

光応答性を付与した非対称型 Pd₃L₆ ケージのアニオン認識制御

(東理大理) ○笹木 美里・緒方 大二・湯浅 順平

Anion binding affinity control of Pd₃L₆ cage having photo-responsive unsymmetrical ligands (*Fac. Sic., TUS*) ○Misato Sasaki, Daiji Ogata, Junpei Yuasa

Well-defined supramolecular architectures can be rationally designed by building components with high symmetry. Recently, dynamic cage complexes capable of uptake and release of incorporating guests has have been extensively studied for future development of molecular transport systems, where the cage structure can be transformed in response to external stimuli. We have reported dynamic supramolecular complexes with an unsymmetric ligand introducing a coordination site. In this study, we synthesized the new azobenzene-based ditopic ligand (L), and confirmed photo-responsive. UV/Vis absorption spectra of L with Pd²⁺ showed a change in response to [Pd²⁺]/[L]₀ = 0.50. Then, we measured accurate mass spectrometry of L with 0.50 equiv. of Pd²⁺, where peaks of the Pd₃L₆ complex were observed. Furthermore, anion recognition of the Pd₃L₆ complexes were evaluated by light stimulation. **Keywords :** Unsymmetrical ligands; Palladium ion; Anion Recognition; Photo-Responsible

人工超分子錯体は高い対称性を有する構成要素から熱力学的に安定で静的な構造体を形成することができる。一方で最近、光などの外部刺激に応答して構造を転移させ、ゲスト分子の捕捉と放出を制御する分子輸送に応用可能な人工ケージ型錯体が開発されている。これに関して当研究室では、異なる配位結合力を持つ配位サイトを導入した非対称性配位子を用いた動的超分子錯体について報告している¹。

本研究ではこの動的超分子錯体に直行したトリガー因子として光応答性部位を付与し、化学量論と光反応とが連動したゲスト分子の取り込み／放出機構の構築を目的に研究をおこなった。光応答性を持つアゾベンゼンの3,5位に、三重結合を介してイミダゾール環とピリジン環を導入した、新規非対称性配位子 L を合成した。L は ¹H NMR スペクトル測定および精密質量分析で合成と、UV 光照射による異性化を確認した。次に、L と Pd²⁺との錯体形成を調べるため、L に対して Pd²⁺を添加し、その変化を紫外可視吸収スペクトルから追跡すると、L と Pd²⁺のモル比が 2 : 1 のときに変曲点が見られた(Figure)。さらに、L と Pd の濃度比を 2 : 1 に調製し、精密質量分析を行った結果から Pd₃L₆ で錯体形成することがわかった。また、Pd₃L₆ 錯体の存在下に NBU⁺・ReO₄⁻を添加すると、¹H NMR スペクトルの化学シフト値が変化したことから Pd₃L₆ と ReO₄⁻の相互作用が示唆された。

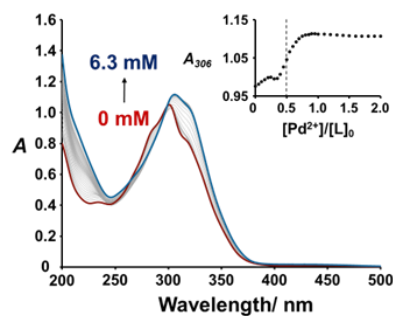


Figure. UV-vis absorption spectra of L (2.1×10^{-5} M) in CH₃CN with the absent (red line) and the presence of [Pd(CH₃CN)₄](BF₄)₂ (6.3×10^{-5} M)(blue line) at 298 K. Inset: Plot of absorbance at 306 nm vs. [Pd²⁺]/[L]₀.

- 1) Ogata, D.; Yuasa, J., *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, 58,18424-18428.