環状コバルト(III)メタロホストを有するロタキサンのアミン添加による動的構造変換

（金沢大院自然[1]・金沢大 WPI-NanoLSI[2]）○山本 美里[1]・酒田 陽子[1,2]・秋根 茂久[1,2]

Dynamic Structural Conversions of Rotaxanes Having a Cyclic Cobalt(III) Metallohost by Addition of Amines

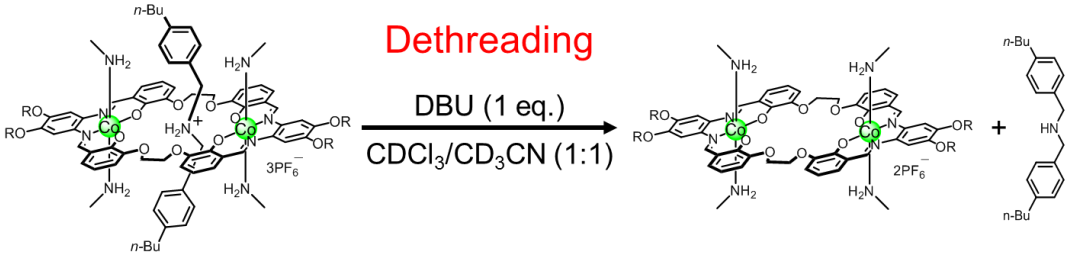
([1]*Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University*・[2]*WPI Nano Life Science Institute, Kanazawa University*) ○Misato Yamamoto,[1] Yoko Sakata,[1,2] Shigehisa Akine[1,2]

We synthesized a new metallorotaxane ([**L**$Co_2(MeNH_2)_4$•(H**A**)]$(PF_6)_3$) composed of a secondary ammonium cation and a macrocyclic cobalt(III) metallohost in which two methylamine ligands axially coordinate to each cobalt(III) ion. Upon the addition of DBU, the axle molecule was dethreaded from the metallohost. This dethreading reaction efficiency depends on the kinds of the metal ions in the metallohost and bulkiness of the stopper units in the axle molecule. We also investigated the efficiency of the ligand exchange and the structural conversion of this rotaxane upon the addition of various amines.

Keywords : Rotaxane; Structural Conversion; Dethreading; Ligand Exchange

インターロック分子の絡み合い構造を状況に応じて制御することは重要である。例えばロタキサンにおいて、外部刺激により輪分子に貫通していた軸分子を抜くことができれば、任意のタイミングで輪分子などを放出する機能性分子として有用となる。本研究では、輪分子骨格にコバルト(III)を導入したメタロロタキサンに対して塩基である DBU を添加することで、輪分子が開環せずに軸分子が抜けるという興味深い現象を見出した。

二核コバルト(III)ロタキサン[**L**$Co_2(MeNH_2)_4$•(H**A**)]$(PF_6)_3$ に DBU を 1 当量添加したところ、輪分子に貫通していた軸分子がデスレッディングし、フリーの輪分子[**L**$Co_2(MeNH_2)_4$]$(PF_6)_2$ と軸分子 **A** が生成したことが確認された。この構造変換は軸分子の-NH_2-基の脱プロトン化に起因しており、導入している金属の違いや、軸分子のストッパー部位の嵩高さの違いによってその効率が変わることが示唆された。また、このコバルト(III)ロタキサンに対して様々な二級アミンを添加し、コバルト(III)上のメチルアミン配位子の交換による構造変換を試みた結果についても報告する。



[**L**$Co_2(MeNH_2)_4$•(H**A**)]$(PF_6)_3$ [**L**$Co_2(MeNH_2)_4$]$(PF_6)_2$ **A**

© The Chemical Society of Japan