

π - π 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^a・前川雅彦^{b*}・大久保貴志^a・
黒田孝義^a・宗像 恵^a

Novel Cu(I) ethylene complex with 6,6'-diphenyl-4,4'-bipyrimidine one-dimensionally self-assembled by an intermolecular π - π stacking interaction

Toshi TOMINAGA,^a Masahiko MAEKAWA,^{b*} Takashi OKUBO,^a
Takayoshi KURODA-SOWA^a and Megumu MUNAKATA

^aDepartment of Chemistry, and ^bResearch Institute for Science
and Technology, Kinki University,
3-4-1 Kowakae, Higashi-Osaka, Osaka 577-8502, Japan
E-mail address: maekawa@rist.kindai.ac.jp

(Received, December 4, 2009)

Abstract: Novel Cu(I)-Ph₂bpm/C₂H₄ adduct [Cu(Ph₂bpm)(C₂H₄)]NO₃ (Ph₂bpm= 6,6'-diphenyl-4,4'-bipyrimidine) was prepared and it has been characterized by X-ray crystallography. The Cu atom is coordinated by two N atoms in the chelate site of Ph₂bpm and C=C bond of C₂H₄ in the trigonal-planar geometry. It is interesting that 1D network structures are self-assembled by an intermolecular π - π stacking interaction between a phenyl ring and a phenyl ring in the neighboring Ph₂bpm. The X-ray and IR data supported the assumption that the contribution of the larger Cu(I)→C₂H₄ π -back donation bonding is induced by the electron-releasing phenyl group.

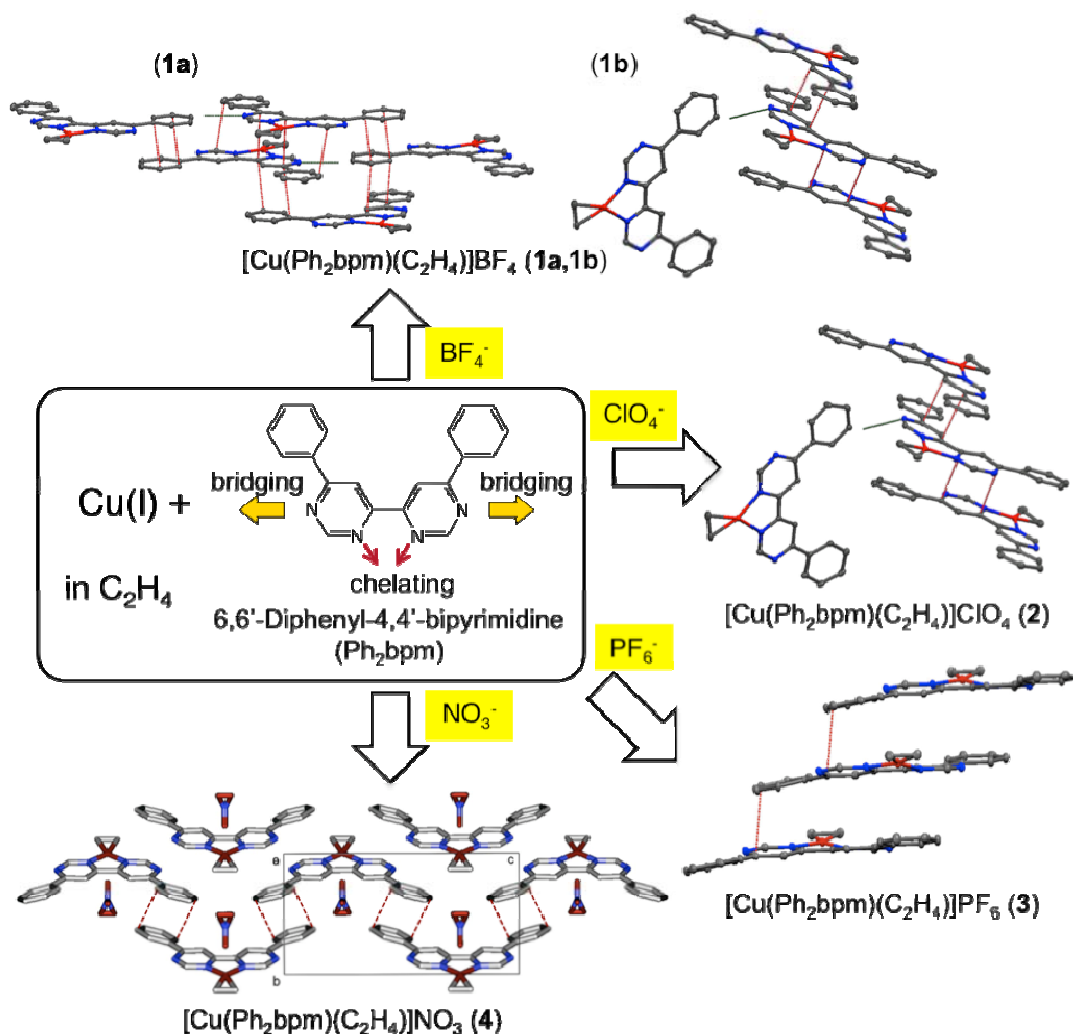
Keywords: Copper(I) complexes, Ethylene adducts, N ligands, Nitrogen heterocycles, π - π stacking interactions

