超分子錯体の動的過程を制御する

（名大院工）○酒田 陽子
Control of Dynamic Processes in Supramolecular Metal Complexes (*Graduate School of Engineering, Nagoya University*) ○Yoko Sakata

Metal-assisted self-assembly is a powerful strategy to construct two- or three-dimensional structures. Self-assembled products are generally obtained under *thermodynamic* control, but their *kinetic* behavior has not been explored in detail. Elucidation of the self-assembling pathway and intermediates would be important not only in understanding phenomena in nature but also in designing new functional molecules with time-programmable functions. In this presentation, I will present an unusual kinetic template effect during the metal-assisted self-assembly and fine-tuning of formation speed of metallorotaxane, based on unique interaction between oligoethers and metal complex unit and addition of catalyst.
Keywords : Supramolecular Chemistry; Metal Complexes; Kinetic Control; Self-Assembly, Molecular Recognition

金属配位結合を駆動力とする自己集合は、有機配位子と金属イオンを溶液中で混合するだけで一段階かつ高収率で環状分子や三次元構造を形成できる手法である。これは熱力学的に最も安定な種が選択的に得られるという原理に基づいているが、その平衡状態に至る過程そのものを精密に制御するという研究例は未だ少ない。この自己集合における速度論的な過程の制御により、従来の熱力学的制御では得られない新しい分子構築手法や機能創出につながると期待される。本研究では、オリゴエーテルとの特異な相互作用による錯体ユニットの安定化と配位子交換速度を加速させる触媒添加という二種類の手法を巧みに組み合わせることで、金属配位結合をベースとした自己集合過程のエネルギーランドスケープを制御し、構成要素が集合構造に至る過程や、集合構造が異なる集合構造へと変化する過程の流れを時間軸で精密に制御することに成功したので、それについて発表する。

これまでに我々は、2,3,6,7-テトラアミノトリプチセン **L**[1] とパラジウム(II)イオンの自己集合の際にトリエチレングリコール鎖を有するピラー[6]アレーン誘導体 **T-P6** をテンプレートとして用いることで五核メタロナノベルトの選択的形成に成功した (Figure 1a) [1)]。このテンプレート自己集合において、ピラー[6]アレーン骨格のサイズに加えて、側鎖に導入したトリエチレングリコール鎖とメタロナノベルトの Pd(II)-フェニレンジアミン錯体部位との多点水素結合が重要であることを明らかにした。この特異な相互作用が自己集合過程の熱力学的制御だけでなく、速度論的制御にも効果的に働くと考えた。その効果について調べるため、最初にオリゴエーテル鎖の長さやコアの構造の異なる様々なテンプレート分子を合成し、メタロナノベルト形成時にそれぞれの分子を共存させることで特定のメタロナノベルトに対するテンプレート効果を調べた。その結果、ピラー[5]アレーン誘導体 **T-P5** において、四核メタロナノベルトが選択的に生成することを明らかにした。また、四核メタロナノベルトが形成され

© The Chemical Society of Japan

る過程を詳細に調べたところ、五核メタロナノベルトが速度論的生成物となる特異な速度論的テンプレート効果を見出した(Figure 1b)。室温においてこの五核メタロナノベルトから四核メタロナノベルト変換は非常に遅いため、メタロナノベルト形成時の反応時間や温度を制御することで、1 つのテンプレート分子からサイズの異なる 2 種のメタロナノベルトの選択的形成に成功した。さらに、これらの構造変換を加速させる試薬として臭化物イオンを、減速させる試薬として銀(I)イオンをそれぞれ添加することで、構造変換の加速と抑制を自在に制御できることを明らかにした。

メタロナノベルトの構造変換速度の制御の手法を、環状オリゴエーテルである **27C9** からなるメタロロタキサン構造の形成・解離速度の制御にも用いた [2]。メタロナノベルトの部分構造である$[PdL^2_2]^{2+}$と **27C9** を混合するとメタロロタキサンが得られること、またその形成速度は半減期 122 分と非常に遅いことを見出した。それに対し、構造変換を促進させる臭化物イオンを添加することで、メタロロタキサンの形成速度は 27 倍加速された(Figure 1c)。また、このメタロロタキサンの解離過程についても臭化物イオンの添加によって 52 倍加速させることに成功した。このように構成要素の化学変換を伴うことなく、メタロロタキサンの形成・解離速度を大幅に加速できることを明らかにした。

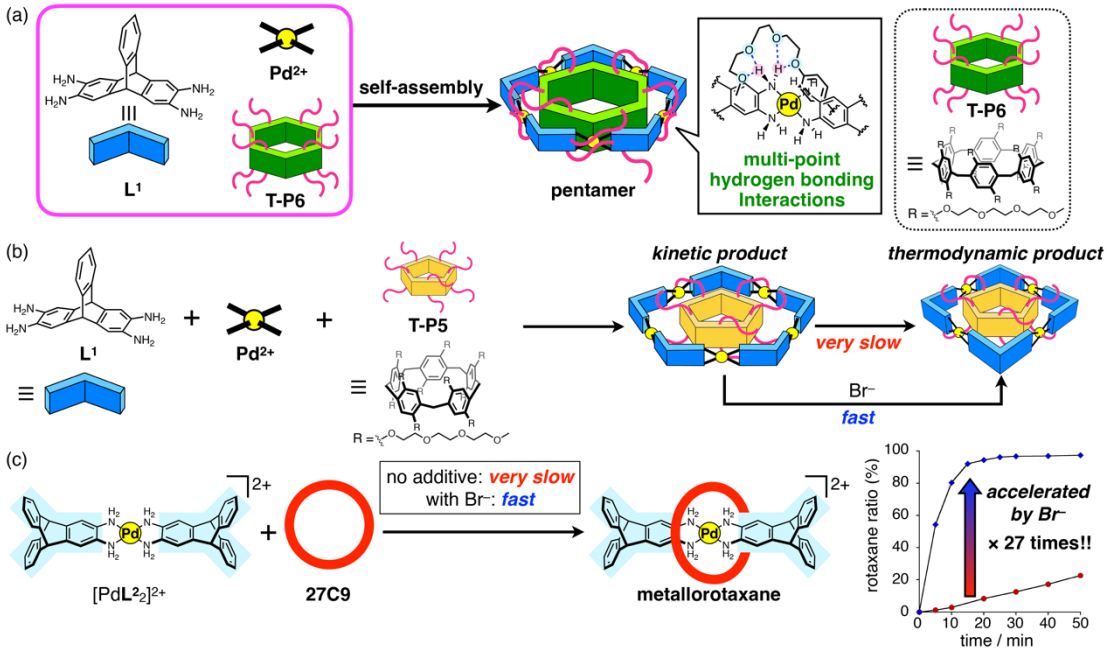

Figure.1 (a) Selective formation of the pentamer metallonanobelt by template-directed self-assembly. (b) Kinetic template effect of metallonanobelt formation. (c) On-demand acceleration of metllorotaxane formation.

1) Y. Sakata, R. Yamamoto, D. Saito, S. Akine, *et al., Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 15500-15506.
2) Y. Sakata, R. Nakamura, T. Hibi, S. Akine, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202217048.

© The Chemical Society of Japan