

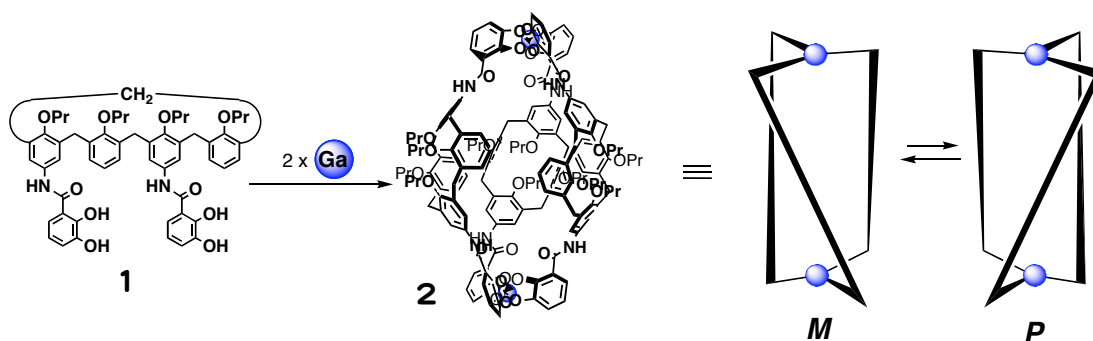
1A3b

キラルゲストの包接による 自己集合カリックス[4]アレーン金属錯体の 超分子キラリティーの不斉誘起

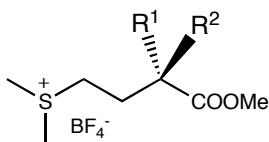
(広島大院理)

○塩秀美・高野竜士・灰野岳晴・深澤義正

超分子キラリティーは、可逆的結合によって複数の分子が集合した超分子集合体に特異に生じるキラリティーである。このような超分子キラリティーを有する集合体は、可逆的に結合と解離を起こすため、互いの鏡像体が動的平衡状態にある。この平衡を外部からのキラル情報によって制御することができれば、新たな超分子素子として利用することができる。そこで我々は、カリックス[4]アレーンに二つのカテコールを導入した化合物 **1** 三分子を Ga^{3+} により集合させた、超分子ホスト **2** を設計した。**2** は左巻き (*M*) と右巻き (*P*) のらせん構造に由来する超分子キラリティーを有しており、*M* と *P* のらせん構造は互いに動的平衡状態にある。キラルなゲストの包接によってこの平衡を一方に移動させることができれば、ゲストのキラル情報が空間を通してホストに転写される、非常に興味深い系になると考えた。



実際に、**2** にキラルなゲスト分子 *R*-**3**, *S*-**3** をそれぞれ添加し CD 測定を行なった。230~300nm の吸収領域に、対称な Cotton 効果が観測された。このことから、ジアステレオ選択的包接が起こっていることがわかった。また、 $^1\text{H-NMR}$ を用いてゲスト包接実験を行なったところ、**3** のジメチルスルホニウムのプロトンピークに約 1 ppm の高磁場シフトが観測されたのに対し、不斉中心に結合したプロトンのピークはほとんどシフトしなかった。このことは **3** のジメチルスルホニウム部分が選択的に包接され、不斉中心は空孔の外に位置していることを示している。つまり、ゲストのキラル情報は包接空間の外に位置しているにも関わらず、キラルゲストの包接により、*M* と *P* のらせん構造間の平衡を一方に移動させることのできる、興味深い現象を見いだした。



R-**3**: R¹=NHAc, R²=H
S-**3**: R¹=H, R²=NHAc