

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 11 日現在

機関番号：34419

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23550085

研究課題名(和文) 高度に自己組織化されたメタラマクロサイクリックの精密合成と機能

研究課題名(英文) Efficient syntheses and functions of highly self-assembled metallamacrocycles

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) 4,000,000円、(間接経費) 1,200,000円

研究成果の概要(和文)：対アニオンの異なる前駆Cu(I)錯体と、4,4'-ピピリミジン関連配位子を用いて、11種の新規なCu(I)-{配位高分子・メタラマクロサイクリック}-{エチレン、カルボニル}付加体を合成し、その生成過程における対アニオンならびに合成溶媒の役割を系統的に明らかにした。これら新規化合物は、いずれも数少ないアニオンレセプターとなりうることが期待される。また、自己組織化されたCu(I)-{エチレン、カルボニル}付加体を単離・単結晶化できたことは、化学吸着サイトの構築や触媒作用の発現などへの展開も期待できる。

研究成果の概要(英文)：The C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> and CO adducts of novel Cu(I) coordination polymers and metallamacrocycles were self-assembled by the combinations of precursor Cu(I) complexes with different counter anions and the related 4,4'-bipyrimidine ligands. The roles of counter anions and reaction solvents were systematically proved in the formation processes. These new compounds are expected to become as a potential anion receptor. In addition, polymeric Cu(I)-{C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, CO} adducts should be contributed to study the chemical adsorption and the catalytic reaction sites.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・無機化学

キーワード：Cu(I)錯体 エチレン付加体 配位高分子 メタラマクロサイクリック アニオンレセプター 自己組織化 分子認識 アニオンテンプレート

## 1. 研究開始当初の背景

クラウンエーテル、クリプタンド、カリックスアレンなどに代表される有機大環状化合物は、陽イオンや有機分子などのゲスト分子の取り込みなど興味深い性質を示すことから、これまで数多くの研究がなされてきた。

一方、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(官能基)を有する有機橋かけ配位子を合目的に組み合わせることより構築される無機-有機複合体(配位高分子)は、これまで有機化合物では困難とされてきた多様な多次元構造の創出が可能であり、さらにその骨格構造や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、電気伝導性や磁性など興味ある性質を示すことから、国内外で急速に発展しつつある研究分野である。

中でも有機大環状化合物に対比した無機-有機複合体の大環状化合物(メタラマクロサイクリック)の合目的なデザインは、現代超分子化学におけるもっとも魅力的な研究分野の1つであり、特にカリックスアレンやcyclotriveratrylene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の合成や機能に注目が集まっている。これまでこのような化合物の合成は、主に*cis*-protectedしたPt(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ピリジンやピリミジン誘導体などの含窒素配位子の組み合わせが用いられ、三角形、四角形、カプセル構造を有するメタラマクロサイクリック化合物が合成されている。このような化合物は数少ないアニオンレセプターとなりうることを期待されることから、より高度に組織化された新しいメタラマクロサイクリックの精密合成法の開拓が望まれている。

## 2. 研究の目的

私たちはこれまでメタラマクロサイクリックの新しい合成法の探究に挑戦し、金属イオンとしてCu(I)およびAg(I)イオンと、配位子として4-(2-ピリジル)ピリミジン(pprd)を組み合わせることにより、アニオンおよび合成溶媒選択的に反応が進行し、例えば[Cu(MeCN)<sub>4</sub>]PF<sub>6</sub>とpprdをC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>およびCO中において反応させると、その空孔内にPF<sub>6</sub><sup>-</sup>アニオンを捕捉したカリックス[4]アレン型の四核Cu(I)エチレンおよびカルボニル付加体[Cu<sub>4</sub>(pprd)<sub>4</sub>(L)<sub>4</sub>]<sup>4+</sup> (L=C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, CO)が自己組織化できることを見出した。これらの結果は、こ

れまで主に*cis*-protectedしたPt(II)やPd(II)イオンと含窒素配位子の組み合わせに限られていたBowl-型錯体の合成法に対し、アニオンテンプレート法による新規なメタラマクロサイクリックの精密合成法として、その先導的かつ独創性はイギリス化学会の学術雑誌 (M. Maekawa, *et al.*, *Chem. Commun.* 2006, 2161; *Chem. Commun.* 2007, 5179; *Dalton Trans.* 2009, 415)において認められている。