1. 緒言

金属イオンと有機配位子から構築される単核や二核金属錯体を，さらに共有結合，金属間結合や配位結合などのような強い結合から，水素結合， $d-\pi$ および $\pi-\pi$ 相互作用やファンデルスワールス力などの弱い結合も用いて合目的に集積化させることにより生成する化合物は，「集積型金属錯体・配位高分子」と呼ばれ，従来の無機化合物や有機化合物のみでは実現できなかった多様な骨格構造の創成や，新しい物性・機能・反応性の発現などが期待されることより，ここ十数年来，新しい研究領域として，基礎から応用面に至る幅広い分野において著しく発展を遂げている^[1]。

ところで，6,6'-ジフェニル-4,4'-ビピ

リミジン(Ph₂bpm)は，一つのキレート配位部位と二つの橋かけ配位部位を有し，さらに電子供与基である二つのフェニル基を側鎖として持つ興味深い多座窒素配位子であり，金属イオンと反応させることにより，配位結合や水素結合， $\pi-\pi$ 相互作用などを介して，多様な多核金属錯体や配位高分子が自己集積化されることが期待される。事実，ごく最近，我々はPh₂bpmを用い，エチレン雰囲気下において，Cu(I)イオンと反応させると，対アニオン選択的に種々のCu(I)-エチレン錯体[Cu(Ph₂bpm)(C₂H₄)]X (X=BF₄⁻, ClO₄⁻, PF₆⁻) 錯体が生成することを見出し，そのX線構造ならびに性質を明らかにしてきた (Scheme 1)^[2]。特に，これらの



Scheme 1 Cu(I)-Ph₂bpm/C₂H₄ complexes^[2]

Cu(I)-Ph₂bpm/C₂H₄錯体において興味深いことは、[Cu(Ph₂bpm)(C₂H₄)]BF₄ (**1a**, **1b**) および [Cu(Ph₂bpm)(C₂H₄)]ClO₄ (**2**) では Ph₂bpm のフェニル基どうしの π - π 相互作用^[3] と二つの橋かけ配位部位における弱い C-H...N 相互作用^[4] により三次元的に積層した構造を、一方 [Cu(Ph₂bpm)(C₂H₄)]PF₆ (**3**) は Ph₂bpm のフェニル基とビピリミジン部分の π - π 相互作用を介し

て一次元鎖構造が形成され、数少ないエチレンが配位した Cu(I) 配位高分子が自己集積化されることである^[2]。

本研究では、さらにこの研究を発展させる目的で、対アニオンとして NO₃⁻ を用い、どのような錯体が生成するのか検討し、新たに [Cu(Ph₂bpm)(C₂H₄)]NO₃ (**4**) の単離・単結晶化を行ない、その X 線構造および性質を特徴付けた。

