

## カリックス[4]アレーンの自己集合により形成される三重らせんホスト分子の水中におけるゲスト包接

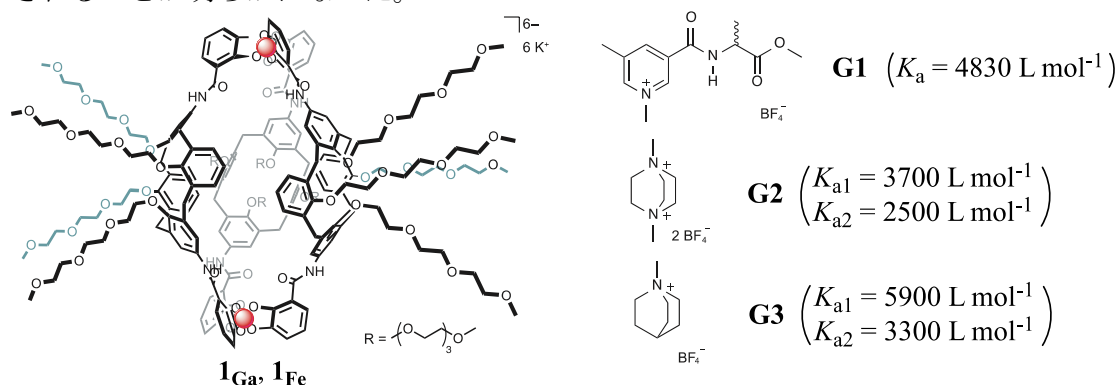
(広島大院先進理工) ○森江 将之・関谷 亮・灰野 岳晴

Guest Binding Behaviors of the Calix[4]arene-Based Triple-Stranded Helicate Hosts in Water  
(Graduate School of advanced science and engineering, Hiroshima University) ○Masayuki Morie, Ryo Sekiya, Takeharu Haino

Here, we report the water-soluble calix[4]arene-based hosts **1<sub>Ga</sub>**, **1<sub>Fe</sub>** (Figure 1).<sup>[1]</sup> The aromatic proton signals of **G1** showed upfield shifts upon the addition of **1<sub>Ga</sub>** in D<sub>2</sub>O. Given that the guest binding cavity of **1<sub>Ga</sub>** is surrounded by the twelve aromatic rings the calix[4]arene units, **G1** was encapsulated within **1<sub>Ga</sub>**, experiencing the high shielding effect. The host-guest complexes of **1<sub>Fe</sub>**·**G1-3** were formed in ratios of 1:1 and 1:2 for **G1** and **G2-3**, respectively. The association constants of **1<sub>Fe</sub>** with **G1-3** were evaluated by UV-vis titration experiments in D<sub>2</sub>O. The interaction parameters ( $4K_{a2}/K_{a1}$ ) are above unity, indicating that the certain positive cooperativity is found in the 1:2 host-guest complexations of **1<sub>Fe</sub>** with **G2** and **G3**. Based on the molecular mechanics calculation of the host-guest complexes, the first guest binding expands the host cavity, providing additional cavity space that facilitates the successive guest complexation.

**Keywords :** Metallohelicate; Host-Guest Complexes; Molecular Recognition

今回、カリックス[4]アレーンの自己集合により形成される水溶性三重らせんホスト分子 **1<sub>Ga</sub>** と **1<sub>Fe</sub>** がカチオン性ゲスト分子 **G1-3** を包接することを見出したので、報告する<sup>[1]</sup>。重水中で **1<sub>Ga</sub>** を **G1** に添加すると、**G1** の芳香族水素が高磁場にシフトした。このことは、**1<sub>Ga</sub>** のゲスト包接空孔が十二枚のベンゼン環で囲まれた遮蔽領域であることから、ゲスト分子 **G1** が **1<sub>Ga</sub>** の包接空孔に包接されていることを示している。紫外可視吸収スペクトルを用いて **1<sub>Fe</sub>** の会合挙動を詳細に調べたところ、ホスト分子 **1<sub>Fe</sub>** は **G1** を一分子包接した。一方で、**G2** と **G3** は二分子が **1<sub>Fe</sub>** の空孔に包接されることが分かった。そこで、非線形解析により会合定数を決定したところ、**G2** と **G3** の会合に強い協同性が観測された。計算機化学を用いて包接構造を詳細に検討したところ、一分子のゲスト分子が包接されることで空孔が拡張され、引き続くゲスト包接が促進されることが明らかになった。



[1] M. Masayuki, R. Sekiya, T. Haino, *Chem. Asian. J.*, **16**, 49-55 (2021).