本研究では、新しい合成アプローチとして端緒に付いたばかりである上記合成法を発展させ、高度に自己組織化された多次元構造を有するメタラマクロサイクリックの精密合成法を確立すると共に、結果生じた配位空間を利用した機能探究を行なう。具体的には、(1)pprdの関連配位子として、4,4'-ビピリミジン(bpm)関連配位子をいくつか合成し、Cu(I)イオンなどと反応させ、様々な員数や形状の異なるメタラマクロサイクリックの構築を行ない、(2)結果生じた配位空間を用い、アニオンや有機分子を取り込み、有機合成反応の反応場などの機能発現を目指す。

## 3. 研究の方法

### (1)bpm関連配位子の合成

bpmならびに関連配位子としてMe基を6,6'-位に導入した6,6'-ジメチル-4,4'-ビピリミジン(Me<sub>2</sub>bpm)ならびにベンゼン環を導入した4,4'-ビキナゾリン(biqz)を文献の方法を改良し合成した。これら3種のbpm関連配位子はpprd配位子に比べて、橋かけ可能な結合サイトが1つ増えることにより、メタラマクロサイクリックが連結され、2次元あるいは3次元に拡張したメタラマクロサイクリックの自己組織化が期待される。さらに置換基を導入することにより電子的・立体的な置換基効果が期待できる。

### (2)Cu(I)-{bpm, Me<sub>2</sub>bpm, biqz}/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>錯体の合成・単結晶化とキャラクタリゼーション

種々の対アニオンを有する前駆Cu(I)錯体と、合成したbpm, Me<sub>2</sub>bpmおよびbiqzをC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>およびCO下において反応させ、単結晶化を行なった。得られた結晶については単結晶X線構造を明らかにすると共に、TG-DTAなどを用いてその熱的安定性を明らかにした。

## 4. 研究成果

### (1)Cu(I)-bpm/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>錯体

C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>下, MeOH中, [Cu(MeCN)<sub>4</sub>]BF<sub>4</sub>とbpmを反応させると, メタラカリックス[3]構造が二次元シート状に繋がれた初めてのCu(I)-bpm/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 配位高分子 {[Cu<sub>4</sub>(bpm)<sub>3</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(MeOH)](BF<sub>4</sub>)<sub>4</sub>•2H<sub>2</sub>O•3MeOH} (1)が生成し, 空孔内にBF<sub>4</sub><sup>-</sup>が捕捉されていることを明らかにした。同様にBF<sub>4</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>およびPF<sub>6</sub><sup>-</sup>を対アニオンとする前駆Cu(I)錯体を用いてbpmをMe<sub>2</sub>CO中において反応させると, 錯体1とは異なり, 空孔内にBF<sub>4</sub><sup>-</sup>あるいはClO<sub>4</sub><sup>-</sup>が捕捉された一次元ラダー構造を有するCu(I)-bpm/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 配位高分子 {[Cu<sub>3</sub>(bpm)<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>}<sub>n</sub> (2) および {[Cu<sub>3</sub>(bpm)<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>3</sub>}<sub>n</sub> (3)が自己組織化することを見出した。さらにAr下, MeOH中において[Cu(MeCN)<sub>4</sub>]BF<sub>4</sub>とbpmを反応させた後, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>を通気すると錯体1とは異なり, 2つのメタラカリックス[3]構造がお互い入り組みあった3次元骨格を形成し, 空孔内にSiF<sub>6</sub><sup>2-</sup>が捕捉されたCu(I)-bpm配位高分子 {[Cu<sub>3</sub>(bpm)<sub>3</sub>](SiF<sub>6</sub>)<sub>1.5</sub>}<sub>n</sub> (4)が生成することを明らかにした(Scheme 1を参照)。

以上, Cu(I)-bpm/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>配位高分子の自己組織化において, 対アニオンがアニオンプレートとして大きく機能していることを実例で示した。これらの研究成果は, 雑誌論文として発表した。

