

## 速度論支配による多成分 Pd(II)かご形錯体の段階的自己集合

(東大院総合文化<sup>1</sup>・日大医<sup>2</sup>) ○真田 直樹<sup>1</sup>・岡澤 厚<sup>2</sup>・平岡 秀一<sup>1</sup>

Stepwise self-assembly of multicomponent Pd(II)-cages under kinetic control (<sup>1</sup>*Graduate School of Arts and Sciences, The University of Tokyo*, <sup>2</sup>*Nihon University*) ○Naoki Sanada<sup>1</sup>, Atsushi Okazawa<sup>2</sup>, Shuichi Hiraoka<sup>1</sup>

The merit of molecular self-assembly under thermodynamic control is to correct the chemical bonds mistakenly made between components during the self-assembly. However, in multi-component systems, it is difficult to selectively obtain only one assembly because various species with a similar thermodynamic stability are Boltzmann distributed. On the other hand, under kinetic control, it is possible that the specific self-assembly is produced if the reaction pathway can be selected. So, we focused on selectively produce multi-component coordination assemblies under kinetic control. In this study, the *trans*-[Pd<sub>2</sub>L<sub>2</sub>Py\*<sub>4</sub>]<sup>4+</sup> ring, which is the key intermediate, was synthesized from the *trans*-PdCl<sub>2</sub>Py\*<sub>2</sub> (Py\* : 3-chloropyridine) in two steps. Then, the selective ligand exchange reactions between the free ditopic ligands and Py\* in the *trans*-[Pd<sub>2</sub>L<sub>2</sub>Py\*<sub>4</sub>]<sup>4+</sup> ring were carried out under kinetic control, to give three types of heteroleptic Pd<sub>2</sub>L<sub>4</sub> cages.

**Keywords :** Supramolecule; Self-Assembly; Coordination Complex; kinetic control; Palladium

熱力学支配による分子自己集合の利点は構成要素間で間違った結合を修復できることであるが、多成分からなる自己集合では安定性の近い複数の構造体がボルツマン分布し、単一成分を選択的に得ることは困難である。一方、速度論支配では、適切に経路を選択することができれば、熱力学安定性に関わらず目的とする自己集合体を選択的に形成できる可能性がある。本研究では、単核 *trans*-PdCl<sub>2</sub>Py\*<sub>2</sub> (Py\*: 3-クロロピリジン) を原料として、二段階で *trans*-[Pd<sub>2</sub>L<sub>2</sub>Py\*<sub>4</sub>]<sup>4+</sup>環状錯体を合成し、これを鍵中間体としてフリーの二座配位子と環状錯体上の Py\*との選択的配位子交換を行うことで、これまで形成例が報告されていなかった2種類および3種類の二座配位子からなるヘテロな Pd<sub>2</sub>L<sub>4</sub>かご型錯体を速度論支配により形成することに成功した。