2. 実験

2.1. 試薬

エチレンは住友精化株式会社の高純度エチレン(>99.9 %)を、そのまま使用した。

メタノールは和光純薬工業株式会社の特級試薬を用い、通常の方法により脱水したのち使用した。エタノール、トリエチルアミン、ジクロロメタンは和光純薬株式会社の特級試薬を、4-フェニルピリミジンはアルドリッチ社の試薬をそのまま使用した。テトラヒドロフラン (THF) は和光純薬工業株式会社の一級試薬を、アルゴン雰囲気下、金属ナトリウムとベンゾフェノンを加え、還流を行ない脱水したものを使用した。

Cu(NO₃)₂•3H₂O は和光純薬工業株式会社の試薬をそのまま使用した。

2.2. 6,6'-ジフェニル-4,4'-ピリミジン (Ph₂bpm) の合成

文献の方法を修正し^[5]、THF (50 ml) 溶液中、4-フェニルピリミジン (1.6 g, 0.01 mol) と金属ナトリウム (0.9 g, 0.03 mol) を室温で 12 時間反応させた後、エタノール (40 ml)、続いてトリエチルアミン (2.0 ml) を加え、約 1 時間空気を通気した後、ジクロロメタンを用いて目的物を抽出した。得られた粗生成物はメタノールより再結晶を行ない、薄紫色結晶を得た。収量 73 mg (4.6 %). ¹H NMR (CDCl₃, 23°C, ppm): 9.32(2-H), 8.87(5-H), 8.20 (C₆H₅), 7.50(C₆H₅). IR (KBr, cm⁻¹): 1599 (m), 1585(m), 1560(s), 1509(s), 1454(m), 1441(m), 1329(m), 1236(m), 1059(m), 985 (m), 886(m), 791(w), 778(m), 749(s), 687 (s), 631(s), 405(w). 元素分析: 実測値 C

76.75, H 4.80, N 17.10; 計算値 C 77.40, H 4.55, N 18.05.

2.3. [Cu(Ph₂bpm)(C₂H₄)]NO₃ (**4**).

エチレン雰囲気下、メタノール (5 ml) 中、金属銅を用いて Cu(NO₃)₂•3H₂O (12.1 mg, 0.05 mmol) を [Cu(C₂H₄)_n]⁺ に還元した後、Ph₂bpm (4.8 mg, 0.015 mmol) のメタノール溶液 (5 ml) と混合し、黄色溶液を得た。この溶液をろ別した後、ろ液をガラス管に封入し、-10°C で数日静置することにより黄色板状結晶を得た。収量 4.2 mg (60 %). IR (KBr, cm⁻¹) 1599(s), 1526(s, C₂H₄), 1514(s), 1465(m), 1444(w), 1412-1394(s, NO₃), 1304(s), 1285(s), 1259 (m), 1246(m), 1174(m), 1075(m), 1030(m), 1014(m), 974(w), 957(w), 934(w), 910(m), 798(m), 753(s), 695(s), 677(m), 648(m), 636 (m), 540(w), 400(m).

2.4. 測定

赤外吸収スペクトルは日本分光 FT/IR-430 を用い、KBr 錠剤法により測定した。

¹H NMR スペクトルは JEOL GSX-400 FT NMR スペクトロメータを用い、溶媒には重水素化クロロホルム (重水素化率 99.8 %) を用い、室温にて測定した。元素分析は J-SCIENCE 社製の Micro Conder JM-10 を用い、測定した。

