

マテリアル先端リサーチインフラ利用報告書

ARIM User's Report

[Release : 2025.06.10] [Update : 2025.05.19]

課題データ / Project Data

課題番号 Project Issue Number	24MS1068
利用課題名 Title	二酸化炭素還元を指向した銅錯体の合成と構造解析
利用した実施機関 Support Institute	自然科学研究機構 分子科学研究所 / IMS
機関外・機関内の利用 External or Internal Use	外部利用/External Use
ARIM半導体基盤PF 関連課題 Related to ARIM-SETI	指定なし / No Designation
横断技術領域 Cross-Technology Area	物質・材料合成プロセス/Molecule & Material Synthesis
重要技術領域 Important Technology Area	マテリアルの高度循環のための技術/Advanced materials recycling technologies 革新的なエネルギー変換を可能とするマテリアル/Materials enabling innovative energy conversion
キーワード Keywords	酸化炭素還元, 脱炭素, 触媒, 金属錯体, 資源循環技術 / Resource circulation technology

利用者と利用形態 / User and Support Type

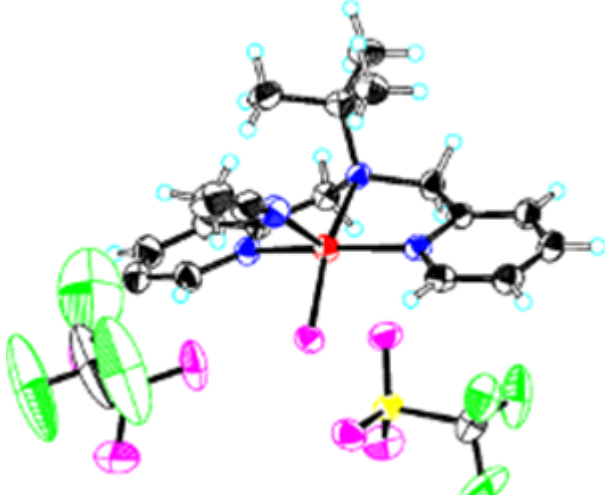
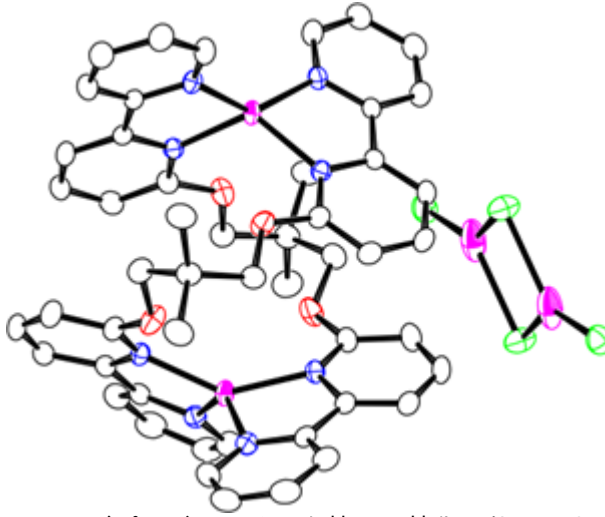
利用者名 (課題申請者) User Name (Project Applicant)	永田 央
所属名 Affiliation	名城大学工学部応用化学科
共同利用者氏名 Names of Collaborators Excluding Supporters in the Hub and Spoke Institutes	
ARIM実施機関支援担当者 Names of Supporters in the Hub and Spoke Institutes	岡野 芳則
利用形態 Support Type	機器利用/Equipment Utilization

利用した主な設備 / Equipment Used in This Project

利用した主な設備 Equipment ID & Name	MS-205 : 単結晶X線回折 (CCD-1) MS-206 : 単結晶X線回折 (CCD-2)
---------------------------------	--

