



イソピラゾール配位子とパラジウムイオンによる階層的自己組織化 Hierarchical self-assembly of isopyrazole ligand and palladium ions

芦田記子¹、吉岡翔太²、猪熊泰英² (¹ 北大院総化、² 北大院工)

分子集合体においてその分子集合体を形成する小分子の構造柔軟性は組み上がる集合体の構造的性質を大きく作用する。一般に金属と有機配位子による自己組織化では剛直な配位子を用いて一義的に構造を収束させるため、できあがる構造も剛直な場合が多い。ジイソピラゾール **1** は自己組織化に必要な複数の配位箇所を持ちながらも、構造を柔軟に変化させることができる配位子である¹⁾。本研究ではこのイソピラゾール配位子 **1** とパラジウムイオンによってできる構造柔軟性を調べた(図 1)。

ジイソピラゾール **1** のアセトニトリル溶液に、0.5 当量のパラジウムイオンを加えたところ、配位子：パラジウムイオン = 2:1 で構成された平面型の錯体 **2** が得られた(図 2)。この錯体の余った配位点を使うために、パラジウムイオンを添加すると、0.8 当量で新たな錯体 **3** の割合が最大となることが確認された。単結晶 X 線構造解析からこの錯体 **3** は、配位子：パラジウムイオン = 2:1 錯体に 1 つのパラジウムイオンと 1 つのジイソピラゾールが加わり、緩やかにカーブした構造であることが分かった(図 2)。更にパラジウムイオン過剰の 4.0 当量で反応を行なうと、配位子：パラジウムイオン = 2:1 錯体が 2 つのパラジウムイオンと配位結合をつくり、それらにアセトニトリルが配位したコの字型の錯体 **4** が得られた(図 2)。本研究から、柔軟配位子を用いた錯形成では、配位子の構造が多彩に変わることに伴う錯体の構造変化において階層的自己組織化が行われたことが明らかとなった。

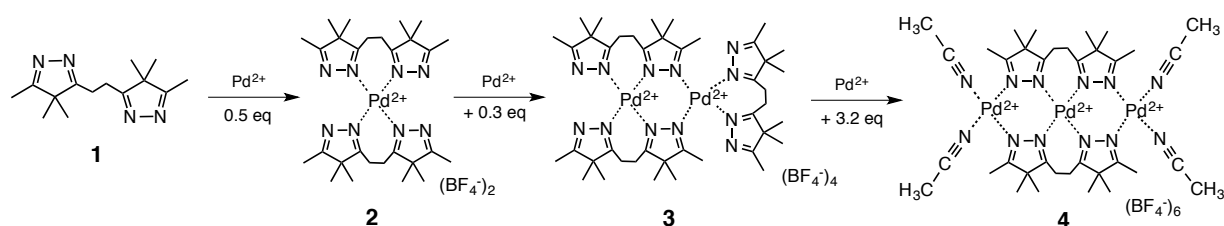


図 1. ジイソピラゾール配位子 **1** とパラジウムイオンの自己組織化による錯体 **2~4** の形成。

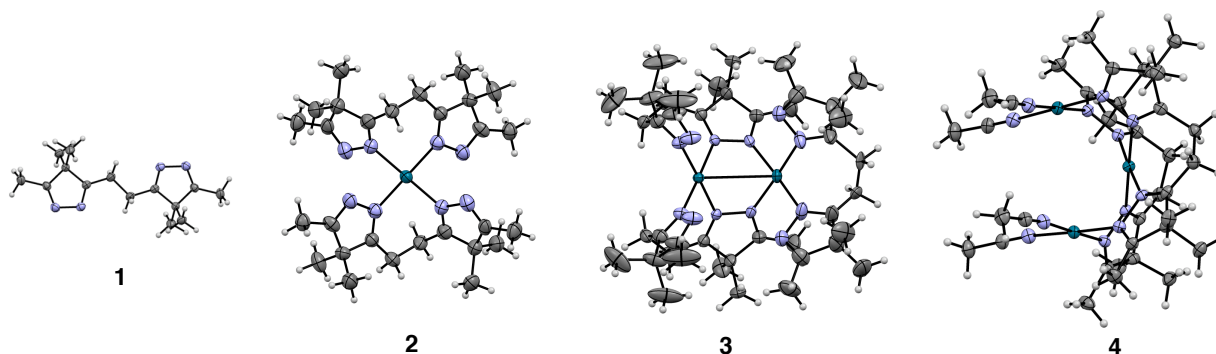


図 2. ジイソピラゾール配位子 **1** とパラジウム錯体 **2~4** の X 線結晶構造。

<参考文献>

1) M. Uesaka, Y. Saito, S. Yoshioka, Y. Domoto, M. Fujita, Y. Inokuma, *Communications Chemistry*, **2018**, *1*, 23.

発表者紹介

氏名 芦田記子 (あしだ よしこ)
所属 北海道大学大学院総合化学院
分子化学コース
学年 修士 1 年
研究室 反応有機化学研究室

