

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 10 日現在

機関番号：34419

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26410079

研究課題名(和文)ヘテロ金属メタラマクロサイクリック・配位高分子の構築と機能

研究課題名(英文)Syntheses and functions of heterometallic metallomacrocycles and coordination polymers

研究代表者

前川 雅彦 (MAEKAWA, MASAHIKO)

近畿大学・理工学総合研究所・教授

研究者番号：70229293

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：前駆Ir(III)-ヒドリド錯体と4-(2-ピリジル)ピリミジン(pprd), 6,6'-ジメチル-4,4'-ビピリミジン(Me2bpm)および4,4'-ビキノゾリン(biqz)を反応させ、配位不飽和サイトを有する5つの錯体配位子Ir(III)-{pprd, Me2bpm, biqz}/H<sub>2</sub>/PPh<sub>3</sub> (1~5)を合成した。続いて、これらIr(III)-ヒドリド錯体配位子とAgCF<sub>3</sub>COOを反応させ、3つの新規なヘテロ金属Ag(I)-Ir(III)ヒドリド配位高分子Ir(III)-Ag(I)-{pprd, Me2bpm, biqz}/H<sub>2</sub>/PPh<sub>3</sub>/CF<sub>3</sub>COO (6~8)を構築した。

研究成果の概要(英文)：A new type of Ir(III) metalloligands containing an unsaturated nitrogen coordination site, [Ir(H)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(pprd)]BF<sub>4</sub> (1), [Ir(H)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(Me2bpm)]BF<sub>4</sub> (2), {[Ir(H)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(Me2bpm)]PF<sub>6</sub>}<sub>4</sub> (3), [Ir(H)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(biqz)]BF<sub>4</sub> (4) and [Ir(H)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(biqz)]PF<sub>6</sub> (5), have been prepared by the reactions of [Ir(H)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(Me2CO)<sub>2</sub>]X (X = BF<sub>4</sub> and PF<sub>6</sub>) with 4-(2-pyridyl)pyrimidine (pprd), 6,6'-dimethyl-4,4'-bipyrimidine (Me2bpm) and 4,4'-biquinazoline (biqz). Subsequently, three novel heterometallic Ag(I)-Ir(III) hydride coordination polymers, {[Ir(H)<sub>2</sub>(μ-pprd)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ag(-CF<sub>3</sub>COO)]BF<sub>4</sub>}<sub>n</sub> (6), {[Ir(H)<sub>2</sub>(μ-biqz)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ag<sub>2</sub>(μ-CF<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>}<sub>n</sub> (7) and {[Ir(H)<sub>2</sub>(μ-Me2bpm)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ag<sub>2</sub>(μ-CF<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub>}<sub>n</sub> (8) have been reasonably constructed by the reactions of Ir(III) metalloligands 1, 3 and 5 with AgCF<sub>3</sub>COO.

研究分野：化学

キーワード：イリジウム錯体 ヒドリド錯体 銀錯体 異種金属錯体 配位高分子 X線構造解析 NMR 多座室素配位子

## 1. 研究開始当初の背景

ここ二十年来、多様な配位数や配位形式を取ることが可能な遷移金属イオンと、その方向性をコントロールした配位原子を有する有機橋かけ配位子を組み合わせると、有機化合物では困難とされてきた多角形、多面体および箱型構造などを有する無機-有機複合体（メタラマクロサイクリック、超分子錯体、配位高分子）が合目的に自己集積化できることが見出され、その形状の優美さに加え、配位空間を利用したガス状小分子の吸脱着、有機分子やアニオンの捕捉、有機合成反応における反応場など興味ある性質を示すことから国内外において急速に発展しつつある研究分野である。このような背景のもと、例えばカリックスアレンの構造類似体であるbowl-型構造を有するメタラマクロサイクリックや三角形、四角形およびケージ型化合物は、主にcis-protectedしたPd(II)やPd(II)イオンなどの平面構造を有する金属錯体ユニットと4,4'-bipyridine誘導体などの多座窒素配位子の組み合わせることによりなされてきた。

