

トリス（テトラアームドサイクレン）の合成と銀錯体の構造

(東邦大理¹・東邦大複合物性研究セ²・江陵原州大理³・千葉工大工⁴) ○堀田 拓希¹・朱 喜英¹・李 恩智³・池田 茉莉⁴・桑原 俊介^{1,2}・幅田 揚一^{1,2}

Synthesis of tris(tetra-armed cyclen)s and structures of their silver (I) complexes (¹*Faculty of Science and* ²*Research Center for Materials with Integrated Properties, Toho University,* ³*Gangneung-Wonju National University,* ⁴*Faculty of Engineering, Chiba Institute of Technology*) ○Hiroki Horita,¹ Huiyeong Ju,¹ Eunji Lee,³ Mari Ikeda,⁴ Shunsuke Kuwahara,^{1,2} Yoichi Habata^{1,2}

Tetra-armed cyclen, a 12-membered cyclic tetraamine with aromatic side-arms, forms a complex with a silver (I) as if the side-arms cover the silver (I). In addition, two isomers (delta- and lambda-forms) exist as racemic forms depending on the wrapping conformation, as shown in Fig. 1^[1]. Here, we report the synthesis of two ligands containing three cyclens connected in a linear- (**L1**) and L-shaped (**L2**) manner (Fig. 2), and study the differences in their structures and complexation mechanism of these silver(I) complexes. **L1** and **L2** were synthesized in 15 steps from a cyclen as a starting material. The complexation of these ligands with a silver (I) was investigated by titration experiments using ESI-MS and ¹H NMR. Although no significant difference was observed in the ESI-MS titration experiments, significant changes were observed in the ¹H NMR experiments. In addition, the complexation mechanism of silver (I) complexes with **L1** and **L2** was inferred from the chemical shift changes of the proton signals. Also, VT ¹H NMR measurements of the complexes showed the splitting of some proton signals, suggesting the existence of multiple isomers.

Keywords : cyclen; silver (I) complex; conformer

サイクレンに芳香環側鎖を導入したテトラアームドサイクレンは、銀イオンと錯体を形成すると芳香環側鎖が立ち上がり銀イオンを包み込むように捕捉する。また、その包み方により2つの異性体(Δ体とΛ体)がラセミ体として存在する(Fig. 1)。本研究では、3個のサイクレン部位を直線型とL字型に連結した配位子(**L1**, **L2**)を合成し(Fig. 2)、それらの銀錯体の構造と錯形成メカニズムの違いについて検討した。

サイクレンを出発物質として15段階で**L1**および**L2**を合成した。ESI-MSおよび¹H NMRにて銀イオン滴定実験を行い、**L1**および**L2**の銀錯体形成挙動について検討した。ESI-MS滴定実験では大きな違いは見られなかったが、¹H NMR滴定実験ではそれぞれの配位子のプロトンシグナルが異なる挙動を示した。加えて、シグナルの変化から錯形成のメカニズムが推測された。また、錯体を形成させた状態でVT ¹H NMRを測定したところ、複数のシグナルの複雑な分裂が起こったことから複数の異性体の存在が示唆された。

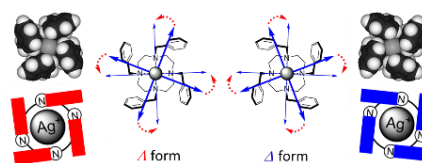


Fig. 1 Δ and Λ forms of silver (I) complex with tetra-armed cyclen.

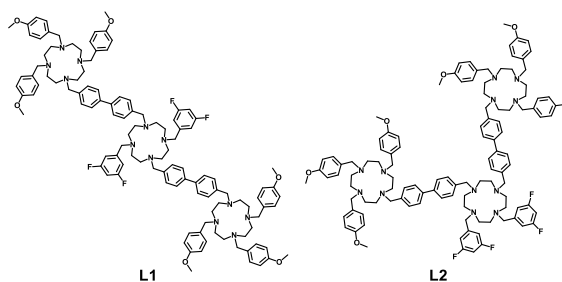


Fig. 2 Structures of **L1** and **L2**.