

機関番号：34419  
 研究種目：基盤研究(C)  
 研究期間：2008～2010  
 課題番号：20550069  
 研究課題名（和文）：アニオン捕捉能を有する新規なメタラマクロサイクリック化合物の自己集積化  
 研究課題名（英文）：Self-assembly of novel metallamacrocycles as a functional anion receptors  
 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

**研究成果の概要（和文）**：対アニオンの異なる種々のCu(I)親錯体と3種の4,4'-ビピリミジン類縁配位子を合目的に組み合わせることにより，13種の新規な配位高分子・メタラマクロサイクリックエチレン付加体が自己集積化できることを見出し，特にその生成過程における対アニオンならびに合成溶媒選択性の役割を系統的に解明にした。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のみならず，熱的に安定な多核Cu(I)-エチレン付加体を単離・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応用が期待される。

**研究成果の概要（英文）**：The C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> adducts of novel 13 Cu(I) coordination polymers and metallamacrocycles were self-assembled by the combinations of parent Cu(I) complexes with different counter anions and three 4,4'-bipyrimidine derivatives. 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, thermally stable polynuclear Cu(I) ethylene adducts are useful to construct the chemical adsorption and the catalytic reaction sites.

#### 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2009年度	900,000	270,000	1,170,000
2010年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	3,700,000	1,100,000	4,810,000

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，自己集積化，分子認識

#### 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，有機反応における特異な反応場など興味深い性質を示すことから，モレキュラーバスケット，モレキュラーカプセル，

コンテナ分子などとも呼ばれ、これまで盛んに研究がなされている。

一方、1990年ごろより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により、有機化合物では困難とされてきたpolygonal, polyhedralおよびbox-型構造などの多様な骨格構造を有する無機-有機複合体や配位高分子が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、ガス吸着機能、イオンの選択的取り込み、電気伝導性、磁性などいくつかの興味ある機能・物性を示すことからCrystal Engineeringとして発展し続けている。

中でもホスト-ゲスト化学に関連して、有機大環状化合物に対比した無機大環状化合物の合理的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cyclotrimeratryleneの構造類似体であるBowl-型構造を有する無機大環状化合物（メタラマクロサイクリック）にかなりの注目が集まっている。これまでこのような化合物の合成戦略として、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。メタラマクロサイクリック化合物は、有機のカリックスアレンなどにおける有機包接複合体や金属イオン(陽イオン)に対する効果的なホスト分子と対比して、極めて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、より先進的なメタラマクロサイクリック化合物の合成手法の開発、その構造・機能研究が望まれている。ごく最近、メタラマクロサイクリックや籠状化合物を構築するための新しいアプローチとして、アニオンテンプレート法を用いた例が提案されつつある。しかしながら、良く研究がなされたカチオンや中性の分子によるテンプレート法に比べ、アニオンを用いた自己集積化の研究例は極めて少なく、これらの研究は端緒についたばかりである。

## 2. 研究の目的

4-(2-pyridyl)pyrimidine (pprd)は、約90°にキレート配位部位と橋かけ配位部位を有する興味深い配位子であり、遷移金属イオンと組み合わせることにより、正方形や長方形のメ

タラマクロサイクリック化合物や無限鎖構造を有する配位高分子を自己集積化できることが期待できる。

私たちは最近このpprd配位子を用いてこれまで合成例の無いCu(I)およびAg(I)イオンについて、新規なアニオンレセプターを指向したメタラマクロサイクリック錯体の合成を試み、例えばCu(I)親錯体[Cu(CH<sub>3</sub>CN)<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>アニオンを選択的に捕捉したカリックス[4]アレン型の四核Cu(I)-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, CO付加体を自己集積化することに成功した(M. Maekawa et al., *Chem. Commun.*, 2007, 5179.)。さらにSiF<sub>6</sub><sup>2-</sup>イオンの共存下、Ag(I)イオンとpprdを反応させると、[Ag<sub>4</sub>(pprd)<sub>4</sub>]<sup>4+</sup>メタラサイクリック間にXF<sub>6</sub><sup>2-</sup>を捕捉した二量体錯体 {[Ag<sub>4</sub>(pprd)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>(SiF<sub>6</sub>)}(BF<sub>4</sub>)<sub>6</sub>が自己集積化され、この構造は溶液内でも保持されていることを<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H COSY法や<sup>19</sup>F NMR法より明らかにした(M. Maekawa, et al., *Chem. Commun.*, 2006, 2161.)。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、新規なアニオンレセプターの開発への手がかりとなりうる極めて先導的な研究であり、その独創性と有用性が上記イギリス化学会の速報誌において認められている。

