

Pd<sub>2</sub>L<sub>4</sub>かご状錯体自己集合過程の実時間追跡

<sup>1</sup>東大院総合文化, <sup>2</sup>京大院工, <sup>3</sup>京大ESICB  
 ○高橋聡<sup>1</sup>, 佐々木悠矢<sup>1</sup>, 佐藤啓文<sup>2,3</sup>, 平岡秀一<sup>1</sup>

Real-time trace of the self-assembly process of a Pd<sub>2</sub>L<sub>4</sub> cage complex

○Satoshi Takahashi<sup>1</sup>, Yuya Sasaki<sup>1</sup>, Hirofumi Sato<sup>2,3</sup>, Shuichi Hiraoka<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Graduate School of Arts and Sciences, The University of Tokyo, Japan

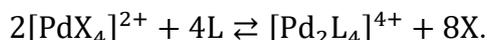
<sup>2</sup> Department of Molecular Engineering, Kyoto University, Japan

<sup>3</sup> ESICB, Kyoto University, Japan

**【Abstract】** Coordination self-assembly process of a [Pd<sub>2</sub>L<sub>4</sub>]<sup>4+</sup> cage complex was studied numerically. For the cage formation including a rigid ditopic ligand L, it has been revealed that the rate-determining steps are the intramolecular ligand exchange reactions at the very final stage of the self-assembly process. In this study, based on a minimal reaction network model, there found a good reproduction of the corresponding experimental data for existing ratios of the reactant and the product chemical species. Through the comparison of the time evolution of intermediate species with the experimental counterpart, reaction rate constants for the ligand exchange and the Pd-L-Pd bond formation were identified. From the analysis of the time evolution of participant intermediate molecular species, how the overall reaction dynamics proceeds was revealed, with another reaction path not emphasized experimentally.

**【研究の背景と目的】** 分子の自己集合過程は、3次元ナノ構造を構築するための基本過程のひとつである。自己集合の間に過渡的に生成する中間体の時間変化についての情報を得ることは、その反応機構を明らかにするための最も信頼に足る方法である。測定の技術的な困難のため、自己集合過程のダイナミクスは最近までほとんど調べられていなかったが、平岡らによって開発された配位自己集合過程を調べるための手法である QASAP (quantitative analysis of self-assembly process) は、反応過程の追跡を可能にした。本研究では、QASAP によってその反応機構が明らかにされた<sup>[1]</sup>、Pd(II)かご状配位集合体を対象として、数値的研究を行った。

二座配位子LとPd(II)イオンからの、[Pd<sub>2</sub>L<sub>4</sub>]<sup>4+</sup>かご状錯体の自己集合を考える。



Xは金属源のPd(II)中心に配位する脱離配位子である。自己集合過程はXとLの間の多重配位子交換を含み、その組成が[Pd<sub>a</sub>L<sub>b</sub>X<sub>c</sub>]<sup>2a+</sup>と表される中間体を過渡的に生成する。QASAP では配位自己集合に対して、中間体の平均組成Pd<sub>(a)</sub>L<sub>(b)</sub>X<sub>(c)</sub>の時間発展を、全ての反応物と生成物の<sup>1</sup>H NMR シグナルの時間変化から、次式で定義されるパラメータ⟨n⟩と⟨k⟩を用いて追跡する。

$$\langle n \rangle = \frac{N\langle a \rangle - \langle c \rangle}{\langle b \rangle}, \quad \langle k \rangle = \frac{\langle a \rangle}{\langle b \rangle}$$

Nは金属イオンの配位数 (いまの場合は4) である。nは二座配位子に結合する金属イオンの平均数を表し、その最大数は二座配位子の配位サイト数2である。kは金属イオンの二座配位子に対する平均比である。このかご状配位自己集合過程をより詳しく理解するために、マスター方程式に基づく確率的アプローチを適用し<sup>[2]</sup>、反応物と生