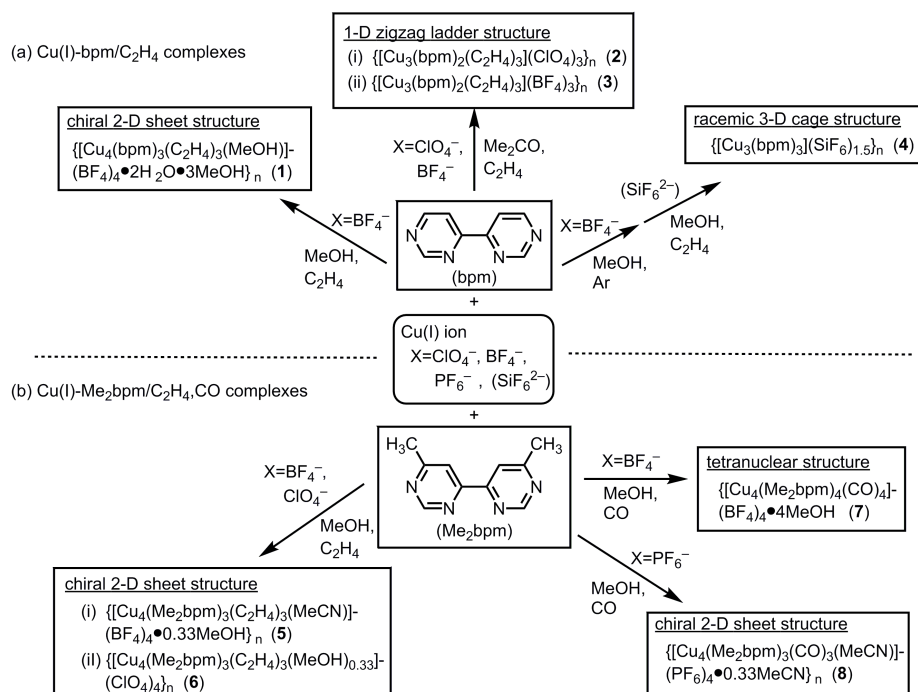
## (2)Cu(I)-Me<sub>2</sub>bpm/{C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, CO}錯体

bpmの6,6'-位にMe基を導入したMe<sub>2</sub>bpmを

合成し, 錯体1と同様, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>下, MeOH中, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>およびClO<sub>4</sub><sup>-</sup>を対アニオンとする前駆Cu(I)錯体とMe<sub>2</sub>bpmを反応させると, それぞれCu(I)-Me<sub>2</sub>bpm/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>配位高分子 {[Cu<sub>4</sub>(Me<sub>2</sub>bpm)<sub>3</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(MeCN)](BF<sub>4</sub>)<sub>4</sub>•0.33MeOH} (5) および {[Cu<sub>4</sub>(Me<sub>2</sub>bpm)<sub>3</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(MeOH)]<sub>0.33</sub>}(ClO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>}<sub>n</sub> (6)が自己組織化した。錯体5および6は錯体1と同様, メタラカリックス[3]構造が繋がれた二次元シート構造を有し, 錯体5は空孔内にBF<sub>4</sub><sup>-</sup>とMeOHを, 錯体6はClO<sub>4</sub><sup>-</sup>を捕捉している(Scheme 1を参照)。

さらにCO下において, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>およびClO<sub>4</sub><sup>-</sup>を対アニオンとする前駆Cu(I)錯体とMe<sub>2</sub>bpmを同様に反応させると, 四核Cu(I)-Me<sub>2</sub>bpm/CO錯体[Cu<sub>4</sub>(Me<sub>2</sub>bpm)<sub>4</sub>(CO)<sub>4</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>4</sub>•4MeOH (7)および二次元シート構造を有するCu(I)-Me<sub>2</sub>bpm/CO配位高分子 {[Cu<sub>4</sub>(Me<sub>2</sub>bpm)<sub>3</sub>(CO)<sub>3</sub>(MeCN)](PF<sub>6</sub>)<sub>4</sub>•0.33MeCN} (8)が得られた。錯体8は錯体5および6と同様, メタラカリックス[3]構造が繋がれた二次元シート構造を有し, その空孔内にBF<sub>4</sub><sup>-</sup>とMeCNを, 一方, 錯体7は4つのBF<sub>4</sub><sup>-</sup>のうちの2つのBF<sub>4</sub><sup>-</sup>が[Cu<sub>4</sub>(Me<sub>2</sub>bpm)<sub>4</sub>]骨格の上下に取り込まれていることが明らかとなった(Scheme 1を参照)。

以上, Cu(I)-Me<sub>2</sub>bpm/{C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, CO}錯体5-8は, 先のCu(I)-bpm/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>錯体1-4同様, 数少ない優れたアニオンレセプターとなりうることを実例で示した。これらの研究成果は, 雑誌論文として発表した。



Scheme 1. Cu(I)-bpm/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> and Cu(I)-Me<sub>2</sub>bpm/{C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, CO} complexes