示差熱分析 (TG-DTA) は、Rigaku Thermo Plus TG-8120 を用い、試料をアルミパンに載せ、窒素ガス気流下において測定した。

2.5. 単結晶 X 構造解析

錯体 **4** の単結晶 X 線構造解析は Rigaku/MSC Mercury CCD (光源: Mo-K α 線($\lambda=0.71070$ Å))を用い, 11540 個の反射データを得た。初期位相は直接法 (SIR92)を用いて決定した。水素原子を除くすべての原子は D 合成により, 水素原子は計算により決定した。また水素原子を除くすべての原子は異方性温度因子として, Full-matrix least-squares を用いた精密化を行った。最終的に difference map に残った最大電子密度は, $0.47 \text{ e}/\text{\AA}^3$ であり, エチレン分子の C 原

子や Ph₂bpm のフェニル基部分の C 原子などの温度因子が現段階では大きく, 完全に収束するには至っていない。

Crystal data of complex 4: Formula $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{CuN}_5\text{O}_3$, Formula weight 463.96, Triclinic $P1(-)$, $a=7.5893$, $b=8.2631$, $c=15.958$ Å, $\alpha=89.888$, $\beta=89.879$, $\gamma=81.364^\circ$, $V=989.4$ Å³, $Z=2$, $D_{\text{calc}}=1.557 \text{ g}/\text{cm}^3$, $F(000)=476.0$, $\mu(\text{Mo-K}\alpha)=11.401 \text{ cm}^{-1}$, $T=117 \text{ K}$, $R_{\text{int}}=0.036$ $R=0.0894$ (all reflections), $R_1=0.0719$ ($I>2.00\sigma(I)$), $wR_2=0.1319$.

3. 結果および考察

3.1. $[\text{Cu}(\text{Ph}_2\text{bpm})(\text{C}_2\text{H}_4)]\text{NO}_3$ (**4**) の X 線構造

Fig. 1(a)に, 錯体**4**の結晶構造を示す。Cu(1)原子にはPh₂bpmのキレート部分の二つのN原子とエチレンのC=C結合部分

が配位し, 平面三角形構造を取っている。それゆえ, Ph₂bpmの橋かけ部位は配位不飽和である。この構造は, 先に報告したBF₄⁻, PF₆⁻およびClO₄⁻を対アニオンとする錯体**1-3**の構造と本質的に同じであ

