

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28日(金) 15:55 ~ 17:05 🏢 [B]A501(第2学舎 1号館 [5階] A501)

[[B]A501-3vn] 09. 錯体化学・有機金属化学

座長：前田 啓明、長江 春樹

📌 日本語

15:55 ~ 16:05

[[B]A501-3vn-01]

シクロオクタテトラエン配位子を有するニッケルシートサンドイッチクラスターの還元

○酒井 元気¹、山本 浩二²、重田 翼¹、榊 茂好³、村橋 哲郎¹ (1. 東京科学大学、2. 防衛大、3. 京大)

📌 日本語

16:05 ~ 16:15

[[B]A501-3vn-02]

シクロヘキサン環を骨格とする三脚型 Schiff 塩基配位子からなる新規 3d 金属錯体の合成と構造評価

○妹尾 昶瑠¹、大川 真輝¹、高原 一真²、磯部 寛³、鈴木 孝義^{1,3} (1. 岡山大院環境生命自然、2. 兵庫県大院理、3. 岡山大基礎研)

📌 英語

16:15 ~ 16:25

[[B]A501-3vn-03]

Unlocking the Activation of Pyridine-derivatives using Mg/Pd and Mg/Ni Bimetallic Complexes

○Joey Feld¹, Connie C Lu¹ (1. Lu Group, Institute of Inorganic Chemistry, University of Bonn)

📌 日本語

16:25 ~ 16:35

[[B]A501-3vn-04]

エチレンとCO₂を用いる電気化学的高級脂肪酸合成○三宅 優也¹、正田 浩一朗^{2,3}、野崎 京子¹ (1. 東大院工、2. 筑波大数理物質、3. TREMS)

📌 日本語

16:35 ~ 16:45

[[B]A501-3vn-05]

Ni-MOF-74/ポリイミド混合マトリクス膜の直接合成

○河内 光雅¹、高嶋 洋平¹、赤松 謙祐¹、鶴岡 孝章¹ (1. 甲南大学)

📌 日本語

16:45 ~ 16:55

[[B]A501-3vn-06]

トランス架橋Pt-Ni-Pt三核錯体の酢酸ロジウムを用いた常磁性集積化

○松岡 愛里彩¹、吉田 伊央莉²、植村 一広¹ (1. 岐阜大学、2. 岐阜大学大学院)

📌 英語

16:55 ~ 17:05

[[B]A501-3vn-07]

トリプチセン骨格を有する配位ナノシートの化学抵抗センシング特性

○前田 啓明¹、須藤 裕太¹、高田 健司¹、福居 直哉¹、西原 寛¹ (1. 東京理科大学)

シクロオクタテトラエン配位子を有するニッケルシートサンドイッチクラスターの還元

(東京科学大物質理工¹・防衛大応化²・京大 ICeMS³) ○酒井 元気¹・山本 浩二²・重田 翼¹・榎 茂好³・村橋 哲郎¹

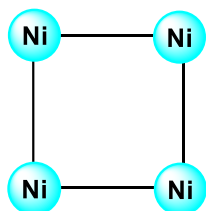
Reduction of Nickel Sheet Sandwich Clusters Bearing Cyclooctatetraene Ligands (¹*School of Materials and Chemical Technology, Institute of Science Tokyo*, ²*Department of Applied Chemistry, National Defense Academy*, ³*iCeMS, Kyoto University*) ○Genki Sakai,¹ Koji Yamamoto,² Tsubasa Omoda,¹ Shigeyoshi Sakaki,³ Tetsuro Murahashi¹

Several mononuclear Ni sandwich complexes have been developed. However, there are few examples of multinuclear Ni sandwich complexes. We recently found the cationic tetranuclear Ni sandwich clusters bearing cyclooctatetraene ligands. Here, we report reductive formation of neutral Ni sandwich clusters. The bonding nature between Ni₄ sheet and COT ligands of the neutral complexes were analyzed by DFT calculations.

