4 つの酸化活性補助配位子を導入した Zn_4L_4 ケージのアニオン認識制御

（東理大理）○佐藤 颯・緒方 大二・湯浅 順平

Anion binding affinity control of Zn_4L_4 cage with four redox-active co-ligands

(*Fac. Sci., TUS*) ○Sou Sato, Daiji Ogata, Junpei Yuasa

Supramolecular cage complex can encapsulate guest molecules depending on their central cavity size, which is expected for application of molecular delivery systems. To this aim, on/off guest binding property is required for the cage complexes. In this context, recently, we have successfully performed dynamic anion recognition in response to temperature and oxidation by Zn_4L_4 complex constructed from C_3-symmetric ligand centered on phosphine and Zinc ion.[1] In this work, we synthesized C_3-symmetric ligand (L^1) and redox-active co-ligand (L^2) and investigated the effect of redox activity in L^2 on anion binding affinity of $Zn_4L_4^1$ cage. Zn, L^1 and L^2 are suggested that these form $Zn_4(L^1)_4(L^2)_4$ cage and the cage encapsulate BF_4^- by stacked ^{1}H NMR. (Figure 1)

Keywords : Supramolecular complex, C_3-symmetric ligands, Zinc ion, Anion recognition

超分子ホスト錯体は孤立した内部空間を錯体設計によって容易に構築することができ、この内部空間の大きさに適したゲスト分子の包摂が可能である。一方で、超分子ホスト錯体の多くはゲスト分子との結合力を変調するためのトリガー要素を持たないため、外部刺激を用いたゲスト分子の放出と取り込みができない。超分子ホスト錯体による分子輸送システムを実現するためには、光や熱、酸化還元反応などの外部刺激によりゲスト分子との結合定数を調整できるトリガー機能が必要である。これに関連して当研究室では、リン原子を中心リンカーとする C_3 対称性配位子の酸化反応に応答したアニオンゲストの放出について報告している。[1]

本研究では C_3 対称性配位子(L^1)と酸化還元活性を持つ補助配位子(L^2)との heteroleptic 型の超分子ホスト錯体を合成し、補助配位子の酸化還元によってホスト錯体内部に取り込まれたゲスト分子の放出と再取り込みを可能にする超分子システムの開発を目的に研究を行った。L^1溶液に $Zn(OSO_2CF_3)_2$ を 1.25 当量、L^2 を 1 当量添加すると$(Zn_4L^1_4)(L^2)_4$ 錯体を形成することが ^{1}H NMR から示唆された。(Figure 1a)。また、この$(Zn_4L^1_4)(L^2)_4$錯体に対して BF_4^-を滴下すると ^{1}H NMR のピークが変化して 1 当量のとき飽和したことから、$(Zn_4L^1_4)(L^2)_4$ 錯体の内部に BF_4^-が一つ包摂されていることが示唆された(Figure 1b)。

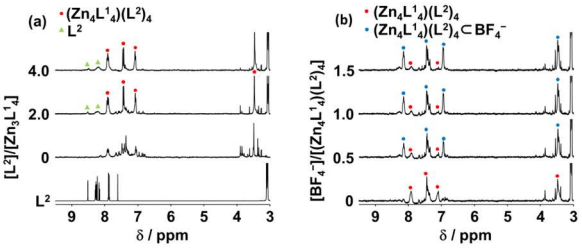

Figure 1. (a) Stacked ^{1}H NMR spectra of Zn_3L_4 (2.4×10^{-4} M) with the presence of L^2 ($0–9.6\times10^{-4}$ M) in CD_3CN at 298 K. (b) Stacked ^{1}H NMR spectra of $(Zn_4L^1_4)(L^2)_4$ (2.2×10^{-4} M) with the presence of $NBu_4{\cdot}BF_4$ ($0–3.3\times10^{-4}$ M) in CD_3CN at 298 K.

1) Hamashima, K, and Yuasa, J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, *61*.

© The Chemical Society of Japan