本研究では、さらにこれらの研究を進展させる目的で、(1)pprdの類縁配位子として、3種の4,4'-bipyrimidine (bpm)類縁配位子を合成し、種々の付アニオンを有するCu(I)イオンとbpm類縁配位子を反応させることにより、配位子の形状とアニオン捕捉能（アニオンの役割）との関係を系統的に明らかにする。さらに(2)discreteなCu(I)メタラカリックスアレン構造を2次元・3次的に自己集積化させ、高次に組織化されたアニオンレセプターの構築を目指す。

## 3. 研究の方法

### (1) bpm類縁配位子の合成

Fig. 1に示すように、4,4'-bipyrimidine (bpm)ならびに類縁配位子としてMe基およびPh基を6,6'-位に導入した6,6'-dimethyl-4,4'-bipyrimidine (Me<sub>2</sub>bpm)および6,6'-diphenyl-4,4'-bipyrimidine (Ph<sub>2</sub>bpm)を文献の方法を改良し合成した。これら3種のbpm類縁配位子は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集積化が期待される。さらに生成過程におけるMe基およびPh基を6,6'-位に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。

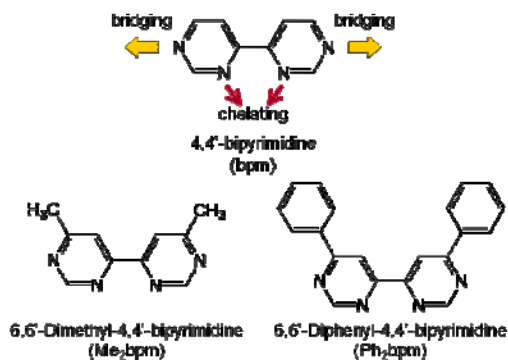


Fig. 1 4,4'-ビピリミジンとその誘導体化合物

## (2) Cu(I)-bpm, Me<sub>2</sub>bpm, Ph<sub>2</sub>bpm/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

Cu(I)親錯体として種々の対アニオンを有するCu(I)-CH<sub>3</sub>CN錯体と、合成したbpm, Me<sub>2</sub>bpmおよびPh<sub>2</sub>bpmをC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>下において反応させ、単結晶化を試みた。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錯体

C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>下、MeOH中、[Cu(CH<sub>3</sub>CN)<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られた初めてのメタラマクロサイクリック-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>付加体 {[Cu<sub>4</sub>(bpm)<sub>3</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>OH)](BF<sub>4</sub>)<sub>4</sub>•2H<sub>2</sub>O•3CH<sub>3</sub>OH} (1)が生成し、空孔内にBF<sub>4</sub><sup>-</sup>が捕捉され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>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>およびPF<sub>6</sub><sup>-</sup>を対アニオンとする出発Cu(I)錯体と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<sub>3</sub>(bpm)<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>](BF<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>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>}<sub>n</sub> (3), 一次元ジグザグ構造を有する {[Cu<sub>2</sub>(bpm)(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>n</sub> (4), H<sub>2</sub>OとPF<sub>6</sub><sup>-</sup>が捕捉された三次元カラム構造を有する {[Cu<sub>6</sub>(bpm)<sub>6</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>6</sub>•2H<sub>2</sub>O} (5)が自己集積化することを明らかにした。さらにAr下、MeOH中において[Cu(CH<sub>3</sub>CN)<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]構造が互いに入り組みあった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<sub>2</sub>(bpm)<sub>2</sub>]SiF<sub>6</sub>}<sub>n</sub> (6)

が生成することを明らかにした。以上、6種のCu(I)-bpm錯体の自己集積化において、対アニオンがアニオンテンプレートとして大きく機能していることを実証した(Fig. 2)。

