

トリフェニルベンゼン骨格を有する新規なニッケル三核メタロクリプタンドの合成

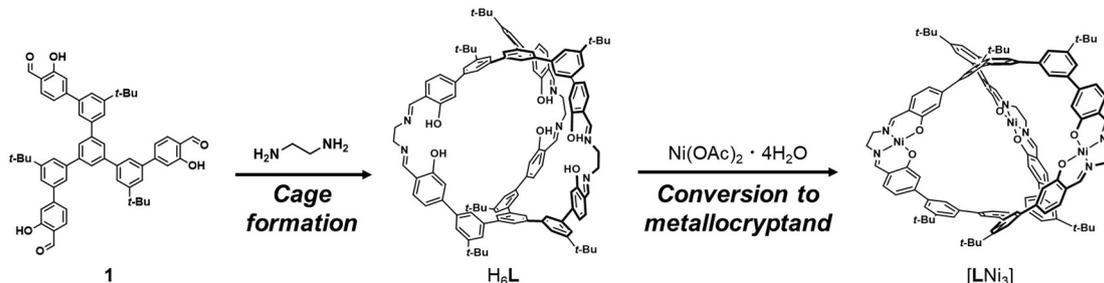
(金沢大院自然¹・金沢大 WPI-NanoLSI²) ○井手 瞭¹・酒田 陽子^{1,2}・秋根 茂久^{1,2}
 Synthesis of a Novel Trinickel(II) Metallo cryptand Having a Triphenylbenzene Scaffold
 (¹Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University, ²WPI Nano Life Science Institute, Kanazawa University) ○Ryo Ide,¹ Yoko Sakata,^{1,2} Shigehisa Akine^{1,2}

In this study, we synthesized a metallo cryptand having a large cavity for organic guest recognition. A new tris(salen)-type organic cage H_6L was synthesized from ethylenediamine and a new triphenylbenzene derivative **1**, which has three salicylaldehyde moieties. This cage ligand was converted into the trinuclear helical nickel(II) metallo cryptand $[LNi_3]$ by the complexation with nickel(II) acetate. The X-ray crystallographic analysis revealed that the complex has a triple-helical structure.

Keywords : Cryptand; Dynamic covalent bond; Metal complexation

動的らせん型ホストは外部刺激に応答して特有のらせん反転現象を示し、スイッチングが可能な不斉分子認識場として注目を集めている。我々はこれまでに三つの Saloph 型配位部位を持つらせん型ニッケル(II)メタロクリプタンドを合成し、グアニジニウムイオンの認識によってらせん反転速度の制御が可能であることを見出してきた。本研究ではより大きな有機分子の認識を期待し、サイズを拡張したメタロクリプタンドの合成を目指した。

三つのサリチルアルデヒド部位を含むトリフェニルベンゼン誘導体 **1** を新規に合成した。**1** とエチレンジアミンをクロロホルム/アセトニトリル中で混合したところ、三つの Salen 配位部位を持つかご型分子 H_6L が生成したことを ESI-MS 測定により確認した。¹H NMR スペクトルでは D_{3h} 対称性を示す 1 セットの NMR シグナルが観測され、結晶中では上下のトリフェニルベンゼン部位のヘリシティ(右巻き・左巻き)が異なるメソ体の配座をとることが X 線結晶構造解析から明らかになった。 H_6L に酢酸ニッケルを添加することで、新規なニッケル(II)メタロクリプタンド $[LNi_3]$ を合成した。X 線結晶構造解析の結果、 $[LNi_3]$ は上下のヘリシティが同一である三重らせん構造を有していることが明らかになった。



1) Akine, S.; Miyashita, M.; Piao, S.; Nabeshima, T. *Inorg. Chem. Front.* **2014**, *1*, 53-57.