4 つの配位サイトを有する四面体型有機ケージ分子の内部空間における協同的な La イオンの捕捉

(筑波大院数物 [1]) ○伊藤 大輝 [1]・三原 のぞみ [1]・志賀 拓也 [1]・二瓶 雅之 [1]

Cooperative binding of lanthanum ions in a nanospace of a tetrahedral organic cage molecule with four coordination sites

([1] *Department of Chemistry, Faculty of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba*) ○Daiki Ito,[1] Nozomi Mihara,[1] Takuya Shiga,[1] Masayuki Nihei[1]

In nature, some proteins exhibit positive homotropic cooperativity, in which the capture of a substrate promotes the capture of the same substrate. Although artificial receptors have been researched, there have been only a few reports of receptors in which three or more binding sites cooperatively capture the same substrates. Herein, we report that a tetrahedral organic cage molecule **1** (Fig. 1) cooperatively captures La^{3+} ions at the coordination sites on four vertices.

^{1}H NMR titration experiment of **1** with La^{3+} revealed that the four vertices of **1** showed positive cooperativity against the binding of four La^{3+} ions to give $\mathbf{La^{III}_4@1}$ (Fig. 1). The positive cooperativity is probably due to the expansion of the cage molecule by incorporation of a La^{3+} ion at a vertex, which increases the association constants of La^{3+} ions at the other three vertices.

Keywords : Organic cage molecules; Cooperativity; Self-assembly

自然界には、ある基質の捕捉が同一の基質の捕捉を促進する正の協同性を示すタンパク質が存在し、わずかな基質濃度の変化に応答した機能の発現を可能にしている。同様の正の協同性を示す人工レセプターが研究されてきたが、3 つ以上の捕捉部位が協同的に同一の基質を捕捉するレセプターの報告例は大変少ない。本発表では、頂点に配位サイトである tris[2-(salicylideneamino)ethyl]amine を有する四面体型有機ケージ分子 **1** (Fig. 1 左)が、4 つの頂点において協同的に La^{3+}を捕捉することを見出したため報告する。

NEt_3 存在下において **1** と La^{3+}の錯形成反応を ^{1}H NMR 測定により追跡した(Fig. 1 右)。**1** に対して 2 当量の La^{3+}を加えると 1 種類の新たなピークが現れ、5 当量の添加でスペクトル変化が収束した。質量分析および単結晶構造解析より、新たなピークは **1** の 4 つの頂点に La^{3+}を捕捉した $\mathbf{La^{III}_4@1}$ に帰属されることがわかった(Fig. 1 左)。Fig. 1 のスペクトル変化において **1** と $\mathbf{La^{III}_4@1}$ のシグナルのみが確認されたことから、**1** の 4 つの頂点における La^{3+}の捕捉には正の協同性があることがわかった。これは、1 つの頂点に La^{3+}が取り込まれるのに伴いケージ骨格が大きく拡大することで、他の 3 つの頂点における La^{3+}の会合定数が増大したために生じたと考えられる。

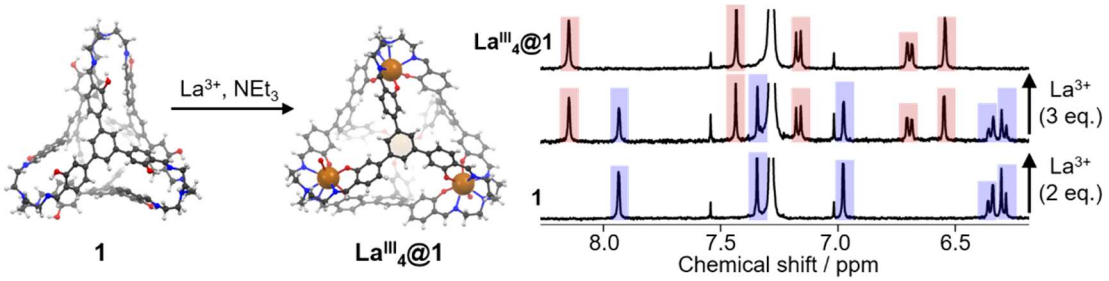

Fig. 1 **1** における La^{3+}の協同的な捕捉(左)とその ^{1}H NMR スペクトル変化(右)

© The Chemical Society of Japan