Keywords : Nickel; Multinuclear Sandwich Complexes; Coordination Bonds

ニッケルを中心金属として持つ単核サンドイッチ錯体は開発されてきているが¹⁾、3核以上のニッケルサンドイッチ錯体は合成できるかどうかわかっていなかった。一方、最近我々は、8員環のシクロオクタテトラエン (COT) を用いることで、モノカチオン性 bis-COT ニッケル 4核サンドイッチクラスターが合成可能であることを明らかにし、X線構造解析によってその構造を同定した²⁾。

今回、還元反応により中性のニッケル 4核錯体が合成可能であることを見出したので報告する。また、計算化学により COT 配位子とニッケル 4核間の配位結合について解明した。



ニッケル四角形構造



シクロオクタテトラエン
ジアニオン配位子

1) a) G. Wilkinson, P. L. Pauson, J. M. Birmingham, F. A. Cotton, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, 75, 1011. b) E. O. Fischer, R. Jira, *Z. Naturforsch.* **1953**, 8b, 217. c) I. Krossing *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, 61, e202211555.

2) 日本化学会年会第 103 春季年会 (2023)

シクロヘキサン環を骨格とする三脚型 Schiff 塩基配位子からなる新規 3d 金属錯体の合成と構造評価

(岡山大環境生命自然¹・兵庫県大院理²・岡山大基礎研³) ○妹尾 赳瑠¹・大川 真輝¹・高原 一真²・磯部 寛³・鈴木 孝義^{1,3}

Synthesis and Structural Characterization of 3d-Metal(II) Complexes Bearing a Tripodal Schiff Base Ligand Based on a Cyclohexane Ring (¹*Graduate School of Environmental, Life, Natural Science and Technology, Okayama Univ.*, ²*Graduate School of Science, University of Hyogo*, ³*RIIS, Okayama Univ.*) ○Takeru Senoo,¹ Masaki Okawa,¹ Kazuma Takahara,² Hiroshi Isobe,³ Takayoshi Suzuki^{1,3}

The title Schiff base ligand (H₃tcpz) can introduce a trigonal prismatic distortion to the hexacoordinated metal center, owing to the rigidity of the cyclohexane ring. In this study, we aim to synthesize new 3d-metal(II) complexes which form a trigonal prismatic structure and to explore their novel properties. In this presentation, a new Ni^{II} complex was synthesized using H₃tcpz in which pyrazole moieties were condensed to *cis,cis*-1,3,5-triaminocyclohexane, and the interaction of the complex cation with the counter anions in the crystal structure was compared and evaluated. Also, multinuclear complexes bearing H₃tcpz were synthesized, and their structures were investigated.

Keywords : Trigonal prismatic structure; Structural chemistry; Mononuclear complex; Multinuclear complex; Tripodal ligand

シクロヘキサン環骨格を有する三脚型 Schiff 塩基配位子は、八面体型六配位金属中心に歪みを導入し、特異な三角柱型構造を有する錯体を生成しうる。しかし、この興味深い配位構造にも関わらず、*cis,cis*-1,3,5-triaminocyclohexane に 3 つの diazole 類を縮合させた Schiff 塩基配位子を持つ金属錯体の例はほとんどない。そこで本研究では、前述の特異な構造を有する新規 3d 金属錯体の合成およびその構造に由来する性質の開拓を目的としている。本発表では、配位子 Tris(1*H*-pyrazol-3-ylmethylene)-1,3,5-cyclohexanetriamine (H₃tcpz) を持つ新規 Ni^{II} 錯体を合成し、錯カチオンの分子構造と結晶構造中での対アニオンとの相互作用を比較・評価した。また H₃tcpz を用いた多核錯体の合成を試み、その構造を評価した。

H₃tcpz と Ni^{II}X₂ (X = Br or Cl) を反応させ、[Ni^{II}(H₃tcpz)]Br₂ (**1a**) および [Ni^{II}(H₃tcpz)]Cl₂ (**1b**) を合成した。それぞれの水素結合様式が異なっているにも関わらず、ともに歪んだ八面体型構造を持ち、Bailar twist angle (**1a**: $\theta = 30.71^\circ$, **1b**: $\theta = 26.72^\circ$) の変化が小さいことから、中心金属イオンの配位構造に対するシクロヘキサン環の剛直性による効果が強いことが示唆された。一方、合成した Fe および Zn の多核錯体では、H₃tcpz が六座配位した金属中心は三角柱型構造を有していたことから、配位構造の形成には中心金属イオンの種類が重要であることが示唆された。

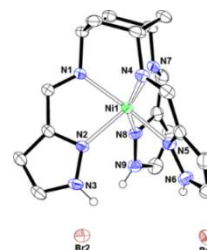


Fig. 1 The structure of [Ni^{II}(H₃tcpz)]Br₂ (**1a**).