報告書データ / Report

<p>概要 (目的・用途・実施内容) Abstract (Aim, Use Applications and Contents)</p>	<p>本研究では、二酸化炭素を還元して有機化合物を得るため、その触媒となる金属錯体を合成し、構造・反応性について追求するものである。前年度後期の施設利用で、アルキルジピコリルアミン配位子を持つ銅錯体について興味深い挙動が見られたため、今年度も継続して研究を進めている。また、今年度はビピリジン配位子をアルキル鎖で結合した化合物についても新たな進展が見られた。</p>
<p>実験 Experimental</p>	<p>【所属機関で実施】 (1) N上にアルキル基を持つジピコリルアミン誘導体を合成し、銅(II)トリフラート塩と反応させて、溶媒が2分子配位したと思われる錯体を得た。蒸気拡散法で単結晶を作成した。 (2) 2,2'-ビピリジン2分子を2,2-ジメチル-1,3-プロパンジイルジオキシ基で架橋した配位子を合成した。塩化銅(I)と反応させて、銅(I)錯体を得た。蒸気拡散法で単結晶を作成した。 【支援機関で実施】 分子科学研究所機器センターの Rigaku MERCURY CCD-1/CCD-2 装置を用いて、-100℃で単結晶X線構造解析測定を行った。X線は 50 mV/100 mA の MoKα 線を用い、CCDの露光は10~15秒とした。解析にはCrystalStructure ソフトウェアおよび SHELX ソフトウェアを用いた。</p>
<p>結果と考察 Results and Discussion</p>	<p>(1) N-t-ブチルジピコリルアミンと銅(II)トリフラート塩から得た錯体の構造解析に成功した (図1)。この錯体は四角錐構造で、ジピコリルアミンの3つの窒素原子が平面状に結合し、平面内の残りの配位座に水分子、四角錐の頂点位置にアセトニトリル分子が配位していた。2つのトリフラートアニオンは、水と水素結合しており、銅には配位していないことがわかった。 この錯体のサイクリックボルタモグラムでは、塩化物イオンが配位した錯体とは異なる挙動が見られていた。構造決定前は、トリフラートが配位していることによるものと推測していたが、実際にはトリフラートが配位していなかったことから、平面内に配位した水分子によることがわかった。この錯体の合成には無水の銅塩を用いたが、配位した水分子はアセトニトリル溶媒中に含まれた微量の水に由来するものと考えられる。 (2) 2分子のビピリジンを結合した二核化配位子は、6-ブromo-2,2'-ビピリジルと2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオールのナトリウム塩から合成した。配位子と塩化銅(I)をアセトン中で反応させて錯体を得た。この錯体の構造解析に成功した (図2)。2つの銅(I)中心がハロゲンで架橋されている構造を予想していたが、実際には銅(I)は2分子のビピリジンと結合して四配位構造を取り、ハロゲンは[Cu₂Cl₄]²⁻の対アニオンとして存在していることがわかった。この錯体のサイクリックボルタモグラムでは2つの酸化還元波が見られるが、これらは二核錯体の銅中心同士の相互作用によるものではなく、錯体と対アニオンの銅中心の酸化還元波がそれぞれ別に観測されたものと見られる。しかしながら、二核である対アニオン由来と見られる酸化還元波が一段階過程と見られること、およびESI-MSでは単核錯体に対応するピークのみが検出されることなど、図2の構造と整合しない結果があるため、溶液内では図2とは異なる形の化学種が存在している可能性が高い。引き続き研究が必要である。</p>

<p>図・表・数式 1 Figures, Tables and Equations 1</p>	 <p>図 1. N-t-ブチルジピコリルアミン銅(II)錯体の構造。</p>
<p>図・表・数式 2 Figures, Tables and Equations 2</p>	 <p>図 2. ビピリジン 2 分子を持つ二核化配位子による銅(I)二核錯体の構造。</p>
<p>その他・特記事項 (参考文献・謝辞等) Remarks(References and Acknowledgements)</p>	<p>装置利用にあたりご指導・ご協力いただいた、分子科学研究所の岡野芳則氏および機器センターの職員各位に感謝いたします。</p>

成果発表・成果利用 / Publication and Patents

<p>DOI (論文・プロシーディング) DOI (Publication and Proceedings)</p>	
<p>口頭発表、ポスター発表 および、その他の論文[1] Oral Presentations etc.</p>	<p>Haruna Yamada and Toshi Nagata, " Synthesis and electrochemical behaviors of dinuclear copper(I) complexes of trimethylenedioxy-bridged dinucleating ligands," the 105th CSJ Annual Meeting, March 27, 2025.</p>
<p>特許出願件数 Number of Patent Applications</p>	<p>0件</p>
<p>特許登録件数 Number of Registered Patents</p>	<p>0件</p>