### (3) Cu(I)-biqzおよびCu(I)-biqz/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>錯体

bpmやMe<sub>2</sub>bpmに加えて、新たに関連配位子として4,4'-ビキノザリン(biqz)を合成し、同様の実験を行なった。C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>下、MeOH中、[Cu(MeCN)<sub>4</sub>]X (X=BF<sub>4</sub> or PF<sub>6</sub>)とbiqzを反応させると、Cu(I)-biqz配位高分子 {[Cu<sub>4</sub>(biqz)<sub>2</sub>(MeCN)<sub>4</sub>(MeOH)<sub>4</sub>(BF<sub>4</sub>)<sub>4</sub>]<sub>n</sub> (9)および {[Cu<sub>4</sub>(biqz)<sub>2</sub>(MeCN)<sub>8</sub>(PF<sub>6</sub>)<sub>4</sub>]<sub>n</sub> (10)が得られた。錯体9および10はいずれも、2つのCu(I)イオンが2つのbiqzに橋かけされ、14員環Cu<sub>4</sub>C<sub>6</sub>N<sub>4</sub>骨格を形成し、さらにこのCu<sub>4</sub>C<sub>6</sub>N<sub>4</sub>骨格が別のbiqzにより連結されることより、一次元二重鎖構造を形成していることを明らかにした。

一方、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>下、Me<sub>2</sub>CO中、[Cu(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>n</sub>]ClO<sub>4</sub>とbiqzを反応させると、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>が付加したCu(I)-biqz/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>配位高分子 {[Cu<sub>2</sub>(biqz)(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>•Me<sub>2</sub>CO]<sub>n</sub> (11)が得られた。錯体11は、錯体9および10とは異なり、Cu(I)イオンにはbiqzの2個のN原子と1分子のC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>が配位し、さらにこのCu(I)イオンが別のbiqzにより橋かけされることより、一次元ジグザグ鎖構造を形成していることが明らかとなった。

以上、このように対アニオンの異なる前駆Cu(I)錯体を用いることにより、アニオンおよび合成溶媒選択的にCu(I)-biqz配位高分子の構造制御が可能であることを実例で示した。これらの研究成果は、雑誌論文として発表した。

### (4) その他の関連研究

bpmやMe<sub>2</sub>bpm関連配位子として、2,2'-ピピリミジン(bpym)および3,6-ビス2-(ピリジル)-1,2,4,5-テトラジン(bptz)についても実験を行ない、Ir(III)-bpym/H<sub>2</sub>錯体およびCu(I)-bptz/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>錯体を合成し、それらの分子構造および性質を特徴付けた。これらの研究成果は、研究成果の雑誌論文{ , , }として発表した。

## 5. 主な発表論文等

### 〔雑誌論文〕(計 6件)

The first copper(I) coordination polymers self-assembled by 4,4'-biquinazoline, M. Maekawa, A. Minamino, K. Sugimoto, T. Okubo, T. Kuroda-Sowa and M. Munakata, *Inorg. Chim. Acta.*, 2014, 414, 257-263.

Preparations and structural diversity of copper(I) ethylene adducts with related 3,6-bis(2-pyridyl)-1,2,4,5-tetrazine ligands, M. Maekawa, T. Miyazaki, K. Sugimoto, T. Okubo, T. Kuroda-Sowa, M. Munakata and S. Kitagawa, *Inorg. Chim. Acta.*, 2014, 410, 46-53.

Structural diversity among copper(I) ethylene adducts of 3,6-bis(2-pyridyl)-1,2,4,5-tetrazine, M. Maekawa, T. Miyazaki, K. Sugimoto, T. Okubo, T. Kuroda-Sowa, M. Munakata and S. Kitagawa,

*Dalton Trans.*, 2013, 42, 4258-4266.

Structural controls of 2-D sheet copper(I) ethylene and carbonyl coordination polymers directed by anions and solvents, M. Maekawa, T. Tominaga, K. Sugimoto, T. Okubo, T. Kuroda-Sowa, M. Munakata and S. Kitagawa, *CrystEngComm*, 2012, 14, 5955-5962.

Syntheses, crystal structures, spectroscopic characterization and unusual thermal robustness of mono- and dinuclear Iridium(III) hydride complexes of 2,2'-bipyrimidine, M. Maekawa, Y. Kubo, K. Sugimoto, T. Minematsu, T. Okubo, T. Kuroda-Sowa and M. Munakata, *Polyhedron*, 2012, 40, 145-152.

Framework dimensionality of copper(I) coordination polymers of 4,4'-bipyrimidine controlled by anions and solvents, M. Maekawa, T. Tominaga, K. Sugimoto, T. Okubo, T. Kuroda-Sowa, M. Munakata and S. Kitagawa, *CrystEngComm*, 2012, 14, 1345-1353.