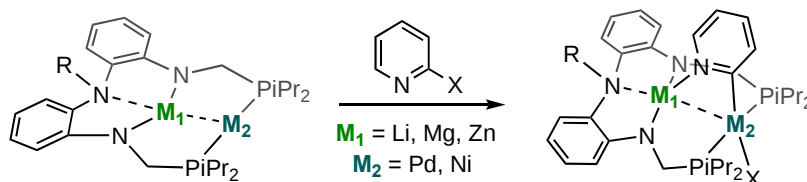
Unlocking the Activation of Pyridine-derivatives using Mg/Pd and Mg/Ni Bimetallic Complexes

(¹*Institute of Inorganic Chemistry, University of Bonn*, ²*Mulliken Center for Theoretical Chemistry, University of Bonn*) ○Joey Feld,¹ Hui Zhu,² Connie C. Lu¹

Keywords: C–H activation; Heterocycle; Nickel; Palladium; Magnesium

Lewis acid additives are often used in cross-coupling reactions involving transition metals to enhance selectivity and the rate of reaction. These have led to investigations in the reactivity of bimetallic complexes featuring a Lewis acidic element and a transition metal. Lewis acidic *p*-block elements with transition metals in close proximity have been used to induce cooperative activation of molecules such as dihydrogen,¹ pyridine² and fluoroarenes.³ The well-defined empty *p*-orbital on group 13 elements provide a directional covalent interaction with electron-rich transition metals and has enabled isolation of reactive low valent species.

We wanted to explore the *s*-block elements as Lewis acids and utilise the ionic character for more flexible interactions with the transition metal, whilst still providing an anchoring site for Lewis basic substrates, such as pyridine derivatives. We present our results on isolated activation of pyridine derivatives with Pd and Ni complexes.



1) T.-P. Lin, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 15310–15313. 2) W. C. Shih, O. V. Ozerov, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 17297–17300. 3) a) N. Hara, T. Saito, K. Semba, N. Kuriakose, H. Zheng, S. Sakaki, Y. Nakao, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 7070–7073. b) I. Fujii, K. Semba, Q.-Z. Li, S. Sakaki, Y. Nakao, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 11647–11652.

エチレンと CO₂ を用いる電気化学的高級脂肪酸合成

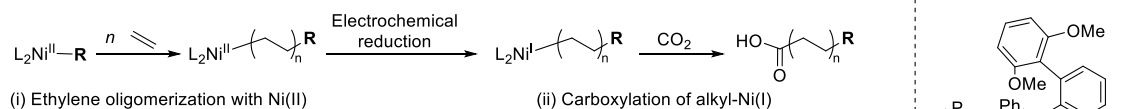
(東大院工¹・筑波大数理物質²・TREMS³) ○三宅 優也¹・正田 浩一朗^{2,3}・野崎 京子¹

Fatty acids, widely used such as lubricants, surfactants, are currently synthesized by ethylene oligomerization to higher olefins followed by hydroformylation and oxidation process in industry. In this study, we postulated a one-pot reaction consists of two key reactions mediated by Ni-catalyst, namely (i) ethylene oligomerization by Ni(II) complexes, and (ii) CO₂ insertion to alkyl-Ni(I) complexes (Scheme 1). Formation of a stable alkyl-Ni(II) complex **2** whose β-hydride elimination is exceptionally slow was confirmed by NMR (Scheme 2) and CO₂ insertion was detected for the Me/TMSCH₂-Ni(I) complexes which were formed by electrochemical reduction of their corresponding Ni(II) species **3** (Scheme 3).

