

三種類の二座配位子からなる準安定 Pd₄L₈ かが形錯体の速度論自己集合

(東大院総合文化¹⁾) ○竹内 啓介¹・真田 直樹¹・阿部 司¹・平岡 秀一¹

Kinetic self-assembly of metastable Pd₄L₈ cage-shaped complex composed of three kinds of ditopic ligand (¹*Graduate School of Arts and Sciences, The University of Tokyo*) ○Keisuke Takeuchi¹, Naoki Sanada¹, Tsukasa Abe¹, Shuichi Hiraoka¹

Metastable [Pd₄L₄^AL₂^BL₂^C]⁸⁺ cage-shaped complexes composed of three kinds of ditopic ligands (L^A, L^B, and L^C) were selectively produced from a *trans*-[Pd₂L₂^A(CH₃CN)₄]⁴⁺ ring as a key intermediate. The tetranuclear Pd(II) cages were characterized by various NMR measurements. The formation of the tetranuclear cages was affected by the order of the addition of the ditopic ligands (L^B and L^C) to the *trans*-ring. The tetranuclear cage complexes were converted into a mixture of homoleptic assemblies by heating, while the cages are stable for one month at room temperature. These results indicate that the tetranuclear cages were metastable assemblies produced under kinetic control. In the presence of excess CH₃CN the cage formations were accelerated to improve the yields of the cages, which suggests that error corrections of Pd(II)–L coordination bonds were made by the coordination of CH₃CN to Pd(II) centers.

Keywords : *self-assembly, Pd(II), kinetic control, cage complex*

三種類の二座配位子からなる準安定な [Pd₄L₄^AL₂^BL₂^C]⁸⁺ かが形錯体を *trans*-[Pd₂L₂^A(CH₃CN)₄]⁴⁺ 環状錯体を鍵中間体として選択的に形成することに成功した。四核かが形錯体は各種 NMR 測定によって構造同定した。四核かが形錯体の生成は、*trans*-環状錯体へ加える二座配位子(L^BとL^C)の順番に依存した。四核かが形錯体は室温で一ヶ月間安定だったが、加熱によってホモレプティックな集合体の混合物へ変換したことから、四核かが形錯体は速度論支配によって生成した準安定種であることが明らかになった。さらに、CH₃CN の過剰な添加によって四核かが形錯体の形成が加速され収率が向上したことから、CH₃CN が Pd(II) 中心へ配位することで Pd(II)–L 配位結合のエラー修復が行われたことが示唆された。