### 〔学会発表〕(計 12件)

新規なヘテロ金属Ag(I)-Ir(III)ヒドリド配位高分子の合成および構造, (近畿大理工総研・近畿大理工)前川雅彦・久保有希実・大久保貴志・黒田孝義・宗像 恵, 第63回錯体化学討論会, 2013年11月2-4日, 那覇(琉球大学千原キャンパス), 2PA-102.

First Cu(I) coordination polymers of 4,4'-biquinazoline and the C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> adduct, A. Minamino, M. Maekawa, T. Okubo, T. Kuroda-Sowa, M. Munakata, The 40th International Conference on Coordination Chemistry (ICCC40), Sept. 9-13, 2012, Valencia, Spain, A3-P-128.

Structural controls of Cu(I) C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> coordination polymers of 4,4'-bipyrimidine, M. Maekawa, K. Sugimoto, T. Okubo, T. Kuroda-Sowa, M. Munakata, S. Kitagawa, The 40th International Conference on Coordination Chemistry (ICCC40), Sept. 9-13, 2012, Valencia, Spain, A3-P-125.

Novel mono- and dinuclear Iridium(III) hydride complexes of 2,2'-bipyrimidine, Y. Kubo, M. Maekawa, T. Okubo, T. Kuroda-Sowa, M. Munakata, The 40th International Conference on Coordination Chemistry (ICCC40), Sept. 9-13, 2012, Valencia, Spain, A3-P-122.

Ir(III)ヒドリド錯体を連結した新規な一次元Ir(III)-Ag(I)配位高分子の合成および構造, (近畿大理工総研・近畿大理工)久保有希実・前川雅彦・大久保貴志・黒田孝義・宗像 恵, 第62回錯体化学討論会, 2012年9月21-23日, 富山(富山大学五福キャンパス), 2PA-006.

多座窒素配位子を有する新規なCu(I)-エチレン錯体の合成, 構造および性質, (近畿大理工総研・近畿大理工)南野 愛・前川雅彦・大久保貴志・黒田孝義・宗像 恵, 第62回錯体化学討論会, 2012年9月21-23日, 富山(富山大学五福キャンパス), 2PA-001.

多座窒素配位子を有する新規なIr(III)ヒド

リド錯体の合成，構造および性質，(近畿大理工総研・近畿大理工)久保有希実・前川雅彦・大久保貴志・黒田孝義・宗像 恵，日本化学会第92春季年会，2012年3月25-28日，横浜(慶應大学日吉キャンパス)，1PB-085.

多座窒素配位子を用いた新規なCu(I)-エチレン錯体の合成，構造および性質，(近畿大理工総研・近畿大理工)南野 愛・前川雅彦・大久保貴志・黒田孝義・宗像 恵，日本化学会第92春季年会，2012年3月25-28日，横浜(慶應大学日吉キャンパス)，1PB-076.

3,6-ビス(2-ピリジル)-1,2,4,5-テトラジンを配位子とする様々なCu(I)-エチレン錯体の合成および構造，(近畿大理工総研・近畿大理工)前川雅彦・宮崎武志・大久保貴志・黒田孝義・宗像 恵，日本化学会第92春季年会，2012年3月25-28日，横浜(慶應大学日吉キャンパス)，1G2-37.

ピピリミジン系多座窒素配位子を有する新規なイリジウム(III)ヒドリド錯体の合成と構造化学的特徴付け，(近畿大理工総研・近畿大理工)久保有希実・前川雅彦・大久保貴志・宗像 恵・黒田孝義，第61回錯体化学討論会，2011年9月17-19日，岡山(岡山理科大学)，2PA-88.

アニオンおよび溶媒に導かれた4,4'-ピピリミジン類を配位子とする新規なCu(I)配位高分子の自己組織化，(近畿大理工総研・近畿大理工)南野 愛・前川雅彦・大久保貴志・宗像 恵・黒田孝義，第61回錯体化学討論会，2011年9月17-19日，岡山(岡山理科大学)，1PA-91.

アニオンラジカルを配位子とする初めてのCu(I)-エチレン錯体の合成，構造およびキャタクタリゼーション，(近畿大理工総研・近畿大理工)宮崎武志・前川雅彦・大久保貴志・宗像 恵・黒田孝義，第61回錯体化学討論会，2011年9月17-19日，岡山(岡山理科大学)，1PA-09.

[ その他 ]

近畿大学学術情報リポジトリ:

<http://kurepo.clib.kindai.ac.jp/modules/news/>

Reaserchmap:

<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

( )

研究者番号：

### (3)連携研究者

( )  
研究者番号：

以上