一方、近年、我々はメタラマクロサイクリックや配位高分子の新しい合成手法としてアニオンテンプレート法による合成を提案し、例えば金属イオンとしてCu(I)イオン、配位子としてキレート部位と橋かけ部位の2つの配位サイトを有する4-(2-pyridyl)-pyrimidine (pprd)を組み合わせると、アニオンおよび合成溶媒選択的に、(a)その空孔内に $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{ClO}_4^-$ アニオンを取り込んだカリックスアレン構造を有する三核および四核Cu(I)エチレンおよびカルボニル付加体 $[\text{Cu}_4(\text{pprd})_4(\text{L})_4]^{4+}$  ( $\text{L} = \text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{CO}$ )が自己集積化できることを見出し、さらに橋かけ部位を増やした4,4'-pyrimidine (bpm)を用いると、discreteなメタラカリックスアレン構造が繋がり、(b)キラリティーを有する二次元シート状構造や(c)ラセミ構造が相互貫入した3次元Cu(I)-bpm配位高分子を自己組織化できることも見出した。このような金属イオンと異なる2つの配位サイトを有する配位子を組み合わせて金属錯体ユニットを合成し、さらにアニオンをテンプレートとしてメタラマクロサイクリックや配位高分子を自己集積化させる先導的かつ独創的な合成手法は、近年広くreviewされ、認知されつつある。

## 2. 研究の目的

ピンサー型単核Ir(I)錯体は $\text{H}_2$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{C}_2\text{H}_4$ などのガス状小分子と選択的に結合し、活性化できる数少ない金属錯体の1つである。また単核Ir(III)ヒドリド錯体はオレフィンの水素化反応などにおける錯体触媒として知られている。もし、このような多様な機能や反応性を有するIr錯体を自己集積化させることが

できれば、その協同効果により潜在的に優れた機能や反応性を発現することが期待できる。しかしながら、Irのメタラマクロサイクリックや配位高分子に関する合成・構造化学的研究例は少なく、その合成手法の体系化や特徴付けが十分なされていないのが現状である。

本研究では先の研究により培った合成手法をIr錯体の自己集積化に応用し、pprd、bpmおよびその類縁配位子を用いて、(1)新しい金属錯体ユニットとなりうる配位不飽和な結合サイトを有する単核Ir(III)ヒドリド錯体の合成を行なう、(2)さらにこの錯体ユニットを様々な金属イオン（Ag(I)やPt(II)イオンなど）を用いて繋ぎ、これまでほとんど合成がなされて来なかったヘテロ金属メタラマクロサイクリック・配位高分子の合成に挑戦し、(3)その分子構造および性質・反応性を解明することを目指す。 $\text{N}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{H}_2$ などのガス状小分子を固定化し、活性化することはエネルギーや環境問題から化学工業の原材料に至る幅広い分野における利用が期待できる。例えばヒドリドとしてIr(III)イオンに配位させた水素原子を必要に応じて水素分子として脱着させることができるなら、これまででない水素吸脱着機能を有する化合物の合成が期待できる。このような背景のもと、単核Ir(III)ヒドリド錯体を連結したヘテロ金属メタラマクロサイクリック・配位高分子の創製は意義深く、また、その研究成果は学術的にも価値あるものと期待できる。

## 3. 研究の方法

### 3.1. 新しい金属錯体ユニットとしての配位不飽和サイトを有する単核Ir(III)ヒドリド錯体の合成とその特徴付け

4-(2-pyridyl)-pyrimidine (pprd)および4,4'-bipyrimidine (bpm)の類縁配位子を用いて、新しい金属錯体ユニットとなる配位不飽和な結合サイトを有する単核Ir(III)ヒドリド錯体の合成を行なう。これまでの我々の研究から、 $[\text{Ir}(\text{H})_2(\text{PPh}_3)_2(\text{Me}_2\text{CO})_2]\text{X}$  ( $\text{X} = \text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ )と2つのキレートサイトを有する2,2'-bipyrimidine (bpym)を反応させると、配位不飽和サイトを有する単核Ir(III)-ヒドリド錯体 $[\text{Ir}(\text{H})_2(\text{PPh}_3)_2(\text{bpym})]\text{X}$ と二核単核Ir(III)-ヒドリド錯体 $[\text{Ir}_2(\text{H})_4(\text{PPh}_3)_4(\text{bpym})]\text{X}_2$ を単離・単結晶化できることを見出しており、同様の合成手法を用い、pprdならびにbpmの類縁配位子についても配位不飽和な単核Ir(III)ヒドリド錯体ユニットの構築ができること期待される。得られた化合物のX線構造を明らかにする共に、溶液内の動的挙動を1D、2D NMR法ならびに他核種NMR法などより明らかにする。また、TG-DTAを用いて錯体の熱的安定性についても調べる。

