

アニオンを包接した銅(I)多核カプセル錯体の刺激応答による可逆的な解離形成制御

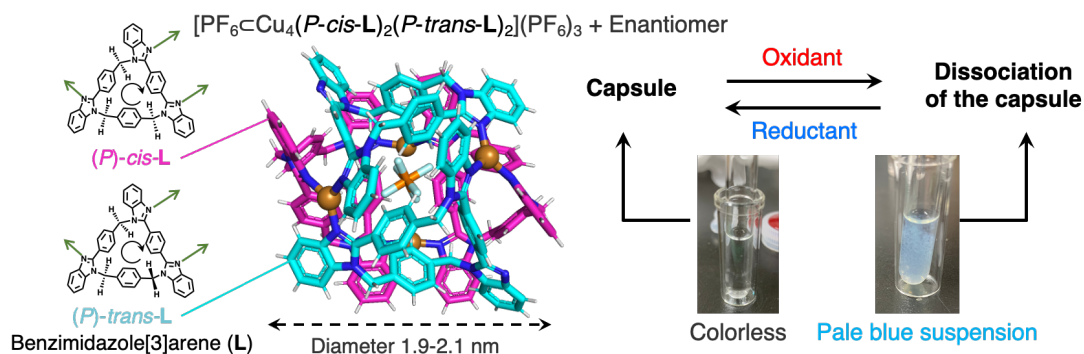
(東大院理) ○山田 慶彦・田代 省平・塩谷 光彦

Stimuli-responsive reversible dissociation and regeneration of a multinuclear copper(I) capsule complex encapsulating an anion (*Grad. Sch. of Sci.; The Univ. of Tokyo*) ○Yoshihiko Yamada, Shohei Tashiro, Mitsuhiko Shionoya

We have previously reported that self-assembly of copper(I) salts with a chiral macrocyclic ligand, benzimidazole[3]arenes (**L**)¹⁾ results in the formation of a capsule complex, $[\text{PF}_6\text{Cu}_4(\text{P-cis-L})_2(\text{P-trans-L})_2](\text{PF}_6)_3$, that has a flexible curved structure with three nitrogen coordination sites arranged on the periphery and encapsulates an anion. Here we report the stimuli-responsiveness of this Cu(I)-capsule complex. Focusing on the redox properties of copper(I), we have shown that the capsule is reversibly dissociated and formed by alternately adding an oxidant (ammonium peroxodisulfate) and a reductant (L-ascorbic acid).

Keywords : Capsule complex, Supramolecules, Cu(I) complex, Multinuclear complex, Redox

金属イオンと有機配位子により形成されるナノ空間を有する多核金属錯体は、特異的な触媒能や分子認識能を示すことから、近年では外部刺激に応じた機能を示す構造体の設計が注目されている。先に我々は、三つの窒素配位部位が環外周部に配置された柔軟な歪曲構造を持つキラルな大環状配位子、ベンズイミダゾール[3]アレーン(**L**)¹⁾と $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6$ を有機溶媒中で反応させることにより、アニオンを一つ包接したキラルな銅四核カプセル錯体 $[\text{PF}_6\text{Cu}_4(\text{P-cis-L})_2(\text{P-trans-L})_2](\text{PF}_6)_3$ とその鏡像異性体が生成することを明らかにした。今回、Cu(I)/Cu(II)間の酸化還元反応を利用したカプセルの解離形成について検討した結果、溶液中のカプセル錯体に対して過硫酸アンモニウムなどの酸化剤を加えることで Cu(I)が酸化され、¹H NMR スペクトルよりカプセルの解離が示唆された。Cu(II)への酸化は、酸化剤添加後に無色透明な溶液が青色に懸濁したことから定性的に確認された。また、得られた懸濁液に L-アスコルビン酸などの還元剤を加えることで Cu(II)が還元され、溶液が無色透明に戻ると同時に元の Cu(I)カプセル錯体の再形成が NMR より示された。本発表では、酸化還元刺激によるキラルな銅四核カプセル錯体の可逆的な解離形成反応について詳細を報告する。



1) S. Tashiro, T. Umeki, R. Kubota and M. Shionoya, *Chem. Sci.* **2018**, 9, 7614- 7619.