

三脚型ピリジルピラゾールらせん錯体の脱プロトン化を伴う二量化挙動

(筑波大数理¹・分子研²・筑波大 TREMS³) ○田原 航太¹・松岡 亮太²・鍋島 達弥^{1,3}
 Deprotonation-Induced Dimerization Behavior of a Helical Tripodal Pyridylpyrazole Complex
 (¹Faculty of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba, ²LCCMS, Institute for Molecular Science, ³Tsukuba Research Center for Energy Materials Science (TREMS), University of Tsukuba) ○Kota Tahara,¹ Ryota Matsuoka,² Tatsuya Nabeshima^{1,3}

Control of self-assembling behavior is important to construct supramolecular assemblies with elaborate structures and functions. We have previously reported that the self-assembling a tripodal bipyridine metal complex via Schiff base formation gave a unique homochiral architecture in which the helical complex units were interdigitated with each other.¹⁾ In this study, we synthesized a tripodal pyridylpyrazole complex $[\text{LH}_3\text{Zn}]^{2+}$ comprising pyrazole NH moieties as a stimuli-responsive hydrogen bonding site (**Figure 1**). The reaction of $[\text{LH}_3\text{Zn}]^{2+}$ with base resulted in the formation of a homochiral hydrogen-bonded dimer $[\text{L}_2\text{H}_3\text{Zn}_2]^+$ via deprotonation of the pyrazole moieties. Interestingly, $[\text{LH}_3\text{Zn}]^{2+}$ acted as a strong Brønsted acid comparable to picric acid in this dimerization.

Keywords : Hydrogen bond, Intermolecular interaction, Dimerization, Brønsted acid, Pyrazole

分子の自己集合挙動の制御は、複雑な構造・機能を持った超分子集積体を構築するうえで重要な要素である。我々は以前、三脚型構造を持つビピリジン金属錯体がジアミン分子との Schiff 塩基形成により、らせん同士が噛み合った構造を持つホモキラル集積体を形成することを報告した¹⁾。本研究ではらせんの噛み合いを利用した自己集合挙動の外部刺激による可逆な制御を目的とし、水素結合部位としてピラゾールを導入した三脚型ピリジルピラゾール錯体 $[\text{LH}_3\text{Zn}]^{2+}$ を合成した (**Figure 1**)。この錯体は塩基の添加によって一部のピラゾール NH 部位が脱プロトン化し、分子間 NH-N 水素結合を介したホモキラル二量体 $[\text{L}_2\text{H}_3\text{Zn}_2]^+$ を形成した。また興味深いことに、この二量化の際に単量体 $[\text{LH}_3\text{Zn}]^{2+}$ は非常に強いブレンステッド酸として働いていることがわかった。

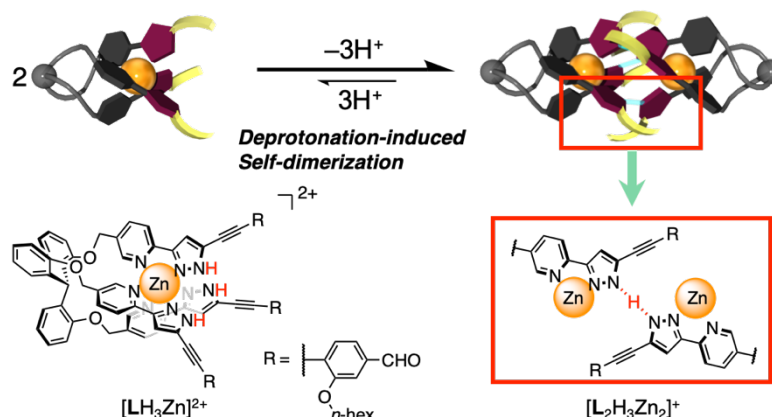


Figure 1. Deprotonation-induced self-dimerization of $[\text{LH}_3\text{Zn}]^{2+}$.

1) Nakamura, T.; Kimura, H.; Okuhara, T.; Yamamura, M.; Nabeshima, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 794.