

Pd(II)-フェニレンジアミン錯体部位をもつ軸分子を用いた新規動的ロタキサンの構築

(金沢大院自然¹・金沢大 NanoLSI²) ○日比 敏博¹・酒田 陽子^{1,2}・秋根 茂久^{1,2}

Synthesis of Dynamic Rotaxanes Containing an Axle with Pd(II)-phenylenediamine Complex Moiety (¹Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University, ²WPI Nano Life Science Institute, Kanazawa University) ○Toshihiro Hibi,¹ Yoko Sakata,^{1,2} Shigehisa Akine^{1,2}

We synthesized novel rotaxanes containing Pd(II)-phenylenediamine complex as an axle component. A mononuclear complex $[\text{PdL}_2]^{2+}$ was synthesized by the complexation of 2,3-diaminotriptycene with Pd(II) ion in acetonitrile. When $[\text{PdL}_2]^{2+}$ and DB30C10 were mixed in acetonitrile, the rotaxane in which the Pd(II)-phenylenediamine unit is threaded through the DB30C10 cavity was gradually formed as confirmed by ¹H NMR spectroscopy.

Keywords : Rotaxane; Crown ether; Palladium complex; Multi-point hydrogen bond

軸分子に金属イオンを導入したロタキサンは、配位結合の可逆性によって輪の出入りの制御などが可能な分子機械部品としての利用が期待される。一方で当研究室では、トリエチレンオキシ(TEO)鎖が導入されたピラー[6]アレーンをテンプレートとした自己集合によって五核メタロナノベルト $[\text{Pd}_5\text{L}'_5]^{10+}$ が選択的に形成されることを見出してきた¹。この錯形成では Pd(II)-フェニレンジアミン錯体部位と TEO 鎖の間に働く多点水素結合が鍵となっている。そこで本研究では、メタロナノベルトの部分構造である単核錯体 $[\text{PdL}_2]^{2+}$ を軸分子として、クラウンエーテル誘導体と相互作用させることで、新たな動的特性を持つロタキサンの構築を目指した。

軸分子 $[\text{PdL}_2]^{2+}$ と DB30C10 とをアセトニトリル中で混合したところ、速やかに Side-on 錯体が生成した後、数日かけてゆっくりとロタキサン構造へと変化した(Figure 1)。DB30C10 の空孔内に金属錯体部位が貫通したロタキサン構造をとっていることは、単結晶 X 線構造解析から確かめられた。またロタキサンの形成効率がクラウンエーテルの環サイズや剛直性に大きく依存することも見出したので、それについても報告する。

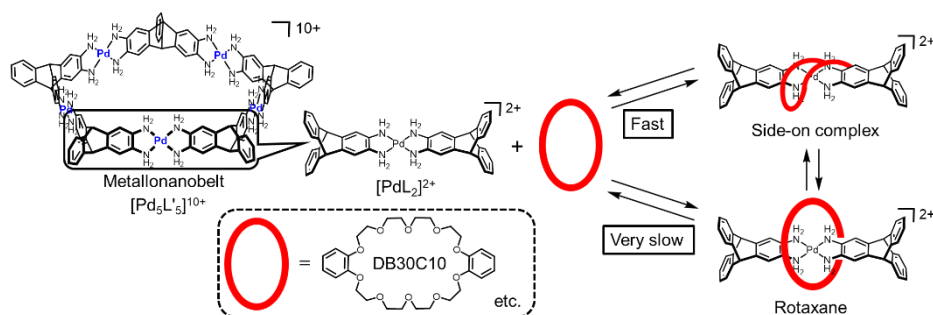


Figure 1. Complexation behavior of $[\text{PdL}_2]^{2+}$ with crown ethers.

1) Y. Sakata, R. Yamamoto, D. Saito, S. Akine, *et al.*, *Inorg. Chem.* **2018**, 57, 15500-15506.