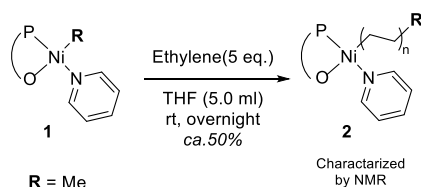
Keywords: Higher fatty acids, Electrochemistry, Carboxylation

高級脂肪酸は潤滑剤や界面活性剤として広く用いられており、工業的にはエチレンをオリゴマー化し、生じる高級オレフィンをヒドロホルミル化、酸化して合成されている。本研究はこのプロセスの省ステップ化を目的とし、同一のNi錯体を用いた2つの反応をワンポットで行うことを考えた。すなわち(i)エチレンのオリゴマー化によるアルキルNi(II)錯体の合成と、(ii)アルキルNi(II)錯体の電解還元で得られるアルキルNi(I)錯体へのCO₂挿入による脂肪酸合成である (Scheme 1)。まず、各段階の妥当性を別々の反応で確認した。嵩高い配位子をもつエチレン重合活性なNi(II)錯体 **1**¹⁾上でエチレンをオリゴマー化させ、ベータ水素脱離が極めて遅い長鎖アルキルNi(II)錯体 **2**の形成をNMRで確認した (Scheme 2)。一方アルキルNi(I)錯体へのCO₂挿入は、近年実験的、計算的に速やかに進行することが明らかになっており、炭素原子-Ni(I)間結合へのCO₂挿入が常圧で進行する例も存在する²⁾。本研究ではMe-Ni(II)錯体 **3a**とTMSCH₂-Ni(II)錯体 **3b**を合成し、それぞれについてNi(I)へと電解還元の際にCO₂と反応させ常温常圧でのカルボン酸の形成を確認した (Scheme 3)。

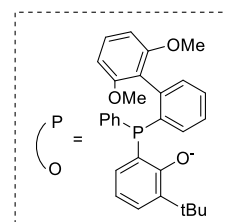
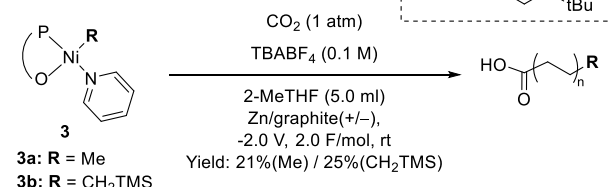
Scheme 1



Scheme 2



Scheme 3



References

- Y. Zhang, H. Mu, L. Pan, X. Wang, and Y. Li. *ACS Catal.* **2018**, *8*, 5963–5976.
- R. J. Somerville, C. Odena, M. F. Obst, N. Hazari, K. H. Hopmann, R. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 10936–10941.

Ni-MOF-74/ポリイミド混合マトリクス膜の直接合成

(甲南大学) ○河内 光雅・高嶋 洋平・赤松 謙祐・鶴岡 孝章

Direct synthesis of Ni-MOF-74/polyimide mixed matrix membrane (Faculty of Frontiers of Innovative Research in Science and Technology, Konan University) ○Kouga Kawauchi, Yohei Takashima, Kensuke Akamatsu, Takaaki Tsuruoka

Development for direct synthesis of mixed matrix membrane (MMM) including metal organic frameworks (MOFs) is essential to formation gas separation membrane. In this study, we report a direct synthesis of MOF/polymer MMM using metal ion-doped polymer substrate. XRD measurements indicated that MOF crystals/polymer composites were formed by our proposed approach. Surprisingly, SEM observation demonstrated that a small amount of MOF crystals was formed on the polymer, implying that MOF crystals were mainly formed in the polymer.

Keywords : *Metal-organic frameworks; Mixed-Matrix Membrane*

近年、地球温暖化に伴う温室効果ガスの分離・回収技術において、比較的低エネルギーでの分離・回収が可能である膜分離が注目されている。この膜分離における材料として高分子フィルム内に金属有機構造体 (MOF) を担持した混合マトリクス膜(Mixed-Matrix Membranes: MMMs)が注目されている。この MOF 担持 MMMs の性能は膜内における MOF 結晶の分布に大きく影響することが明らかとなっており、結晶の膜内分布を制御する手法の開発が望まれている。そこで本研究では、金属イオンドーピング高分子フィルム内への MOF 直接合成技術の開発を目的とし、得られた試料の結晶分布について評価した。MOF として Ni-MOF-74 を選択し、Ni イオンドーピングポリイミドフィルムを用いて作製した試料を XRD 測定した結果、Ni-MOF-74 の特徴的なピークが確認できたことから MOF 形成が可能であることが分かった。また、興味深いことにポリイミド表面には結晶がわずかしき形成していないことが明らかとなった。また、合成時の配位子濃度の増加に伴い、フィルム上に形成される MOF 密度は疎になる傾向であった。