成物の存在比の時間変化や、 $n$ - $k$ プロットの時間的振舞いをはじめとする、反応の実時間追跡と解析を行った。

**【数値計算】** 最終生成物 $[\text{Pd}_2\text{L}_4]^{4+}$ から反応物へと、反応経路を遡ることによって見つけることができる中間体のみを考慮する、最も単純な反応ネットワークモデルを構築した。Pd(II)とLの結合周りの自由回転を仮定し、光学異性体を区別しない場合、反応に関与する成分数は反応物と生成物を含め 27、反応数は正逆合わせて 134 であった。実験では 3 つ以上の金属イオンをもつ中間体も確認されたが、マイナー種であることからここでは無視した。さらに数値的追跡を単純化するために、反応を以下の 4 種類に分類し、正反応と逆反応に対して一定の反応速度定数を与えた。

- LとXの分子間配位子交換反応：正逆反応に対してそれぞれ、 $k_1$  [ $\text{min}^{-1} \text{M}^{-1}$ ]と $k_2$  [ $\text{min}^{-1} \text{M}^{-1}$ ].
- 単一のPd(II)中心をもつ分子どうしの、Lを介した結合形成反応：正逆それぞれ、 $k_3$  [ $\text{min}^{-1} \text{M}^{-1}$ ]と $k_4$  [ $\text{min}^{-1} \text{M}^{-1}$ ].
- LとXの分子内配位子交換反応：正逆それぞれ、 $k_5$  [ $\text{min}^{-1}$ ]と $k_6$  [ $\text{min}^{-1} \text{M}^{-1}$ ].
- 実験的に導かれた律速段階の速度定数：最後のかご錯体の形成と、その 1 段階前の正反応に対してそれぞれ、 $3.2 \times 10^{-2}$  [ $\text{min}^{-1}$ ]そして $1.8 \times 10^{-2}$  [ $\text{min}^{-1}$ ].

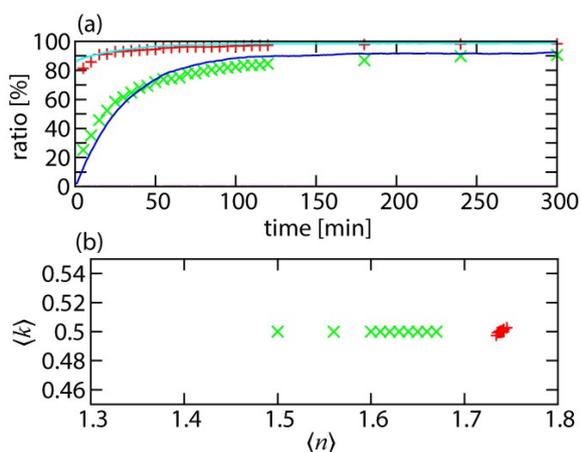
反応物と生成物の存在比の時間変化に対して、実験結果に良くフィットする計算結果を与える速度定数値を、パラメータ空間で探索し、それらの値を用いて個別の中間体の時間発展を計算した。

**【結果・考察】** 数値的に得られた速度定数値を用いて計算した、かご状錯体 $[\text{Pd}_2\text{L}_4]^{4+}$ と脱離配位子Xの存在比の時間変化を、Fig. 1(a)に示す。実験において得られた結果との良い一致が得られた。また実験で確認された、反応開始直後の反応物分子の急速な減少も再現された。Fig. 1(b)には、数値計算から得られた $n$ - $k$ プロットの、実験結果との比較を示す。 $n$ 値は両者の間に差異が見られるが、複数回の実験結果においても比較的広い $n$ 値の変化が見られることがわかっており、一方で $k$ 値については実験結果が良好に再現されている。

アルゴリズムと数値結果の詳細、特に実験において直接観察できない個別の中間体の時間変化に関する知見や、先行研究において考慮されたもの以外の反応経路の存在に関して、当日報告する。

### 【参考文献】

- [1] S. Kai, V. Mari-Centelles, Y. Sakuma, T. Mashiko, T. Kojima, U. Nagashima, M. Tachikawa, P. J. Lusby, and S. Hiraoka, *Chem. Eur. J.* **24**, 663 (2018).  
[2] D. T. Gillespie, *J. Comput. Phys.*, **22**, 403 (1976).



**Fig. 1.** (a) Time evolution of the existence ratios for the reactant species. Blue and light blue curves correspond to  $[\text{Pd}_2\text{L}_4]^{4+}$  and X, respectively. Discrete plots are the experimental counterparts. (b) Numerically obtained  $n$ - $k$  plots (red). The experimental results are also plotted in green for comparison.