Cu₄l₄クラウンモチーフを有するジチオレート錯体による多様な構造形成

(近畿大理工¹) ○坂本 一真¹・Zi Lang Goo¹・竹入 史隆¹・杉本 邦久¹ Synthesis of diverse structures by dithiolate complexes with Cu₄I₄ crown motifs (¹Faculty of Science and Engineering, Kindai University) ○Kazuma Sakamoto,¹ Zi Lang Goo,¹ Fumitaka Takeiri,¹ Kunihisa Sugimoto,¹

In our previous research, we reported multi-dimensional coordination polymers based on a Cu₄I₄ crown motif templated by dithiolate complexes¹⁾. By selecting the counter cation (K⁺, [K(18-crown-6)]⁺, [Na(15-crown-5)]⁺, Mg²⁺, or [Mg(15-crown-5)]²⁺), we obtained structures with different dimensionalities. These structures were determined by single-crystal X-ray diffraction. In this study, we synthesized several dithiolate complexes by reacting NiCl₂·6H₂O with Na₂(mnt) in the presence of these cations. Selecting the Mg²⁺ cation, Mg[Ni(mnt)₂], produced red-black needle-like crystals when reacted with CuI in THF under Ar. Single-crystal X-ray diffraction revealed a one-dimensional chain structure of composition [Mg(THF)₂(H₂O)₂][Ni(mnt)₂Cu₄I₄]-(THF), as shown in Figure 1. In Cu₄I₄ crown metal complex units, the choice of cation plays a critical role in controlling dimensionality and structural characteristics. Consequently, the development of new functional materials with diverse dimensional and structural properties.

Keywords: Cu₄I₄ Crown Motif; Dithiolate Metal Complex; Self-assemble Metal Complex

これまでに我々は、ジチオレート錯体をテンプレートとして構築した Cu4I4クラウンモチーフを有する金属錯体ユニットによる多次元配位高分子を報告してきた¹⁾。先行研究では、Cu4I4クラウン金属錯体ユニットにおける対カチ

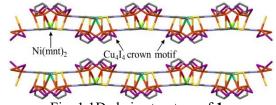


Fig. 1 1D chain structure of 1.

オンの選択することにより、次元性の異なる多様な配位高分子を合成し、単結晶 X線構造解析により構造を明らかにした。本研究では、 K^+ 、[K(18-crown-6)] $^+$ 、[Na(15-crown-5)] $^+$ 、 Mg^{2+} 、[Mg(15-crown-5)] 2 +を対カチオンとして用い、 $NiCl_2$ · $6H_2O$ と Na_2 (mnt)を反応させジチオレート錯体を合成した。 Mg^{2+} を対カチオンとして選択した Mg[Ni(mnt) $_2$]では、Ar 雰囲気下、CuI を THF 中で反応させることにより赤黒色の針状結晶を得ることに成功した。この単結晶 X 線構造解析を行ったところ、[Mg(THF) $_2$ (H_2O) $_2$][Ni(mnt) $_2$ Cu $_4$ I $_4$ -(THF) ($_1$)の組成を有する $_1$ 次元鎖構造であることがわかった。 Cu_4 I $_4$ クラウン金属錯体ユニットでは、次元性や構造特性を制御する上で、陽イオンの選択が重要であり、新しい機能性材料の創製が期待される。

1) Controlled Self-Assembly of a 2-D Sheet Coordination Polymer and Monomer Containing an Eight-Membered Cu₄I₄ Crown Motif, K. Sugimoto *et al.*, *Cryst. Growth Des.* **2018**, *18*, 571–575.