

### 3-([1,1'-biphenyl]-4-yl)allyl 基を側鎖として持つ新規テトラアームドサイクレンの合成と Ag<sup>+</sup>錯体の構造

(東邦大理<sup>1</sup>・東邦大複合物性研究セ<sup>2</sup>・江陵原州大理<sup>3</sup>・千葉工大工<sup>4</sup>) ○古谷 仁志<sup>1</sup>・朱 喜英<sup>1</sup>・李 恩智<sup>3</sup>・池田 茉莉<sup>4</sup>・桑原 俊介<sup>1,2</sup>・幅田 揚一<sup>1,2</sup>

Synthesis of Tetra-armed Cyclens Having 3-([1,1'-Biphenyl]-4-yl)-allyl Groups and Structure of Ag<sup>+</sup> Complexes (<sup>1</sup>Faculty of Science and <sup>2</sup>Research Center for Materials with Integrated Properties, Toho University, <sup>3</sup>Gangneung-Wonju National University, <sup>4</sup>Faculty of Engineering, Chiba Institute of Technology) ○Hitoshi Furuya<sup>1</sup>, Huiyeong Ju<sup>1</sup>, Eunji Lee<sup>3</sup>, Mari Ikeda<sup>4</sup>, Shunsuke Kuwahara<sup>1,2</sup>, Yoichi Habata<sup>1,2</sup>

Recently, we found that an Ag<sup>+</sup> complex with a tetra-armed cyclen with styrylmethyl groups (**1**/Ag<sup>+</sup>) incorporates acetonitrile in the *pseudo*-cavity formed by the four styrylmethyl side-arms to form an inclusion complex. Therefore, the absolute configuration of chiral nitriles can be determined by measuring the CD spectra of a mixture of **1**/Ag<sup>+</sup> and chiral nitriles. However, the absolute configuration could not be determined for nitriles containing aromatic rings or carbonyl groups because the UV absorption wavelength of **1** is as short as 250 nm. Therefore, we prepared a new compound with 3-([1,1'-biphenyl]-4-yl)-allyl group as side-arms (**L**) to observe the Cotton effect at longer wavelengths. The CD spectrum of a mixture of **L**/Ag<sup>+</sup> complexes with (*R*)-4-chloro-3-hydroxybutyronitrile (**L**/Ag<sup>+</sup>/*R*) showed a first negative and then a second positive Cotton effect at 320-240 nm, and the mirror image of the **L**/Ag<sup>+</sup>/*R* in the **L**/Ag<sup>+</sup>/*S* system. We are now investigating nitriles containing aromatic rings and carbonyl groups.

**Keywords** :Cyclen; Silver Complexes; Chiral Nitrile; CD Spectrum

最近、我々はスチリルメチル基を導入したテトラアームドサイクレン(**1**)の Ag<sup>+</sup>錯体 (**1**/Ag<sup>+</sup>) にキラルニトリルを加えると、キラルニトリルの不斉がスチリルメチル側鎖のコンホメーションに伝播し CD スペクトルを測定することで絶対配置を決定できることを報告した<sup>1)</sup>。しかしながら、**1**の UV スペクトルのλ<sub>max</sub> が 250 nm と短波長であったため芳香環やカルボニル基を含むニトリルでは絶対配置の決定ができなかった。そこで、これらの官能基を含むニトリルの不斉も判別できる配位子の開発を目的として、3-([1,1'-biphenyl]-4-yl)-allyl 基を側鎖とする化合物 (**L**) を合成した。**L** の銀錯体に(*R*)-および(*S*)-4-chloro-3-hydroxy butyronitrileを加えて CD スペクトルを測定したところ、320-240 nm の領域で(*R*)-体では長波長側から励起子分裂型の負の第一 Cotton 効果および正の第二 Cotton 効果が、(*S*)-体ではその鏡像の Cotton 効果を観測した。現在、芳香環やカルボニル基を含むニトリルについて検討を行っている。

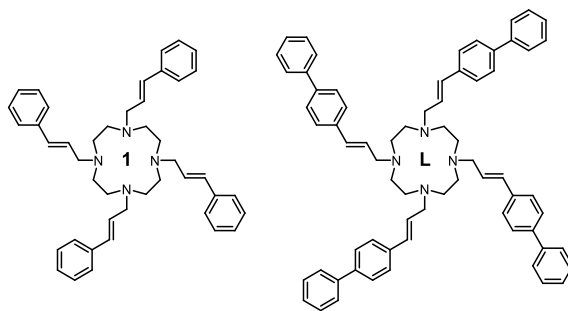


Fig. 1. Structural formula of **1** and **L**.

1) Ju, H.; Temma, H.; Iwase, M.; Lee, E.; Ikeda, M.; Kuwahara, S.; Habata, Y. *Dalton Trans.* **2020**, 49, 3112-3119.