

オキシエチレン長の変化が円筒状クリプタンド/銀錯体のアロステリック特性に与える影響

(東邦大理¹・東邦大複合物性研究セ²・千葉工大工³) ○熊谷 春希¹・二瓶 祐太郎¹・加茂 慎治¹・大塚 晃弘¹・藤澤 将暉¹・池田 茉莉³・桑原 俊介^{1,2}・幅田 揚一^{1,2}

Influence of Varying Oxyethylene Chain Length on the Allosteric Properties of Cylindrical Cryptand/Silver Complexes (¹*Department of Chemistry and* ²*Research Center for Materials with Integrated Properties, Toho University,* ³*Department of Chemistry, Education Center, Chiba Institute of Technology*) ○Haruki Kumagai,¹ Yutaro Nihei,¹ Shinji Kamo,¹ Akihiro Otsuka,¹ Masaki Fujisawa,¹ Mari Ikeda,³ Shunsuke Kuwahara,^{1,2} Yoichi Habata^{1,2}

When tetra-armed cyclens with aromatic side arms form complexes with Ag⁺ ions, the aromatic side arms envelop the Ag⁺ ions. In this study, two tetra-armed cyclens were interconnected by oxyethylene chains to create molecules with allosteric properties, where the formation of an Ag⁺ complex in the first cyclen promotes the formation of a silver complex in the second cyclen. Cylindrical cryptands (**1a–1c**), bridging two cyclens with oxyethylene chains of varying lengths (n=1–3), were prepared and evaluated for allosteric properties using UV-vis spectra. All ligands were synthesized in 12 steps, respectively. UV-vis titration of each ligand with silver ions revealed an increase in absorption around 252 nm for all ligands, but only **1a** (n=1) exhibited a sigmoidal titration curve. As indicated by the Hill plot, it was revealed that only **1a** possesses allosteric properties.

Keywords : Cyclen; Silver(I) complex; Allosteric effect; Cryptand; Ag-π interaction

サイクレンに芳香環側鎖を結合させたテトラアームドサイクレンは、Ag⁺との錯形成時に芳香環側鎖が銀イオンを包み込むように立ち上がる [1]。本研究では、オキシエチレン鎖で架橋された2つのテトラアームドサイクレンから成る円筒状クリプタンド (**1a–1c**; n = 1–3) を合成し、それらのAg⁺イオンとの錯形成挙動を検討した。

合成はそれぞれ12段階で行った。これらの合成物にAg⁺を添加し、¹H-NMR, cold ESI-MS, およびUV-vis スペクトルを用いて滴定実験を行った。それらの結果、**1a–1c**は最初に1:1の錯体（配位子:Ag⁺）を形成し、その後に1:2の錯体（配位子:Ag⁺）を形成することが確認され、また芳香環側鎖がAg⁺を包み込んでいることも示唆された。UV-Vis滴定実験において、**1a**のみが滴定曲線がS字曲線となる特異な挙動を示しました。Hillプロットから、**1a**がAg⁺との錯体形成時に、1:1錯体を形成した後に急速に1:2錯体が形成されるアロステリック効果が示唆された。

[1] Y. Habata *et al. Org. Lett.*, **2012**, *14*, 4576–4579.