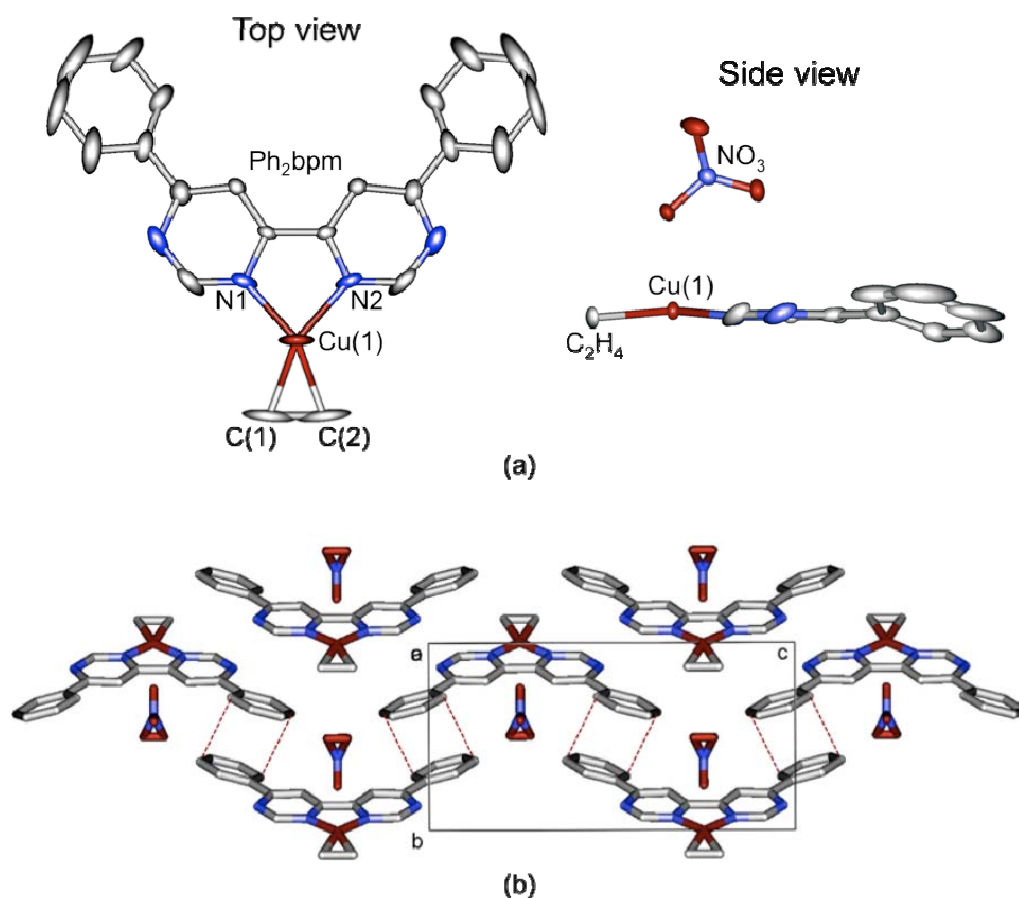


Fig. 1 Crystal Structure of $[\text{Cu}(\text{Ph}_2\text{bpm})(\text{C}_2\text{H}_4)]\text{NO}_3$. (a) Molecular structure and (b) crystal packing structure. Selected bond distances (Å) and bond angles ($^\circ$). Cu(1)-N(1)=1.992(3), Cu(1)-N(2)=1.993(3), Cu(1)-C(1)=2.007(5), Cu(1)-C(2)=2.001(5), C(1)-C(2)=1.350(13), N(1)-Cu(1)-N(2)=82.23(13), N(1)-Cu(1)-C(1)=118.4(2), N(1)-Cu(1)-C(2)=156.8(2), N(2)-Cu(1)-C(1)=157.0(2), N(2)-Cu(1)-C(2)=118.6(2).

る^[2]。錯体**4**において特徴的なことは、Ph₂bpmのフェニル基が、Cu(1)原子が配位したビピリジン平面から内側に24.5°傾いていることである。さらに{Cu(1), N(1)およびN(2)原子}と{Cu(1), C(1)およびC(2)原子}で定義される二面角が10.2°と、錯体**1-3**のそれら{3.4 (**1a**), 5.1 (**1b**), 3.9 (**2**), 3.4° (**3**)}と比べ、大きく歪んでいることである。平均Cu-N距離は1.993(3) Åであり、錯体**1-3**のそれら{1.989 (**1a**), 1.993 (**1b**), 1.989 (**2**), 1.985 Å (**3**)}とほぼ等しい。

ところで、Dewar, Chatt および Duncansonによれば^[6]、金属-オレフィン結合はオレフィンから金属への電子供与(Fig. 2(a))と金属からオレフィンへの逆

