

非対称性配位子を利用した Zn 超分子錯体の合成

(東理大理) ○石原 多佳子・湯浅 順平

Synthesis of Zinc (II) Complexation Having Nonsymmetrical Ligands

(Fac. Sci. TUS) ○Takako Ishihara, Junpei Yuasa

In this work, we have synthesized a new ditopic ligand having imidazole/pyridine as coordination sites (ImPyAcrN) at positions 2 and 7 of acridine via ethynyl spacer. UV/Vis absorption spectra of L with $\text{Zn}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2$ showed a biphasic change in response to the molar ratio of $[\text{Zn}^{2+}]/[\text{ImPyAcrN}]=0.50$. then, we measured ESI Mass of ImPyAcrN with 0.25 and 0.50 equiv. of $\text{Zn}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2$, where intense single peaks assignable to the $\text{Zn}(\text{ImPyAcrN})_4$ and $\text{Zn}_2(\text{ImPyAcrN})_4$ complexes were observed.

Keywords : Nonsymmetrical ligand, Supramolecular complex, Zinc, Acridine

自然界のタンパク質などのトポロジーは、非対称性を持つ構成成分の自己組織化から高い対称性を示す構造体を形成する。一方、超分子錯体の多くは高い対称性を持つように設計されており、天然構造の模倣には、対称性を持たない超分子構造を選択的に構築できる合理的な設計戦略の確立が必要である。これに関して、当研究室では、カルバゾールに異なる配位結合力を持つ配位サイトを配置した非対称性配位子を用いた、動的超分子錯体を報告している¹。

本研究では、分子骨格にアクリジンを採用し、その2,7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 ImPyAcrN を合成した。非対称性配位子と遷移金属による超分子錯体の設計や制御を目的に研究を行った。ImPyAcrN は ^1H NMR 及び質量分析(ESI-MS)で同定した。

ImPyAcrN と Zn^{2+} との錯形成を調べるため、ImPyAcrN と $\text{Zn}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2$ との紫外可視吸収スペクトルを測定すると、等吸収点を持つスペクトル変化が観測された(Figure 1)。ImPyAcrN と Zn^{2+} のモル比($[\text{Zn}^{2+}]/[\text{ImPyAcrN}]_0$)で滴定曲線を作ると、 $[\text{Zn}^{2+}]/[\text{ImPyAcrN}]_0=0.50$ に変曲点がある一段階の変化であったことから、 $[\text{Zn}^{2+}]/[\text{ImPyAcrN}]_0=1:2$ の量論比で錯形成することがわかった(Figure 1 Inset)。

また、 Pd^{2+} との錯形成についても検討した。紫外可視吸収スペクトルの滴定実験では、二段階の変化があり、 $[\text{Pd}^{2+}]/[\text{ImPyAcrN}]_0=0.25, 0.50$ に変曲点が見られた。さらに ESI-MS で $\text{Pd}(\text{ImPyAcrN})_4$ のピークを確認したことから、 $[\text{Pd}^{2+}]/[\text{ImPyAcrN}]_0=1:2, 1:4$ の量論比で錯形成することが示唆された。

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

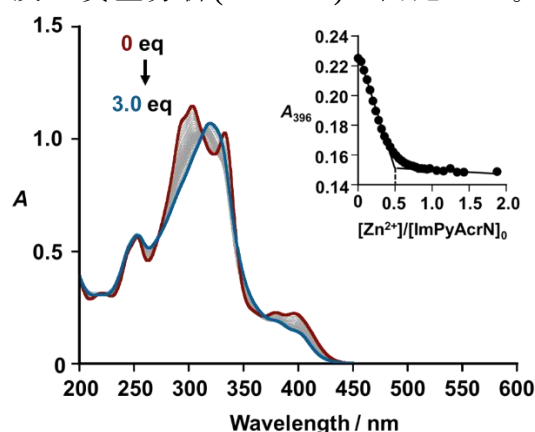


Figure 1. UV-vis absorption spectra of ImPyAcrN (concentrations: 1.7×10^{-5} M) in the presence of $[\text{Zn}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2]$ ([0 equiv (red lines) to 3.0 equiv (blue lines)]) in CH_3CN . Inset: Plot of absorbance at 396 nm vs. $[\text{Zn}^{2+}]/[\text{ImPyAcrN}]_0$.