選択性制御が近年報告されており²⁾、これは反応場の制御が選択性制御に利用できることを示唆している。

Ullmann カップリング反応は副反応としてハロゲン化アリールの水素化脱ハロゲン化反応が知られており、塩基や配位子による脱ハロゲン化を抑える工夫および選択性の制御が種々報告されている³⁾。本研究では触媒量によって反応場を制御することで Ullmann カップリング反応と水素化脱臭素化反応の選択性を制御できることを確認した。発表では他の化学選択性制御についても紹介する。



- 1) (a) Newman, S. G. *et al. Org. Lett.* **2018**, *10*, 4094. (b) Uozumi, Y.; Yamada, Y. M. A. *et al. Org. Lett.* **2020**, *22*, 4797.
- 2) Fairlamb, J. S. I. *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 9682.
- 3) Qi, C.; Zhang, X.-M. *et al. J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 2556.

可視光が促進する単核 NNP(O)-ベンジルパラジウム錯体の酸素化とその反応機構

(奈良女大理) ○芝井 理紗・重弘 悠真・佐々木 捷悟・浦 康之

Visible Light-promoted Oxygenation of a Mononuclear NNP(O)-Benzylpalladium Complex and the Mechanism (*Faculty of Science, Nara Women's University*) ○Risa Shibai, Yuma Shigehiro, Shogo Sasaki, Yasuyuki Ura

Investigation of the reaction of late transition metal hydrocarbyl complexes with oxygen is important because it leads to the development of catalytic oxyfunctionalization of hydrocarbons with oxygen. In this study, the reactivity of a mononuclear benzylpalladium complex with a NNP(O) tridentate ligand bearing a phosphoryl moiety, [PdBn(MeNNP(O))]**1**, with oxygen under various conditions and the reaction mechanism were investigated.

Reaction of **1** with 1 atm oxygen in CDCl₃ at room temperature gave **2**, in which an oxygen molecule was inserted into the Pd–C(sp³) bond of **1**, and oxygenated products derived from the benzyl ligand. The oxygenation of **1** was promoted under ambient light, blue LED irradiation, or in the presence of an acid. The experimental results and DFT calculations indicated that under ambient light, the oxygenation of **1** proceeds mainly via ³**1** which reacts with ³O₂. On the other hand, under dark conditions, it is suggested that the reaction proceeds by a radical chain mechanism after the formation of a benzyl radical by homolysis of the Pd–C bond.

Keywords : palladium complex; benzyl ligand; oxygen; visible light; phosphoryl ligand

後周期遷移金属ヒドロカルビル錯体と酸素の反応に関する検討は、炭化水素類の酸素を用いた触媒的酸素官能基化反応の開発につながることから重要である。本研究では、ホスホリル部位を有する NNP(O)三座配位子をもつ単核ベンジルパラジウム錯体[PdBn(MeNNP(O))]**1**に対する種々の条件下での酸素の反応性と、その反応機構について検討した。

CDCl₃ 溶媒中、**1** を室温下で 1 気圧の酸素と反応させることによって、**1** の Pd–C(sp³) 結合に酸素が挿入した錯体 **2** およびベンジル配位子由来の酸素化生成物が得られた。錯体 **1** の酸素化は周辺光下や青色 LED 照射下、または酸存在下で促進されることがわかった。実験結果と DFT 計算により、周辺光下では **1** が励起され ³**1** となった後に ³O₂ が配位・挿入する機構によって主に進行することが推定された。一方、暗所下では Pd–C 結合の均等開裂によりベンジルラジカルが生成した後、ラジカル連鎖的な機構で進むことが示唆された。ホスホリル部位を持たない類似の錯体[PdBn(Cl)(bpy)] (bpy = 2,2'-bipyridine) も合成し、**1** との反応性の比較を行った。