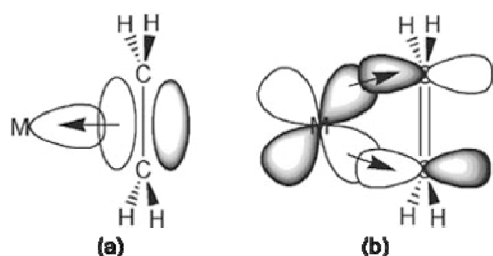


Fig. 2 金属-オレフィン結合に関する分子軌道法による考え方の模式図

供与(Fig. 2(b))から説明することができ、(a)ではオレフィンの π 軌道と金属の空のd軌道が重なり合い、電子はオレフィンの満たされた軌道から金属の空の軌道へ流れ込む。一方、(b)では金属の斜めに張り出したd軌道とオレフィンの反結合性 π^* 軌道が重なり合い、金属の電子の入った軌道からオレフィンの空の反結合性 π^* 軌道へ電子が流れ込む。このようにオレフィンの π 軌道から金属へ電子が与えられ、また金属からオレフィンの π^* 軌道へ電子が逆供与されると、オレフィンのC=C結合は弱められる。そのため、典型的な遊離のC=C結合の距離は1.34 Åであるが、遷移金属に配位したオレフィンでは、わずかにC-C結合に近づき1.40~1.47 Åまで伸びる^[6]。また、赤外スペクトルで見られるC=C伸縮振動($\nu_{C=C}$)は、遊離のオレフィンに比べ、140~160 cm^{-1} 低波数側にシフトすることが知られている^[6]。

今回合成した錯体**4**について見てみると、Cu(1)原子に配位したC₂H₄のCu-C距離は2.004(5) Åであり、錯体**1-3**のそれ

ら{2.004 (**1a**), 2.006 (**1b**), 1.995 (**2**) 2.003 Å (**3**)}と等しい^[2]。一方、C=C距離は1.350(13) Åであり、遊離のC₂H₄のそれ(1.313 Å)^[7]より若干長く、また錯体**1-3**のそれら{1.382 (**1a**), 1.374 (**1b**), 1.370 (**2**) 1.371 Å (**3**)}に比べわずかに短い。また、これまで報告されている平面三角形構造を有するCu(I)-C₂H₄錯体のC=C距離は、1.30(1)~1.366(6) Åの範囲にあり^[8]、錯体**4**のそれは、これらの長い方に分類される。これらのことは、本研究で用いたPh₂bpmでは、2,2'-ビリジン骨格に電子供与基であるフェニル基が導入されたことにより、 π 逆供与結合がより強くなったことを示している^[7c,9]。

Fig. 1(b)に、錯体**4**の結晶構造を示す。お互い違いに向きあった単核構造のフェニル基同士が24.5°傾き、フェニル基の中心...中心距離は3.52 Åであり、 π - π 相互作用を介することで、ジグザグ形の一次元鎖構造が形成され、この距離は同様の π - π 相互作用を有する[Cu(Ph₂bpm)-(C₂H₄)]BF₄ (**1a**)のそれ(3.76 Å)より短く、錯体**4**はより強い π - π 相互作用を有することが示唆される。

3.2. [Cu(Ph₂bpm)(C₂H₄)]NO₃ (**3**) のIRおよびTG-DTA

錯体**4**のIRスペクトルを測定したところ、遊離のPh₂bpmの $\nu_{C=C}$, $\nu_{C=N}$ 伸縮振動{1560, 1509, 749, 687, 631 cm^{-1} }に比べ、それぞれ{1599, 1514, 753, 695, 636 cm^{-1} }に高波数側にシフトした吸収を与えた。また、遊離のC₂H₄の $\nu_{C=C}$ 伸縮振動(1623 cm^{-1})に起因する吸収が、錯体**4**では1526 cm^{-1} に大きく低波数側にシフトして観測された。この値は、錯体**1-3**のそれら{1531 (**1**), 1529 (**2**), 1530 cm^{-1} (**3**)}とほぼ等しい^[2]。これまで報告されている平面三角形構造を有するCu(I)-C₂H₄錯体の $\nu_{C=C}$ (C₂H₄)は、1515~1537 cm^{-1} であり^[8a,d,f,h,9]、錯体**4**のそれはこの範囲にあり、X線構造から考察される結果を良く支持している。

錯体**4**はTG-DTA測定の結果、室温付近から135°C付近にかけて重量減少がほとんど観測されず、錯体**1-3**と同様、熱的に安定なCu(I)-エチレン錯体が生成していることが示される。

以上、NO₃⁻を対アニオンに用いた場

合, 先に報告した BF_4^- , PF_6^- , ClO_4^- を対アニオンとする $\text{Cu(I)-Ph}_2\text{bpm/C}_2\text{H}_4$ 錯体**1-3**に加え^[2], Ph_2bpm のフェニル基-フェニル基間の π - π 相互作用により集積されたジグザグ形の一次元鎖構造を有する新規な $\text{Cu(I)-Ph}_2\text{bpm/C}_2\text{H}_4$ 錯体**4**が自己集積化

