

ビアントリル配位子を有する配位結合ケージ：側鎖の立体効果に基づく集合構造制御と分子内包能評価

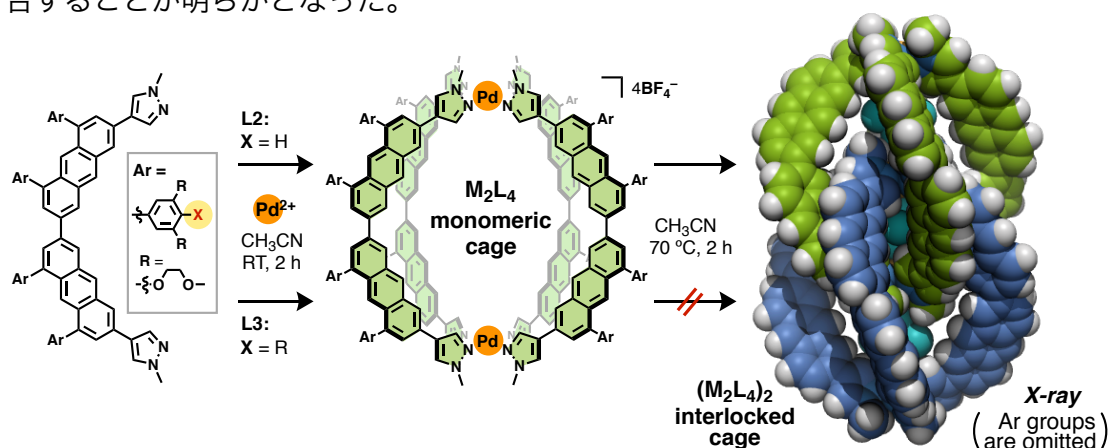
(東工大理) ○渡邊 颯汰・山科 雅裕・豊田 真司

Coordination cages with bianthryl ligand: Control of assembly structure based on the side-chain steric effect and evaluation of encapsulation ability (*School of Science, Tokyo Institute of Technology*) ○Sota Watanabe, Masahiro Yamashina, Shinji Toyota

Here we report selective construction of coordination-driven supramolecular cages through self-assembly of bianthryl ligands and Pd(II) ions. Depending on the number of side-chains on aryl groups, **L2**(X=H) formed interlocked cages (Pd_2L_4)₂ and **L3**(X=R) formed Pd_2L_4 monomeric cages, respectively, confirmed by NMR, MS, and X-ray analyses. DFT calculation clearly revealed the steric repulsion between the ligands increased as the number of the side-chains increased. Furthermore, the monomeric cage enables to encapsulate two organosulfonates within its cavity.

Keywords: coordination cage; self-assembly; steric effect; host-guest

湾曲した配位子 L と金属イオン M の自己集合からなる M_2L_4 配位結合ケージは、2つのケージが噛み合ったインターロックケージ (M_2L_4)₂ へと自発的に変化する事がある^[1]。本研究では、ビアントリル配位子を設計し、アリール側鎖の立体効果により M_2L_4 と (M_2L_4)₂ の集合構造を制御したのでその結果を報告する。配位子 **L2** (X=H) と Pd(II) イオンを 2:1 の比率で CH₃CN に加え室温で攪拌すると、 Pd_2L_4 が定量的に得られた。この溶液を加熱するとインターロックケージ (Pd_2L_4)₂ に変化することが NMR、MS と X 線結晶構造から明らかになった。(Pd_2L_4)₂ は 3 つの内部空間を持ち、それぞれにカウンターアニオンが取り込まれていた。一方、側鎖数が多い **L3** (X=R) は、**L2** と同様にケージ Pd_2L_4 を形成するが、その構造は長時間加熱しても維持された。この顕著な差は、配位子の側鎖間に働く立体効果に由来することが、DFT 計算より支持された。さらに、**L3** の Pd_2L_4 ケージは有機スルホン酸イオンと 1:2 の比で会合することが明らかとなった。



Reference

[1] M. Frank, M. D. Johnstone, G. H. Clever, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 14104.