

4-(ピラジン-2-イル)-2,2'-ビピリジンに橋かけされた多核Cu(I)-エチレン錯体の合成および構造

(近畿大理工¹・理工総研²) ○吉村 祥¹・グー ジーラン¹・前川 雅彦²・杉本 邦久¹・黒田 孝義¹

Syntheses and structures of polynuclear Cu(I)-C₂H₄ complexes bridged by 4-(pyrazin-2-yl)-2,2'-bipyridine; (Kindai University) ○Sho Yoshimura, Goo Zi Lang, Masahiko Maekawa, Kunihi Sugimoto, Takayoshi Kuroda-Sowa

The reactions of [Cu(CH₃CN)₄]X (X = PF₆, BF₄) with 4-(pyrazin-2-yl)-2,2'-bipyridine (4-pzbp) in MeOH under C₂H₄ anion-dependently afforded polymeric Cu(I)-C₂H₄ complex [Cu(4-pzbp)(C₂H₄)]PF₆_n (**1**) and pentanuclear Cu(I)-C₂H₄ complex [Cu₅(4-pzbp)₄(C₂H₄)₄](BF₄)₅ (**2**), respectively.

Keywords : Cu complexes; C₂H₄ adducts; Coordination polymers; X-ray Crystal structures; multidentate nitrogen ligands

【目的】キレート部位とターミナル部位を有する多座窒素配位子である2,2':5',4''-terpyridineや2,2':6',4''-terpyridineとCu(I)イオンを反応させると、合成溶媒および対アニオン選択的に多様な構造を有するメタラマクロサイクリックや配位高分子が自己組織化することを報告してきた(M. Maekawa et al, *Inorg. Chim. Acta*, **497**, 2019, 119088; **528**, 2021, 120628)。本研究では類縁配位子として4-(pyrazin-2-yl)-2,2'-bipyridine (4-pzbp)を新たに合成し、対アニオンの異なるCu(I)イオンと反応させ、新規なCu(I)-4-pzbp/C₂H₄錯体の単離・単結晶化を試み、そのX線構造および性質を特徴付けた。

【実験・結果】(1) 4-(pyrazin-2-yl)-2,2'-bipyridine (4-pzbp)の合成。4-pzbpは無水トルエン中、[Pd(PPh₃)₄]を触媒とし、4-bromo-2,2'-bipyridineと2-tributylstannylpyrazineを反応させ合成した (収率: 0.801 g, 63.1 %)。

(2) Cu(I)-4-pzbp/C₂H₄錯体の合成およびX線構造。C₂H₄雰囲気下、MeOH中、[Cu(MeCN)₄]X (X=BF₄, PF₆)と4-pzbpをモル比2:1で反応させ、反応溶液をエーテルで拡散すると、対アニオン選択的に{[Cu(4-pzbp)(C₂H₄)]PF₆}_n (**1**)および[Cu₅(4-pzbp)₄(C₂H₄)₄](BF₄)₅ (**2**)の黄色結晶が得られた。X線構造解析の結果、錯体**1**は4-pzbpのキレート部位と橋かけ部位とC₂H₄が配位した四配位構造のCu(I)イオンが順次head-to-tail形式で4-pzbpにより橋かけされた一次元ジグザグ鎖型Cu(I)-4-pzbp/C₂H₄配位高分子であることがわかった(Fig. 1)。一方、錯体**2**は5つのCu(I)イオンと4つの4-pzbpから構成された五核Cu(I)-4-pzbp/C₂H₄錯体であり、1つのCu(I)イオンは4つの4-pzbpのターミナル部位がそれぞれ配位し四面体形構造を、残りの4つのCu(I)イオンはそれぞれ4-pzbpのキレート部位とC₂H₄が配位し三角平面形構造を取っていることがわかった(Fig. 2)。

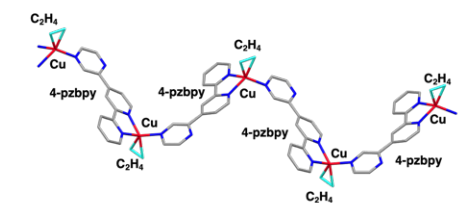


Fig. 1 Structure of complex 1

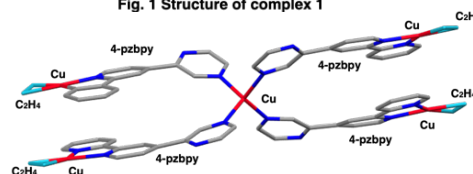


Fig. 2 Structure of complex 2