### 3.2. ヘテロ金属メタラマクロサイクリックおよび配位高分子の構築とその特徴付け

配位不飽和サイトを有する単核Ir(III)-ヒドリド錯体ユニット $[\text{Ir}(\text{H})_2(\text{PPh}_3)_2(\text{L})]\text{X}$  ( $\text{L}=\text{pprd}$ ,  $\text{bpm}$ などの多座窒素配位子)と,  $\text{Ag}(\text{I})$ イオンなどの様々な金属イオンを反応させ, ヘテロ金属メタラマクロサイクリックや配位高分子の構築を行ない, (3)その分子構造および性質・反応性を調べる。特に, 研究目的で述べたように $\text{Cu}(\text{I})$ 錯体同様, 使用するアニオン(X)を選択することにより, 員数や形状の異なるメタラマクロサイクリックや配位高分子の構築が制御できると予想される。2,2'-bipyridineや4,4'-bipyrimidine骨格は置換基の導入が容易で, いくつかの類縁化合物の合成も可能であり, また配位数や酸化数の異なる様々な金属イオンと多数の組み合わせを作ることが可能であり, 一連の化合物の合成および構造について体系化できることが期待できる。

## 4. 研究成果

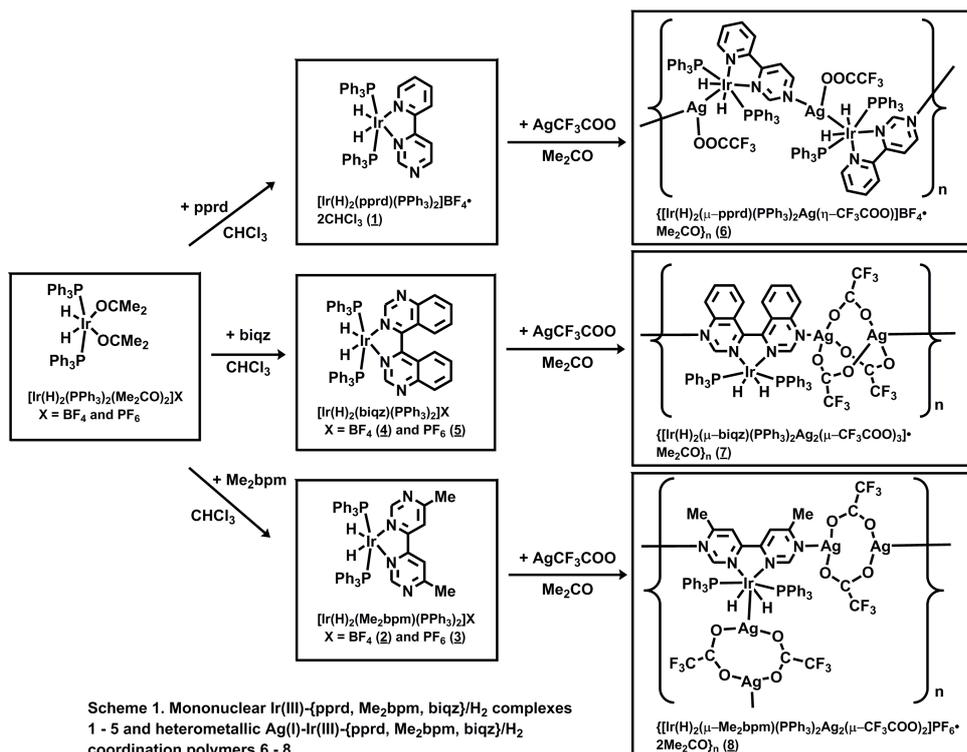
### 4.1. 配位不飽和サイトを有する単核Ir(III)- $\text{PPh}_3/\{\text{pprd}, \text{Me}_2\text{bpm}, \text{biqz}\}$ -ヒドリド錯体(錯体配位子)の合成, 構造および性質

