

キサンテン型環状二核コバルト(III)メタロホストの配位子交換による構造変換とゲスト認識挙動の制御

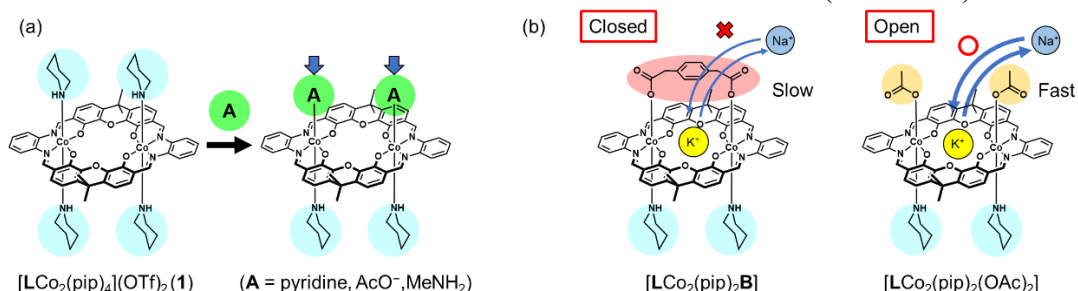
(金沢大院自然¹・金沢大 NanoLSI²) ○大藏 健史¹・酒田 陽子^{1,2}・秋根 茂久^{1,2}
 Structural Conversions of Xanthene-based Dinuclear Macrocyclic Cobalt(III) Metallohosts by Ligand Exchange and Control of Their Guest Recognition Behavior (¹Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University, ²WPI Nano Life Science Institute, Kanazawa University) ○Kenji Okura,¹ Yoko Sakata,^{1,2} Shigehisa Akine^{1,2}

We synthesized a new cobalt metallohost [$\text{LCo}_2(\text{pip})_4(\text{OTf})_2$ (**1**) (pip = piperidine) in which two saloph moieties are connected by xanthene scaffolds. Two pip ligands in **1** on the same side were selectively replaced by the ligand **A** (= pyridine, acetate, MeNH_2). We also synthesized singly-bridged complex [$\text{LCo}_2(\text{pip})_2\text{B}$] using site-selective ligand exchange with H_2B (= 1,4-phenylenediacetic acid). The guest uptake/release rates of the singly-bridged complex were much slower than those of the corresponding non-bridged complex.

Keywords : Metallohost; Ion recognition; Ligand exchange; Guest exchange

超分子ホスト化合物において、主骨格を保持したまま化学修飾を行うことができれば、ホストの認識能が制御可能になると期待される。本研究では、キサンテン骨格を有する新規コバルトメタロホスト [$\text{LCo}_2(\text{pip})_4(\text{OTf})_2$ (**1**) (pip = ピペリジン)]を用いて、様々な配位子との配位子交換を検討した(Scheme 1a)。その結果、位置選択的な配位子交換が起こることを見出した。また、この配位子交換を利用して単架橋錯体を合成し、架橋構造の有無によるゲスト認識挙動の比較を行った。

錯体 **1** を合成し、これに対して軸配位子 **A** (= ピリジン、酢酸イオン、メチルアミン)を加えると、四つのピペリジン配位子のうち環平面に対して同じ側に位置する二つのピペリジンが **A** に位置選択的に交換されることが各種スペクトル測定および X 線結晶構造解析から明らかとなった。また、この軸配位子交換の位置選択性に基づいて、錯体 **1** と 1,4-フェニレン二酢酸(H_2B)の反応により単架橋錯体 [$\text{LCo}_2(\text{pip})_2\text{B}$] を合成した。上部の開口部が閉じている単架橋錯体は開いた構造である無架橋錯体よりも K^+ から Na^+ へのゲスト交換速度が遅くなることが明らかとなった(Scheme 1b)。



Scheme 1. (a) Ligand exchange behavior of [$\text{LCo}_2(\text{pip})_4$]²⁺. (b) Structures and guest recognition behavior of [$\text{LCo}_2(\text{pip})_2\text{B}$] and [$\text{LCo}_2(\text{pip})_2(\text{OAc})_2$].