

カリックス[4]アレーンと金属イオ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の協同的ゲスト包接



SATテクノロジー・ショーケース2023

■ はじめに

キラルな化合物は互いに鏡像関係にあるR体, S体の二つの形で存在する。医薬品にみられるように, キラルな化合物は生体反応において互いに異なる挙動を示し, またキラル材料としても大きな性質の違いを示す。そのため, 一方の鏡像異性体だけを効率よく創り出す不斉触媒反応の開発が活発に行われている。

近年, ホストゲスト化学を基盤にした不斉触媒反応系の開発が注目されている。ホストゲスト化学とは, 包接分子であるホスト分子が弱い相互作用で基質を取り込む化学である。キラルなホスト分子が基質を包接すると, ホスト分子のもつ不斉因子によって形成される不斉場の影響をゲスト分子が受け, 化学反応により一方の鏡像異性体が生成する。そのため, ホスト分子のゲスト包接挙動を調査し, 不斉を自在に誘導することは重要である。

当研究室は, 5,17-二置換カリックス[4]アレーンと金属イオンの自己集合により得られる三重らせんホスト分子がキラルなゲスト分子を包接することで片巻らせんを与えることを報告している。^[1-3] 今回, 三重らせんホスト分子 **1** がキラルなカチオン性ゲスト分子 **G1** や **G2** を二分子包接し, 協同性を示したので報告する(Fig. 1)^[4]。

■ 活動内容

1. ゲスト包接挙動の調査

吸収スペクトルを用いてゲスト分子**G1**, **G2**と**1**の会合挙動を調べたところ, 1:2の比でホスト-ゲスト錯体を形成することがわかった。¹H NMRによる詳細な検討の結果, ゲスト分子**G1**, **G2**はそれぞれに分子が空孔内部に包接されていることがわかった。非線形解析により会合定数を求めたところ, **G1**: $K_{a1} = 3.6(2) \times 10^3 \text{ M}^{-1}$, $K_{a2} = 2.4(1) \times 10^3 \text{ M}^{-1}$, **G2**: $K_{a1} = 4.72(6) \times 10^5 \text{ M}^{-1}$, $K_{a2} = 1.54(2) \times 10^5 \text{ M}^{-1}$ が求められた。**G1**の会合には, 正の協同性が確認された。一方で, **G2**の包接には明確な協同性は認められなかった。DFT計算を用いた考察の結果, 一分子のゲスト分子**G1**が包接されることで**1**の空孔が拡張されることで, 二分子目のゲスト分子**G1**の包接が促進されていると結論した。

2. らせんキラリティーの誘導

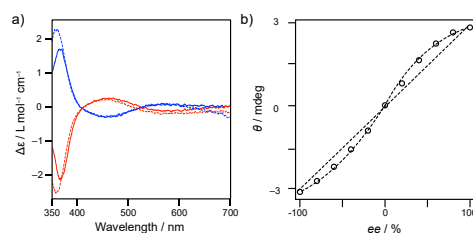
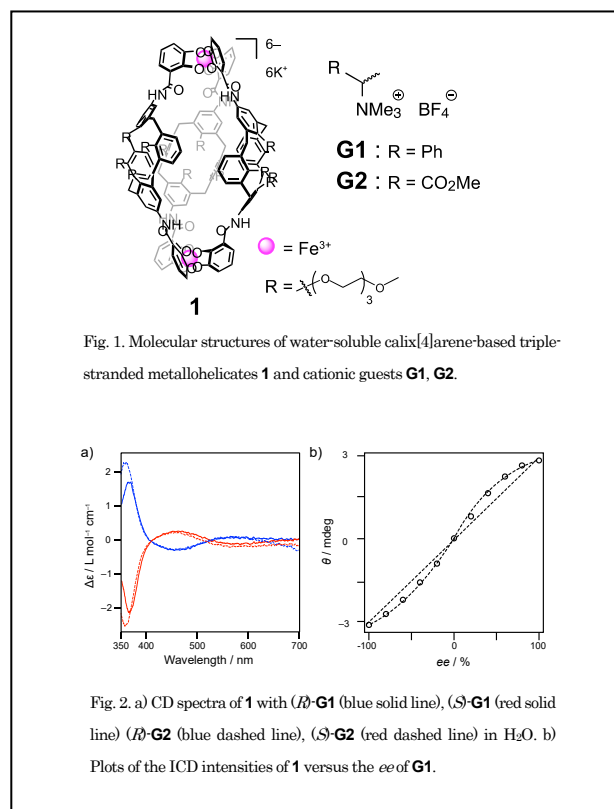
1の溶液に(*S*)-**G1**を加えたところ, CDスペクトルが誘起された(Fig. 2a)。また, エナンチオマーとなるゲスト分子(*R*)-**G1**を加えたところミラーイメージとなるスペクトルが観測された。従って, キラルなゲスト分子が**1**のらせん構造を誘導していることがわかった。

3. 不斉増幅現象の観測

ゲスト分子**G1**の鏡像体過剰率と**1**の誘起CDをプロットしたところ, シグモイド型のプロットが得られた(Fig. 2b)。このことは, 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もつゲスト分子が包接されやすくなり, 不斉増幅現象が観測されたと考えている。

■ 関連情報等(特許関係、施設)

- [1] Haino, T.; Shio, H.; Takano, R.; Fukazawa, Y. Chem. Commun., 2009, 45, 2481-2483.
- [2] Yamasaki, Y.; Shio, H.; Amimoto, T.; Sekiya, R. Haino, T. Chem. Eur. J., 2018, 24, 8558-8568.
- [3] Morie, M.; Sekiya, R.; Haino, T. Chem. Asian. J., 2021, 16, 49-55.
- [4] Morie, M.; Sekiya, R.; Haino, T. Chem. Asian. J., 2022, 17, e202200275.



代表発表者 森江 将之(もりえ まさゆき)
所 属 広島大学 先進理工系科学研究科
先進理工系科学専攻基礎化学プログラム
問合せ先 〒739-0044
広島県東広島市西条町下見 4355-1-107
TEL: 080-2896-3464
d223740@hiroshima-u.ac.jp

■キーワード: (1)ホストゲスト化学
(2)キラリティー
(3)錯体化学