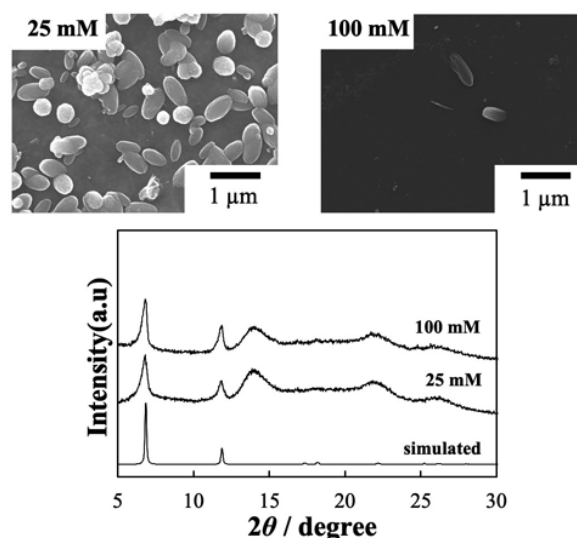


Figure. SEM images and XRD patterns of the obtained Ni-MOF-74 using the ligand solution with different concentration (25 and 100 mM).

トランス架橋 Pt-Ni-Pt 三核錯体の酢酸ロジウムを用いた常磁性集積化

(岐阜大工¹・岐阜大院自然科技²) ○松岡 愛里彩¹・吉田 伊央莉²・植村 一広¹

Paramagnetic assemblies of trans-bridged Pt-Ni-Pt trinuclear complexes incorporating rhodium acetate (¹*Faculty of Engineering, Gifu University*, ²*Graduate School of Natural Science and Technology, Gifu University*) ○Arisa Matsuoka,¹ Iori Yoshida,² Kazuhiro Uemura¹

We have previously investigated the magnetic properties of heterometallic one-dimensional chains consisting of Pt-M-Pt trinuclear complexes, where the paramagnetic first-row transition metal M is sandwiched between platinum. In this study, we have tried to extend a trans-bridged Pt-Ni-Pt trinuclear complex with two unpaired electrons using rhodium acetate, changing counter anions.

Keywords : Multinuclear complex; Hetero-metal; Paramagnetic; One-dimensional chain

我々は、第一遷移金属 (M) が白金でサンドイッチされ、Pt-M-Pt と並んだ三核錯体を酢酸ロジウムで繋げ、金属結合を介した磁気物性を検討している。¹⁾ 例えば、*cis*-[Pt₂M(piam)₄(NH₃)₄](PF₆)₂ (piam = pivalamidate) と [Rh₂(O₂CCH₃)₄] を混合すると、双方が繰り返し並んだ一次元鎖の [{Rh₂(O₂CCH₃)₄ } {Pt₂M(NH₃)₄(piam)₄ }]_n(PF₆)_{2n} が得られ、M 上に局在化した不対電子が、約 13 Å の -Pt-Rh-Rh-Pt- を介して反強磁性的相互作用し、特に M = Ni の場合、 $J = -37.9 \text{ cm}^{-1}$ と強いことがわかっている。²⁾ 一方で、トランス位で架橋された *trans*-[Pt₂M(piam)₄(NH₃)₄](ClO₄)₂ も合成できており、³⁾ 配位平面の開きが抑えられ、d² 軌道同士の重なりが増加し、より強い磁氣的相互作用が期待できる。本研究では、アニオンを変えた *trans*-[Pt₂Ni(piam)₄(NH₃)₄]X₂ の合成検討とともに、[Rh₂(O₂CCH₃)₄] との集積化をしたので報告する。

既報³⁾を参考に、*trans*-[Pt(piam)₂(NH₃)₂] を合成した。MeOH 中で Ni(ClO₄)₂ と混合し蒸発することで、オレンジ結晶の *trans*-[Pt₂Ni(piam)₄(NH₃)₄](ClO₄)₂ を得た。一方、THF 中で Ni(NO₃)₂ と混合すると、一端、黄色溶液になった後、*trans*-[Pt₂Ni(piam)₄(NH₃)₄](NO₃)₂ に相当する黄色粉末が析出した。次に、*trans*-[Pt₂Ni(piam)₄(NH₃)₄](ClO₄)₂ と [Rh₂(O₂CCH₃)₄] を 1:1 で、各溶媒 (MeOH、EtOH、Me₂CO、THF、MeCN) 中で混合し、ゆっくりと蒸発させたところ、Me₂CO から薄緑色結晶を得た。単結晶 X 線構造解析の結果、この薄緑色結晶は [{Rh₂(O₂CCH₃)₄(OH₂) } {Pt₂Ni(NH₃)₄(piam)₄ }]₂(ClO₄)₄ · 2Me₂CO の組成をもち、*trans*-[Pt₂Ni(piam)₄(NH₃)₄]²⁺ とロジウムに水が配位した [Rh₂(O₂CCH₃)₄(OH₂)] が 2:1 で構成されていた。