Ar 雰囲気下  $\text{CHCl}_3$  中,  $[\text{Ir}(\text{H})_2(\text{PPh}_3)_2-$

$(\text{Me}_2\text{CO})_2]\text{BF}_4$  と  $\text{pprd}$  を反応させると  $[\text{Ir}(\text{H})_2(\text{PPh}_3)_2(\text{pprd})]\text{BF}_4 \cdot 2\text{CHCl}_3$  (1) が得られた。錯体1はIr(III)イオンに $\text{pprd}$ のキレート部位の2つのN原子, 2つの $\text{PPh}_3$ , 2つのヒドリドが配位した歪んだ正八面体構造を有する単核Ir(III)ヒドリド錯体であり, 配位した $\text{pprd}$ は1つの配位不飽和な橋かけ部位を有していることを見出した。同様に $[\text{Ir}(\text{H})_2(\text{PPh}_3)_2(\text{Me}_2\text{CO})_2]\text{X}$ と $\text{Me}_2\text{bpm}$  および  $\text{biqz}$  を反応させると $[\text{Ir}(\text{H})_2(\text{PPh}_3)_2(\text{Me}_2\text{bpm})]\text{X}$  ( $\text{X}=\text{BF}_4$  (2),  $\text{PF}_6$  (3)) および $[\text{Ir}(\text{H})_2(\text{PPh}_3)_2(\text{biqz})]\text{X}$  ( $\text{X}=\text{BF}_4$  (4),  $\text{PF}_6$  (5)) が得られた。錯体2~5はIr(III)イオンに $\text{Me}_2\text{bpm}$ あるいは $\text{biqz}$ のキレート部位の2つのN原子, 2つの $\text{PPh}_3$ , 2つのヒドリドが配位した歪んだ正八面体構造を有する単核Ir(III)ヒドリド錯体であり, 配位不飽和な2つの橋かけ部位を有していることを見出した。錯体1~5はいずれも $2170\text{cm}^{-1}$ 付近にヒドリドに特徴的な赤外吸収帯を与え, また $-20\text{ppm}$ に2種のヒドリドに特徴的な $^1\text{H}$  NMRシグナルと, 環電流効果により遊離の配位子に比べ高磁場側シフトした $^1\text{H}$  NMRシグナルを与えた。またTG-DTA測定より, これらの錯体1~5は $200^\circ\text{C}$ 付近まで熱的に安定であることを見出した。

### 4.2. Ir(III)ヒドリド-Ag(I)混合金属配位高分子の合成, 構造および性質

Ar雰囲気下アセトン中, 配位不飽和な結



合サイトを有する錯体**1**, **3**, **5**とCF<sub>3</sub>COOAgを反応させると {[Ir(H)<sub>2</sub>(μ-pprd)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ag(η-CF<sub>3</sub>COO)]BF<sub>4</sub>•Me<sub>2</sub>CO}<sub>n</sub> (**6**), {[Ir(H)<sub>2</sub>(μ-biqz)-(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ag<sub>2</sub>(μCF<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>]•Me<sub>2</sub>CO}<sub>n</sub> (**7**) および {[Ir(H)<sub>2</sub>(μ-Me<sub>2</sub>bpm)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ag<sub>2</sub>(μ-CF<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>-PF<sub>6</sub>•2Me<sub>2</sub>CO}<sub>n</sub> (**8**)が得られた。錯体**6**は錯体**1**の配位不飽和なpprdの橋かけ部位にAg原子が配位し、隣のIr(III)-PPh<sub>3</sub>/pprd-ヒドリド錯体ユニットとIr(III)-Ag(I)結合することにより一次元ジグザク鎖構造を有するIr(III)ヒドリド-Ag(I)混合金属配位高分子であることを見出した。一方、錯体**7**は錯体**3**の配位不飽和なbiqzの2つの橋かけ部位にパドルホイール型構造を有する[Ag<sub>2</sub>(CF<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>]ユニットが連結することにより一次元ジグザク鎖構造を有するIr(III)ヒドリド-Ag(I)混合金属配位高分子であることを見出した。さらに、錯体**8**は[Ag<sub>2</sub>(CF<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>ユニットがMe<sub>2</sub>bpmの2つN原子により架橋され、長方形のキャビティーを形成し、これらがさらに連結することにより二次元シート状構造を有するIr(III)ヒドリド-Ag(I)混合金属配位高分子であることを見出した。錯体**1**~**5**と同様、錯体**6**~**8**の性質をIR, <sup>1</sup>H NMR, TG-DTA法より特徴付けた。以上の結果より、新しい錯体配位子としてIr(III)-{pprd, Me<sub>2</sub>bpm, biqz}錯体**1**~**5**を用いて、異なる配位様式を有する混合金属Ag(I)-Ir(III)配位高分子**6**~**8**を合目的的に構築できることを実証し、これらの研究成果を学術雑誌に公表した(雑誌論文(2)を参照)。

