

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における協同的ゲスト包接

(広島大院先進理工¹) ○森江 将之¹・関谷 亮¹・灰野 岳晴¹

Cooperative Guest Binding Behaviors of the Calix[4]arene-Based Triple-Stranded Helicate Hosts in Water (¹*Graduate School of advanced science and engineering, Hiroshima University*)

○Masayuki Morie¹, Ryo Sekiya,¹ Takeharu Haino¹

Here, we report the guest binding behaviors of water-soluble calix[4]arene-based hosts **1Ga**, **1Fe** (Fig. 1a).^[1] The 1:2 host-guest complex **1Fe**•**G1**₂ was formed. The association constant of **1Fe** with **G1** was evaluated by UV-vis titration experiments in D₂O. The interaction parameter ($4K_{a2}/K_{a1}$) was above unity, indicating that the certain positive cooperativity is found in the 1:2 host-guest complexation of **1Fe** with **G1**. When chiral guest **G1** was added into the solution of **1Fe**, **1Fe** provided the bisignate induced CD (ICD) spectra (Fig. 1b). Thus, **G1** directed the helicity of the host-guest complex. The changes in the ICD intensity with respect to the enantiomeric excess of **G1** resulted in a deviation from linearity (Fig. 1c). The first guest binding preorganizes the cavity and the second guest with the same chirality is easily accessible for the cavity.

Keywords : Calixarene; Supramolecular Chemistry; Chirality; Metallohelicate; Cooperativity

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 **1Ga** と **1Fe** のキラルなカチオン性ゲスト分子 **G1** に対する分子認識について報告する^[1] (Fig. 1a)。紫外可視吸収スペクトルを用いて **1Fe** の会合挙動を詳細に調べたところ、ホスト分子 **1Fe** は **G1** を二分子包接した。そこで、非線形解析により会合定数を決定したところ、**G1** の会合に弱い正の協同性が観測された。次に、CD スペクトルを測定したところ、ゲスト分子 **G1** の立体化学がホスト分子 **1Fe** に転写されることが明らかになった(Fig. 1b)。ゲスト分子の鏡像体過剰率と **1Fe** の CD 強度の間に非線形の関係があった(Fig. 1c)。一つ目のゲスト分子の包接の際、包接空間の事前組織化により同じキラリティーを持つゲスト分子が包接されやすくなり、非線形の応答を示したと考えられる。

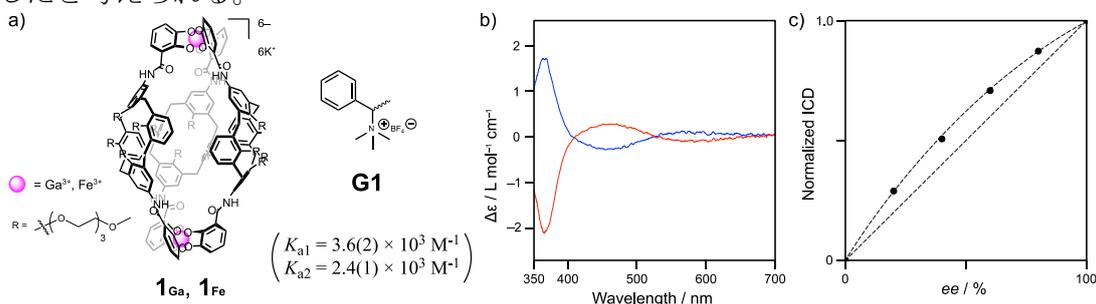


Fig. 1. a) 三重らせんホスト分子 **1Fe** とゲスト分子 **G1** b) **1Fe** の水溶液に (R)-**G1** (青線) および (S)-**G1** (赤線) を加えた際の CD スペクトル c) **G1** の鏡像体過剰率を変化させた際の **1Fe** の CD 強度の変化

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