

Saloph 骨格を有する新規な水溶性ニッケル(II)メタロクリプタンドの合成とゲスト認識

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

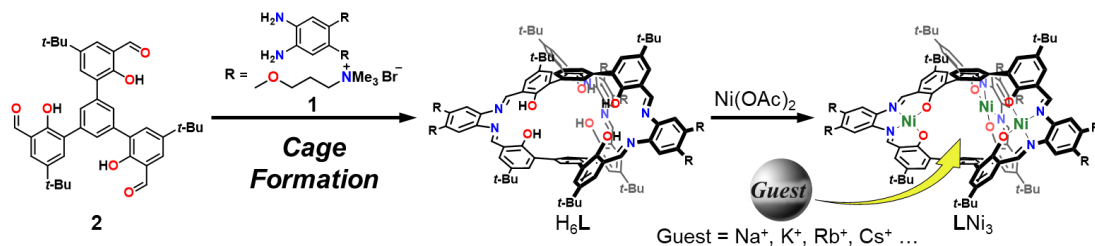
Synthesis and Guest Recognition of a Novel Water-Soluble Nickel(II) Metallocryptand Having Saloph Structures (¹Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University, ²Nano Life Science Institute, Kanazawa University) ○Yu Yamamoto,¹ Yoko Sakata,^{1,2} Shigehisa Akine^{1,2}

A new cryptand-based host molecule **H₆L** containing three saloph coordination sites was synthesized by the reaction of a phenylenediamine derivative **1** having two hydrophilic trimethylammonium groups with trialdehyde **2**. **H₆L** was converted into a novel water-soluble nickel(II) metallocryptand **LNi₃** by the complexation with nickel(II) acetate. **H₆L** and **LNi₃** recognized alkali metal ions such as Na⁺, K⁺, Rb⁺, and Cs⁺ in CH₃CN/MeOH=1/1 (v/v), and their recognition ability was enhanced nearly 100-fold by the metalation of **H₆L**. **LNi₃** selectively recognized Rb⁺, and the Rb⁺/Cs⁺ selectivity coefficient was estimated to be about 10. The guest recognition behavior in aqueous solvents will be also presented.

Keywords : Water-soluble molecule; Metallocryptand; Guest recognition; Metal complexation

我々はこれまでに三つの saloph 配位部位を持つニッケル(II)クリプタンド型ホスト分子を合成し、CHCl₃/DMSO=9/1(v/v)といった有機溶媒中におけるアルカリ金属イオンなどのゲスト認識能を明らかにしてきた^{1),2)}。一方、水などの高極性溶媒中では強い溶媒和や疎水効果により有機溶媒中とは異なるゲスト認識挙動が見られる可能性がある。そこで本研究では、クリプタンド型ホスト分子の側鎖に親水性置換基を導入し、高極性および含水溶媒中での新たなゲスト認識挙動を期待した。

親水性基としてトリメチルアンモニウム基を持つフェニレンジアミン誘導体 **1** とトリアルデヒド **2** をクロロホルム/メタノール中で混合することで、新規クリプタンド型ホスト分子 **H₆L** を合成した。また、**H₆L** に酢酸ニッケル(II)を添加することで新規な水溶性ニッケル(II)メタロクリプタンド **LNi₃** を合成した。これらのホスト分子はいずれも CH₃CN/MeOH=1/1(v/v)溶媒中で Na⁺、K⁺、Rb⁺、Cs⁺などのアルカリ金属イオンを認識し、ニッケルが配位することでその認識能は 100 倍近く向上した。特に **LNi₃** は Rb⁺を選択的に認識し、Cs⁺に対する Rb⁺の選択性係数は 10 程度と比較的大きな値を示した。さらに、含水溶媒中でのゲスト認識挙動についても併せて報告する。



Scheme 1. Synthetic scheme of **H₆L** and **LNi₃**.

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

2) Akine, S.; Miyashita, M.; Nabeshima, T. *Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 12961-12971.