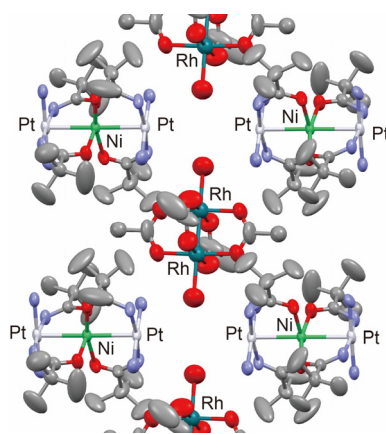


図 1. 薄緑色結晶の結晶構造.

1) K. Uemura, A. Takamori, *Coord. Chem. Rev.*, **2022**, 471, 214736.

2) K. Uemura, T. Adachi, A. Takamori, M. Yoshida, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2024**, 63, e202408415.

3) A. Takamori, K. Uemura, *Inorg. Chem.* **2022**, 61, 5762–5778.

Chemiresistive sensing behavior of coordination nanosheet with a triptycene skeleton

(¹Research Institute for Science & Technology, Tokyo University of Science, ²Graduate School of Science and Technology, Tokyo University of Science) ○Hiroaki Maeda,¹ Yuta Sudo,² Kenji Takada,¹ Naoya Fukui,¹ Hiroshi Nishihara^{1,2}

Keywords: Coordination nanosheet, Bis(diimino)metal complex, Chemiresistive sensor, Triptycene

Coordination nanosheets, which are two-dimensional metal complex polymers, are attractive materials due to their versatile designability of chemical structures and functionalities by the numerous combinations of metal ions and ligands and the simple bottom-up synthesis utilizing complexation reactions. Especially, conductive coordination nanosheets consisting of planar π -conjugated organic ligands and square-planar metal complexes have attracted the most attention due to their electrical conductivity, redox activities, and porous structures applicable to wide applications such as electric devices, electrodes in energy storage devices, electrocatalysts, and sensors [1]. However, their planar π -conjugated chemical structures induce a strong π - π interlayer interaction, resulting in the multilayer formation which conceals the metal complex nodes as active sites to appear the functionalities. Ligands with triptycene skeletons are good candidates for overcoming this issue because they can form square-planar metal complex nodes perpendicularly to the horizontal 2D planes, allowing the exposure of the axial positions to the pores in the nanosheet. Recently, we synthesized coordination nanosheets, NiHATT, composed of nickel ions and a 2,3,6,7,14,15-hexaaminotriptycene by gas-liquid interfacial reaction and electrochemical oxidation methods [2]. Thanks to the chemical structural modification, NiHATT exhibited greater performance as an electrocatalyst for hydrogen evolution reaction than a coordination nanosheet with a planar π -conjugated ligand.

In this research, we employed NiHATT as a sensing material for chemiresistive sensors to utilize the structural advantage for improving the sensing performance. Composites of NiHATT and single-walled carbon nanotubes (NiHATT/CNTs) synthesized in methanol solutions were cast on gold-interdigitated electrodes to prepare chemiresistive sensors and evaluate their response abilities. The characterization of NiHATT/CNTs by microscopic and spectroscopic techniques and their chemiresistive performance including the comparison with that of planar coordination nanosheets will be discussed in the presentation.

[1] H. Maeda, K. Takada, N. Fukui, S. Nagashima, H. Nishihara, *Coord. Chem. Rev.*, **2022**, 470, 214693. [2] H. Maeda, Y. Sudo, S. Nagashima, K. Takada, N. Fukui, H. Masunaga, S. Sasaki, H. Nishihara, *ACS Appl. Nano. Mater.*, **2024**, 7, 13775-13784.