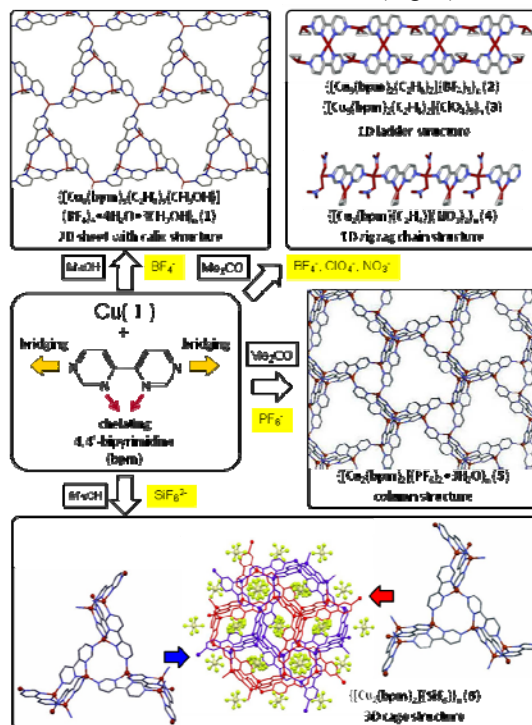


Fig. 2 本研究で合成したCu(I)-bpm錯体

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

Fig. 3に従い、bpmの6,6'-位にMe基およびPh基を導入したMe<sub>2</sub>bpmおよびPh<sub>2</sub>bpmを用いて同様の実験を行った。錯体1と同様、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>

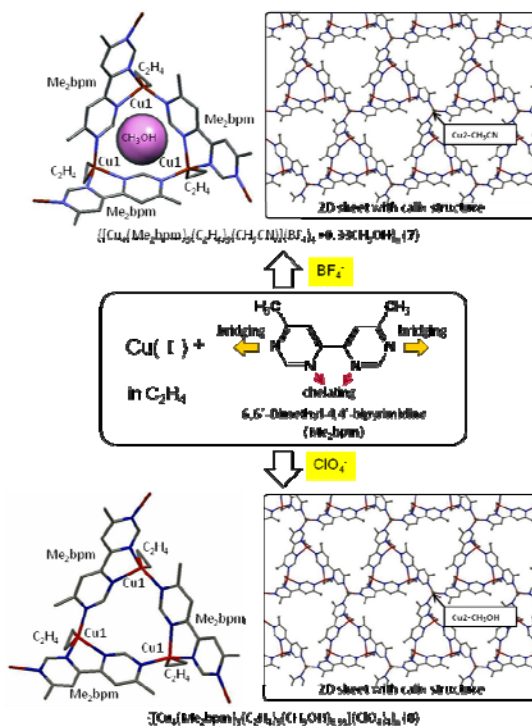
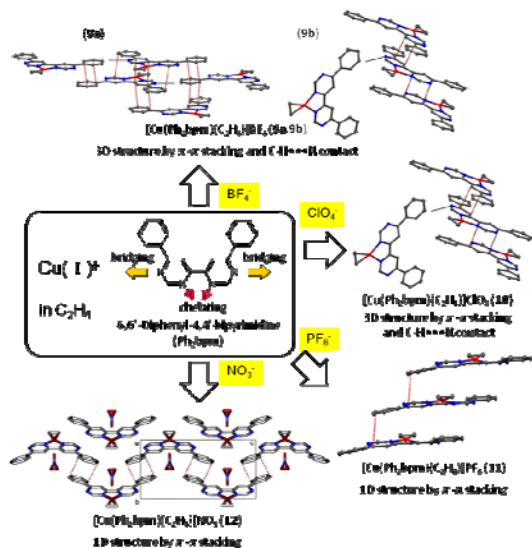