されることを見出した。これまで知られている Cu(I)-エチレン 錯体の多くは単核構造であり^[7c], 多核 Cu(I)-エチレン 錯体をアニオン選択的に自己集積化させた例は珍しく, 今後 $\text{Cu(I)-C}_2\text{H}_4$ 錯体を合成する上で極めて有用な知見である。

謝辞

この研究は, 平成20-22年度文部科学省科学研究費補助金 基盤研究(c) (No. 20550069)を用い, 一部行ないました。

文献

- [1] 北川 進, 講談社, 集積型金属錯体, 2001.
- [2] M. Maekawa, T. Tominaga, T. Okubo, T. Kuroda-Sowa and M. Munakata, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2009, **28**, 4225.
- [3] (a) C. Janiak, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 3885; (b) J. Moussa, H. Amour, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, **47**, 1372; (c) S. M. Draper, D. J. Gregg, E. R. Schofield, W. R. Browne, M. Duati, J. G. Vos, P. Passaniti, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 8694; (d) R. Caspar, C. Cordier, J. B. Waern, C. Guyard-Duhayon, M. Gruselle, P. L. Floch, H. Amouri, *Inorg. Chem.*, 2006, **45**, 4071.
- [4] (a) C. Janiak, T. G. Scharmann, *Polyhedron*, 2003, **22**, 1123; (b) G. R. Desiraju, T. Steiner, *The Weak Hydrogen Bond*, IUCr Monograph on Crystallography, vol. 9, Oxford Science, Oxford, 1999; (c) G. R. Desiraju, *Acc. Chem. Res.*, 2002, **35**, 565; (d) M. Mascal, *Chem. Commun.*, **1998**, 303.
- [5] E. Ioachim, E. A. Medlycott, M. I. J. Polson, and G. S. Hanan, *Eur. J. Org. Chem.*, **2005**, 3775.
- [6] 山本明夫, 有機金属化学-基礎と応用, 1999, p173.
- [7] (a) G. J. H. van Nes, A. Vos, *Acta Crystallogr., Sect. B* 1979, **35**, 2593; (b) I. Krossing, A. Reisinger, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2003, **42**, 5725, and references cited therein; (c) H. V. R. Dias, J. Wu, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2008**, 509.
- [8] (a) J. S. Thompson and J. F. Whitney, *Inorg. Chem.*, 1984, **23**, 2813; (b) H. Masuda, N. Yamamoto, T. Taga, K. Machida, S. Kitagawa and M. Munakata, *J. Organomet. Chem.*, 1987, **322**, 121; (c) M. Munakata, T. Kuroda-Sowa, M. Maekawa and M. Nakamura, *Inorg. Chem.*, 1994, **33**, 1284; (d) Y. Suenaga, L.-P. Wu, T. Kuroda-Sowa, M. Munakata, M. Maekawa, *Polyhedron*, 1997, **16**, 67; (e) J. Dai, M. Yamamoto, T. Kuroda-Sowa, M. Maekawa, Y. Suenaga and M. Munakata, *Inorg. Chem.*, 1997, **36**, 2688; (f) B. F. Straub, F. Eisenträger, P. Hofmann, *Chem. Commun.*, **1999**, 2507; (g) X. Dai, T. H. Warren, *Chem. Commun.*, **2001**, 1998; (h) M. Maekawa, A. Nabei, T. Tominaga, K. Sugimoto, T. Minematsu, T. Okubo, T. Kuroda-Sowa, M. Munakata and S. Kitagawa, *Dalton Trans.*, **2009**, 415.
- [9] M. Munakata, S. Kitagawa, S. Kosome, A. Asahara, *Inorg. Chem.*, 1986, **25**, 2622.