

非対称な銀(I)多核カプセル錯体の鋳型アニオン選択的自己集合

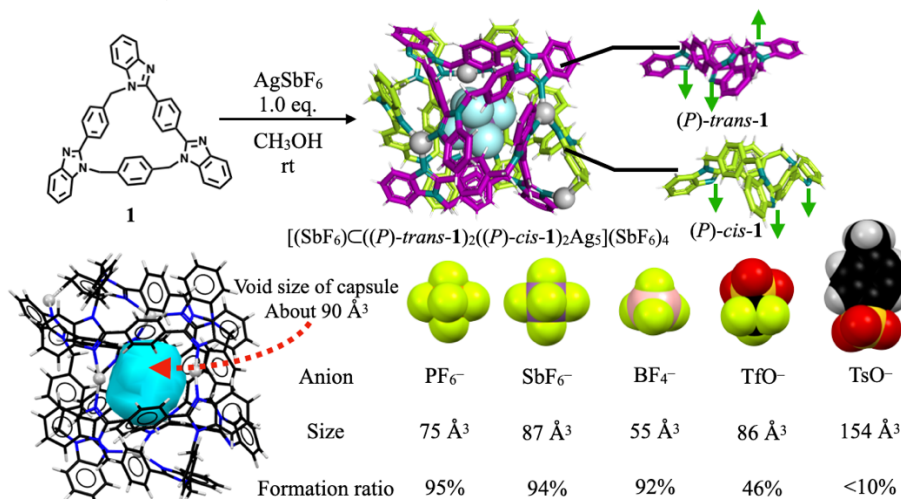
(東大院理¹⁾ ○山田 慶彦¹・田代 省平¹・塩谷 光彦¹

Template anion-selective self-assembly of asymmetric multinuclear silver(I) capsule complexes (¹Graduate School of Science, University of Tokyo) ○Yoshihiko Yamada,¹ Shohei Tashiro,¹ Mitsuhiro Shionoya¹

Inspired by the asymmetric structures of enzymes, there has been a great deal of interest in the development of heteroleptic multinuclear complexes with hollow structures that have unique molecular recognition and catalytic capabilities. Previously, we reported the synthesis of a chiral benzimidazole[3]arene (**1**) with three nitrogen coordination sites asymmetrically arranged at the periphery¹⁾. Here, we report the synthesis of a chiral capsule $[\text{SbF}_6\text{C}(\text{Ag}_5((P)\text{-}\mathbf{1}))_4](\text{SbF}_6)_4$ and its enantiomer as a racemate by the reaction of **1** and AgSbF_6 . We also found that they have conformationally heteroleptic capsule structures $[\text{SbF}_6\text{C}(\text{Ag}_5((P/M)\text{-}\textit{cis}\text{-}\mathbf{1}))_2((P/M)\text{-}\textit{trans}\text{-}\mathbf{1}))_2](\text{SbF}_6)_4$ consisting of two conformational isomers of *cis*- and *trans*-**1**. Furthermore, since one SbF_6^- anion was encapsulated in the capsule, the template effect of the anion was investigated, and it was shown that the capsule could be effectively formed by using template anions that matched the inner diameter size of the capsule.

Keywords : Capsule; Asymmetry; Silver; Multinuclear complex; Macrocyclic compound

非対称構造を持つ酵素を範として、異種配位子から形成されるヘテロレプティックな中空多核金属錯体の開発が進められ、低対称構造に基づく優れた分子認識能や触媒作用が見出されている。先に我々は、3つの窒素配位部位が環外周部に非対称に配置され、溶液中で速やかに反転するキラルな大環状配位子ベンズイミダゾール[3]アレーン(**1**)の合成について報告した¹⁾。今回、**1**と AgSbF_6 を反応させたところ、キラルな銀五核カプセル錯体 $[\text{SbF}_6\text{C}(\text{Ag}_5((P)\text{-}\mathbf{1}))_4](\text{SbF}_6)_4$ とその鏡像異性体からなるラセミ化合物が結晶として生成した。また、これらはメチレン部位の配向に基づく**1**の配座異性体 *cis*-**1**、*trans*-**1**を2枚ずつ含む、立体配座的にヘテロレプティックな非対称カプセル錯体 $[\text{SbF}_6\text{C}(\text{Ag}_5((P/M)\text{-}\textit{cis}\text{-}\mathbf{1}))_2((P/M)\text{-}\textit{trans}\text{-}\mathbf{1}))_2](\text{SbF}_6)_4$ であることを明らかにした。さらに、本カプセル錯体は内孔に SbF_6^- を包接していることから、自己集合におけるアニオン鋳型効果について検討したところ、カプセルの内孔サイズと合致するアニオンを鋳型とすることで効率的にカプセルが形成されることが示された。



1) S. Tashiro, T. Umeki, R. Kubota, M. Shionoya, *Chem. Sci.* **2018**, 9, 7614–7619.