Fig. 3 本研究で合成したCu(I)-Me<sub>2</sub>bpm錯体

下, MeOH中,  $\text{BF}_4^-$ および $\text{ClO}_4^-$ を対アニオンとする出発Cu(I)錯体と $\text{Me}_2\text{bpm}$ を反応させると, それぞれ  $\{[\text{Cu}_4(\text{Me}_2\text{bpm})_3(\text{C}_2\text{H}_4)_3(\text{CH}_3\text{CN})](\text{BF}_4)_4 \cdot 0.33\text{CH}_3\text{OH}\}_n$  (**7**)および  $\{[\text{Cu}_4(\text{Me}_2\text{bpm})_3(\text{C}_2\text{H}_4)_3(\text{CH}_3\text{OH})_{0.33}](\text{ClO}_4)_4\}_n$  (**8**)が自己集積化した。錯体**7**, **8**は錯体**1**と同様, メタラリックス[3]構造が繋がられた二次元シート構造を有し, 錯体**7**は空孔内に $\text{BF}_4^-$ とMeOHを, 錯体**8**は $\text{ClO}_4^-$ を捕捉しており, この結果は先の錯体**1**~**6**に加えて, 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証している。特に, 錯体**7**は示差熱分析と高温での粉末X線回折の結果, 錯体**1**に比べ, 熱的により安定な $\text{C}_2\text{H}_4$ 付加体であることが明らかとなった。

### (3) Cu(I)- $\text{Ph}_2\text{bpm}/\text{C}_2\text{H}_4$ 錯体

$\text{BF}_4^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ および $\text{NO}_3^-$ を対アニオンとする出発Cu(I)錯体と $\text{Ph}_2\text{bpm}$ を反応させると先の錯体**1**~**8**とは異なり, 単核構造の  $[\text{Cu}(\text{Ph}_2\text{bpm})(\text{C}_2\text{H}_4)]\text{BF}_4$  (**9a**, **9b**),  $[\text{Cu}(\text{Ph}_2\text{bpm})(\text{C}_2\text{H}_4)]\text{ClO}_4$  (**10**),  $[\text{Cu}(\text{Ph}_2\text{bpm})(\text{C}_2\text{H}_4)]\text{PF}_6$  (**11**)および  $[\text{Cu}(\text{Ph}_2\text{bpm})(\text{C}_2\text{H}_4)]\text{NO}_3$  (**12**)が生成した。これらの錯体において興味深いことは, いずれも $\text{Ph}_2\text{bpm}$ のPh基や橋かけ部位を介して $\pi$ - $\pi$ 相互作用あるいは $\text{C}-\text{H}\cdots\text{N}$ 相互作用により, 一次元あるいは三次元構造が形成していることである(Fig. 4)。また, 錯体**9a**, **9b**および**11**は示差熱分析の結果, 熱的に非常に安定なエチレン錯体であることが明らかとなった。



## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計4件)

① A unique chair-shaped hexanuclear Cu(I)

metallamacrocyclic  $\text{C}_2\text{H}_4$  adduct encapsulating a  $\text{BF}_4^-$  anion, M. Maekawa, A. Nabei, T. Tominaga, K. Sugimoto, T. Minemastu, T. Okubo, T. Kuroda-Sowa, M. Munakata and S. Kitagawa, *Dalton Trans.*, 2009, (3), 415-417.

② Novel Cu(I) ethylene complexes with 6,6'-diphenyl-4,4'-bipyrimidine three-dimensionally self-assembled by an intermolecular  $\pi$ - $\pi$  stacking interaction and a  $\text{C}-\text{H}\cdots\text{N}$  contact, M. Maekawa, T. Tominaga, T. Okubo, T. Kuroda-Sowa and M. Munakata, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2009, (28), 4225-4231.

③ Novel 1D Cu(I) coordination polymers formed by the combination of Cu(I) halides and 4-(2-pyridyl)pyrimidine, M. Maekawa, K. Sugimoto, T. Okubo, T. Kuroda-Sowa and M. Munakata, *Polyhedron*, 2010, **29** (14), 2807-2813.

④  $\pi$ - $\pi$ 相互作用により自己集積化された6,6'-ジフェニル-4,4'-ビピリミジン配位子とする新規な一次元銅(I)-エチレン錯体の合成および構造, 富永登志, 前川雅彦, 大久保貴志, 黒田孝義, 宗像 恵, 近畿大学理工学総合研究所研究報告, 2010, **22**, 35-40.