#### 4.3. その他の関連研究

本研究で用いたpprd, Me<sub>2</sub>bpm, biqz関連配位子として、いくつかの多座窒素配位子とCu(I)イオンとの実験も行ない、それらの構造および性質を特徴付けし、研究成果を学術雑誌として公表した(雑誌論文(1), (3)を参照)。

#### 5. 主な発表論文等

##### 【雑誌論文】(計 3件)

- (1) Structurally diverse polynuclear copper(I) complexes bridged by pyrimidine-, pyrazine- and triazine-based ligands with several 2-pyridyl groups, M. Maekawa, K. Sugimoto, T. Okubo, T. Kuroda-Sowa and M. Munakata, *ChemistrySelect*, 2016, 1 (13), 3812-3822.
- (2) Heterometallic Ag(I)-Ir(III) hydride coordination polymers bridged by Ir(III) metalloligands, M. Maekawa, Y. Kubo, K. Sugimoto, T. Okubo, T. Kuroda-Sowa and M. Munakata, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2016, (1), 78-91.
- (3) Dinuclear and polymeric copper(I) ethylene adducts bridged by bis-pyridyl derivatives of 1,2,4-triazole and 1,2,4,5-tetrazine, M. Maekawa, K. Sugimoto, T. Okubo, T. Kuroda-Sowa and M. Munakata, *Inorg. Chim. Acta*, 2015, **426**, 64-70.

##### 【学会発表】(計 5件)

- (1) Syntheses and structures of novel polynuclear Cu(I) complexes with the related terpyridine ligands, M. Yabuta, M. Maekawa, T. Okubo, T. Kuroda-Sowa, 日本化学会第97春季年会(2017), 2017年3月16-19日, 慶應義塾大学日吉キャンパス, 2PA-007.
- (2) Syntheses, structures and properties of heterometallic coordination polymers bridged by Ir(III) hydride metalloligands, S. Oda, M. Maekawa, T. Okubo, T. Kuroda-Sowa, 日本化学会第97春季年会(2017), 2017年3月16-19日, 慶應義塾大学日吉キャンパス, 2PA-028.
- (3) Diverse copper(I) ethylene complexes with related 3,6-bis(2-pyridyl)-1,2,4,5-tetrazine ligands, M. Maekawa, T. Okubo, T. Kuroda-Sowa, M. Munakata, The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2015), Honolulu, USA, 2015年12月15-20日, INOR-686.
- (4) Structural controls of Cu(I)-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> coordination polymers with 4,4'-bipyrimidine directed by anions and solvents, M. Maekawa, K. Sugimoto, T. Okubo, T. Kuroda-Sowa, M. Munakata, S. Kitagawa, 4th International Conference on Metal-Organic Frameworks and Open Framework Compounds (MOF 2014), Kobe, Japan, 2015年9月28-10月1日, P1-086.
- (5) Structurally diverse copper(I) ethylene adducts with related 3,6-bis(2-pyridyl)-1,2,4,5-tetrazine ligands, M. Maekawa, K. Sugimoto, T. Okubo, T. Kuroda-Sowa, M. Munakata, S. Kitagawa, The 41th International Conference on Coordination Chemistry (ICCC 41), Singapore, 2014年7月21-25日, P-119 (186).

##### 【その他】

- (1) 近畿大学学術情報リポジトリ:  
<http://kurepo.clib.kindai.ac.jp/modules/news/>
- (2) Researchmap:  
<http://researchmap.jp/read0159536/>

#### 6. 研究組織

- (1) 研究代表者:  
前川 雅彦 (MAEKAWA, Masahiko)  
近畿大学・理工学総合研究所・教授  
研究者番号: 70229293
- (2) 研究分担者:  
なし
- (3) 連携研究者:  
なし

以上