

キラルな包接空間を有する金属配位型レゾルシンアレーンカプセルの合成とキラル光学特性

(広大院先進理工¹) ○原田 健太郎¹・関谷 亮¹・灰野 岳晴¹

Synthesis and Chiral Optical Property of Resorcinarene-based Metal-Coordination Capsule
(¹Graduate School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima University) ○Kentaro Harada,¹ Ryo Sekiya,¹ Takeharu Haino¹

Our group has reported that the two resorcinarene-based cavitands are self-assembled with copper cations to form dissymmetric capsule **1** (Fig. 1a). In this study, encapsulation of (AcOH)₂•(2*S*,3*S*)-**G1a-f** fulfilling the size of the cavity realized the formation of diastereomeric host-guest complex (AcOH)₂•(2*S*,3*S*)-**G1d**•(*M*)-**1** with 91% *de*. (Fig. 1b, 1c). After the removal of the chiral guests, enantiomerically enriched chiral capsule (*M*)-**1** was obtained. Achiral biphenyl guest **G2** was synthesized possessing two fluorescent benzothiadiazole moieties (Fig. 1d). ¹H NMR and ESI-MS suggested the 1:1 host-guest complexation of **G2**•(*M*)-**1**. CD spectra and DFT calculation demonstrated that the dynamic axial chirality of **G2** within (*M*)-**1** was biased to (*R*)-helicity, giving rise to the CPL emission at 645 nm assigned to the emission of benzothiadiazole moieties (Fig. 1d).

Keywords : Supramolecular Capsule; Molecular Recognition; Chirality; Host-Guest Systems

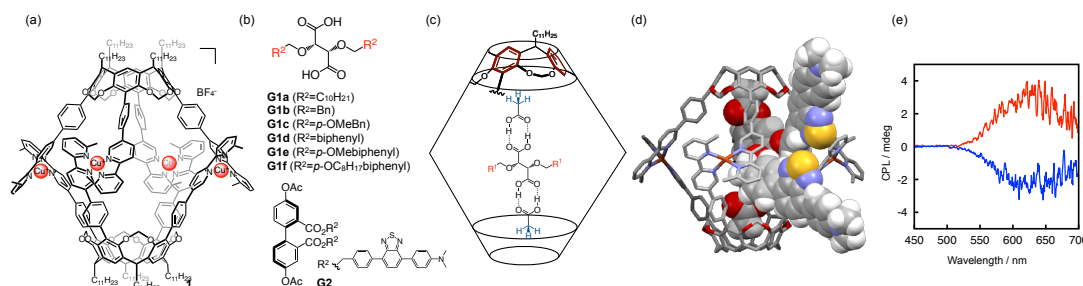


Fig. 1 (a) Molecular structure of **1** (b) Molecular structure of **G1a-f** and **G2** (c) Host-guest complex of **1** and chiral hydrogen bonded trimeric complex consisting of two acetic acid and (2*S*,3*S*)-**G1**, (d) Energy-minimized structure of host-guest complex of (*P*)-**1** and **G2**, (e) CPL spectra of host-guest complex of **1** and **G2**, (red line) **G2**•(*P*)-**1**, (blue line) **G2**•(*M*)-**1**.

当研究室は、四つのピリジン部位を有するレゾルシンアレーンキャビタンドが一価の銅イオンと自己集合し、*D*₄ 対称性の **1** を形成することを報告した(Fig. 1a)¹⁾。今回、包接空孔の要求する分子長をもつ水素結合三量体(AcOH)₂•(2*S*,3*S*)-**G1d** が選択的に包接されることで、(AcOH)₂•(2*S*,3*S*)-**G1d**•(*M*)-**1** が高いジアステレオ過剰率(91% *de*)で形成されたことが明らかになった(Fig. 1b, 1c)。さらに、ゲストの除去により光学純度の高いキラルカプセル(*M*)-**1** が得られた。次に、長波長領域で発光するベンゾチアジアゾール骨格を二つ有するアキラルゲスト **G2** を設計した(Fig. 1d)。**G2** と(*M*)-**1** との会合挙動を調査したところ、1:1 ホスト-ゲスト錯体 **G2**•(*M*)-**1** が形成されることがわかった。また、CD および DFT 計算より、包接された **G2** の動的軸性キラルが片側に誘導され、(*R*)-**G2**•(*M*)-**1** の形成が示唆された。さらに、(*R*)-**G2**•(*M*)-**1** のベンゾチアジアゾールの発光に帰属される 645 nm で CPL が観測された(Fig. 1d)。

1) Imamura, T.; Maehara, T.; Sekiya, R.; Haino, T. *Chem. Eur. J.* **2016**, 22, 3250-3254.

2) Harada, K.; Sekiya, R.; Maehara, T.; Haino, T. *Org. Biomol. Chem.* **2019**, 17, 4729-4735.