〔学会発表〕(計11件)

① 新規なCu(I)メタラマクロサイクリックエチレン付加体の合成および構造, (近畿大理工・近畿大理工総研・京大院工)富永登志・鍋井淳宏・前川雅彦・大久保貴志・黒田孝義・宗像 恵・北川 進, 第58回錯体化学討論会, 2008年9月20-22日, 金沢(金沢大学角間キャンパス), 2PA-026.

② 4,4'-ビピリミジン類縁配位子による新規なCu(I)メタラマクロサイクリック-エチレン付加体の自己集積化, (近畿大理工・近畿大理工総研・京大院工)富永登志・鍋井淳宏・前川雅彦・大久保貴志・黒田孝義・宗像 恵・北川 進, 日本化学会第89春季年会, 2009年3月27-30日, 船橋(日本大学理工学部船橋キャンパス), 4K1-32.

③ アニオンテンプレート法による新規なCu(I)メタラマクロサイクリック-カルボニル付加体の自己集積化, (近畿大理工総研・近畿大理工・京大院工)前川雅彦・富永登志・鍋井淳宏・大久保貴志・黒田孝義・宗像 恵・北川 進, 日本化学会第89春季年会, 2009年3月27-30日, 船橋(日本大学理工学部船橋キャンパス), 4K1-33.

④ 4,4'-ビピリミジン類を配位子とする新規なCu(I)配位高分子の合成と構造, (近畿大理工・近畿大理工総研・JASRI・理研/Spring-8・京大院工)富永登志・前川雅彦・杉本邦久・大久保貴志・黒田孝義・宗像 恵・北川進, 第59回錯体化学討論会, 2009年9月25-27日, 長崎(長崎大学文京キャンパス), 2Ac-03.

⑤ テトラジンアニオンラジカルを有する新規なCu(I)-エチレン錯体の合成および構造, (近畿大理工・近畿大理工総研)宮崎武志・前川雅彦・大久保貴志・黒田孝義・宗像 恵  
日本化学会第90春季年会, 2010年3月26-29日, 東大阪(近畿大学本部キャンパス), 3PA-040.

⑥ Synthesis of Cu(I) and Ag(I) Metallamacrocycles as Structurally and Functionally New Inorganic Anion Receptors, M. Maekawa, T. Okubo, T. Kuroda-Sowa, M. Munakata and S. Kitagawa, The second Asian Conference on Coordination Chemistry (2nd ACCC), Nanjing, China, 11/1-4, 2009, P-96.

⑦ Novel Cu(I) Ethylene Complexes Three-Dimensionally Self-Assembled by an Intermolecular  $\pi$ - $\pi$  Stacking Interaction and a C-H...N Contact, T. Tominaga, M. Maekawa, T. Okubo, T. Kuroda-Sowa and M. Munakata, The second Asian Conference on Coordination Chemistry (2nd ACCC), Nanjing, China, 11/1-4, 2009, P-175.

⑧ テトラジンアニオンラジカルを有する新規なCu(I)-エチレン錯体の合成と構造, (近畿大理工・近畿大理工総研)宮崎武志・前川雅彦・大久保貴志・黒田孝義・宗像 恵, 第60回錯体化学討論会, 2010年9月27-30日, 大阪(大阪国際交流センター), 2PA-59.

⑨ Novel Cu(I) metallamacrocycles toward structurally and functionally new inorganic anion receptors, M. Maekawa, T. Okubo, T. Kuroda-Sowa, M. Munakata and S. Kitagawa, The 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem), Honolulu, Hawaii, USA, 12/15-20, 2010, P-640.

⑩ テトラジンアニオンラジカルを有する新規なCu(I)-エチレン錯体の合成および構造, (近畿大理工・近畿大理工総研)宮崎武志・前川雅彦・大久保貴志・黒田孝義・宗像 恵  
日本化学会第91春季年会(2011), 平成23年3月26-29日, 横浜(神奈川大学横浜キャンパス), 1PB-132.

⑪ ビピリミジン系配位子により構築された新規なCu(I)配位高分子の合成, 構造および性質, (近畿大理工・近畿大理工総研)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91春季年会(2011), 平成23年3月26-29日, 横浜(神奈川大学横浜キャンパス), 1PB-133.

#### [その他]

近畿大学研究業績データベース:

<http://rais.itp.kindai.ac.jp/researchdb/>

#### (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

## 6. 研究組織