

キーワード

配位高分子, 銅錯体, 銀錯体, イリジウム錯体, エチレン付加体, 多座窒素配位子

Coordination polymers, Copper complexes, Silver complexes, Iridium complexes, Ethylene adducts, Multidentate nitrogen ligands

研究内容

[1] アニオンおよび溶媒選択性を用いた Cu(I)-エチレン, カルボニル配位高分子の構造制御

種々の対アニオンの異なる Cu(I) 前駆体と, 4,4'-bipyrimidine 類縁配位子を合目的に組み合わせることにより, C₂H₄ および CO が付加した新規な Cu(I)-メタラマクロサイクリックならびに配位高分子を自己集積化するに始めて成功し, 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を系統的に解明にした (Figure 1)。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のみならず, 生物化学から化学吸着サイトなどの触媒化学に至る幅広い分野への応用が期待できる (業績[1], [3], [7]を参照)。

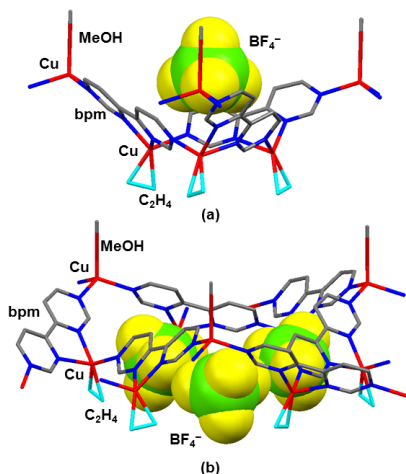


Figure 1. The partial X-ray crystal structure of {[Cu₄-(bpm)₃(C₂H₄)₃(MeOH)](BF₄)₄•2H₂O•3MeOH}_n.

[2] 多座窒素配位子を用いた新規な Ir(III) ヒドリド錯体の合成と混合金属配位高分子の構築

Ir(III) ヒドリド前駆体と 2,2'-bipyridine 系多座窒素配位子を用いて, 新規な配位不飽和サイトを有する単核および二核 Ir(III) ヒドリド錯体を合成し, さらに Ag(I) イオンと反応させることにより, これまで知られていない Ag(I)-Ir(III) ヒドリド混合金属配位高分子の構築に始めて成功し, その X 線構造および性質を系統的に特徴付けた。このように Ir(III) ヒドリド錯体をポリマー化できたことは, 触媒化学などの幅広い分野への応用が期待できる (業績[2], [5]を参照)。

[3] テトラジン類縁配位子を有する多様な Cu(I)-エチレン付加体の合成と Diels-Alder 環化付加反応

Cu(I) イオンと多座窒素配位子である 3,6-bis(2-pyridyl)-1,2,4,5-tetrazine (bptz) を用いて, 3つの酸化還元状態を有する bptz の Cu(I)-bptz/C₂H₄ 付加体の合成に始めて成功し, その X 線構造および性質を特徴付けた (Figure 2)。さらに C₂H₄ と bptz の Diels-Alder 環化付加反応により, 3,6-bis(2-pyridyl)-4,5-dihydropyridazine (bpdpyz) が生成することを明らかにした。配位子の酸化状態を制御し, 不安定な反応中間体を特徴付けたことは意義深い (詳細は業績[4], [6]を参照)。

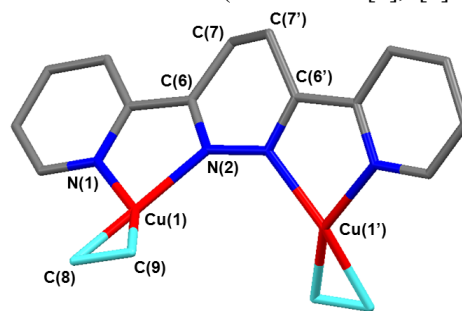


Figure 2. The X-ray crystal structure of [Cu₂(bpdpyz)-(C₂H₄)₂]²⁺ cation moiety.

最近の研究業績

- [1] M. Maekawa, et al.: Structurally diverse dinuclear Cu(I) complexes and 1D helical Cu(I) coordination polymers bridged by 2,2':6',4''-terpyridine, *Inorg. Chim. Acta*, **528**, 120628 (2021).
- [2] M. Maekawa, et al.: Syntheses and structural characterizations of mononuclear Ir(III) hydride complexes with 2,2':6',2''-terpyridine in the κ^2N,N' and κ^3N,N',N'' coordination modes, *Inorg. Chim. Acta*, **514**, 119962 (2021).
- [3] M. Maekawa, et al.: Self-assembly of Cu(I) metallomacrocyclic and coordination polymers with 2,2':5',4''-terpyridine directed by anions and solvents, *Inorg. Chim. Acta*, **497**, 119088 (2019).
- [4] M. Maekawa, et al.: Structurally diverse copper(I) cyclodiene complexes bridged by the related 3,6-bis(2-pyridyl)-1,2,4,5-tetrazine ligands, *Inorg. Chim. Acta*, **467**, 204 (2017).
- [5] M. Maekawa, et al.: Heterometallic Ag(I)-Ir(III) hydride coordination polymers bridged by Ir(III) metalloligands, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 78 (2016).
- [6] M. Maekawa, et al.: Structural diversity among copper(I) ethylene adducts of 3,6-bis(2-pyridyl)-1,2,4,5-tetrazine, *Dalton Trans.*, **42**, 4258 (2013).
- [7] M. Maekawa, et al.: Structural controls of 2-D sheet copper(I) ethylene and carbonyl coordination polymers directed by anions and solvents, *CrystEngComm*, **14**, 5955 (2012).

■ 科学研究費補助金: 基盤研究(C), 課題番号: 26410079, (平成 26~28 年度, 直接経費総額 390 万円)。