

ストラップ架橋金属ポルフィリンの対面型環状二量体における環内選択的分子認識

(阪大院理¹・阪大 ICS-OTRI²) ○下村 遥¹・齊藤 尚平¹・山下 健一^{1,2}

Selective Molecular Recognition within a Cofacial Cyclic Metal Porphyrin Dimer Strapped with an Alkylene Chain (¹Graduate School of Science, Osaka University, ²ICS-OTRI, Osaka University) ○Haruka Shimomura,¹ Shohei Saito,¹ Ken-ichi Yamashita^{1,2}

We previously reported a highly efficient synthesis of a cofacial cyclic metal porphyrin dimer bridged by 2,7-dihydroxynaphthalenes, demonstrating distinctive guest inclusion driven by axial coordination. However, the guest or solvent molecules coordinated to the metal center from outside the cavity, which inhibited guest inclusion within the ring. In this study, we have designed a cofacial cyclic metal porphyrin dimer strapped with an alkylene chain and investigated its selective molecular recognition within the cavity.

Keywords : Porphyrin; Guest inclusion; Cyclic compounds; Dinuclear metal complex; Axial coordination

当研究室では、ジヒドロキシナフタレンで架橋した対面型環状金属ポルフィリン二量体 **1-Zn** が、軸配位を駆動力として DABCO やピラジンを強く包接することを報告している¹⁾。その会合定数は単量体と比較して 1000 倍以上を示すことが明らかとなっている。さらに、立体障害のため通常のポルフィリン錯体では軸配位が困難な 2-メチルピラジン(MePz)などの置換ピラジンも包接することを見出した。一方、環外側からのゲスト分子や溶媒分子による軸配位が、目的とするゲスト包接を阻害するという課題があった(図 1a)。本研究では、環外側からの軸配位を立体的に抑制するため、ポルフィリンにストラップ架橋を導入した対面型二量体 **2-Zn** を設計し、そのゲスト包接挙動を調査した。過剰量の MePz をゲストとして用いた場合、¹H NMR 測定において包接錯体形成に由来する非対称化が観測され、環内部への MePz の強い包接が示唆された(図 1b)。当日は、その他のゲスト分子との包接挙動についても報告する。

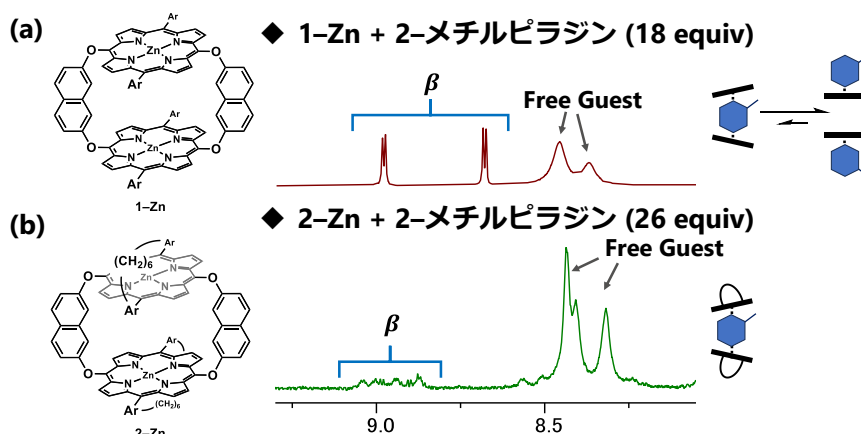


図1. (a) **1-Zn**, (b) **2-Zn**の構造と2-メチルピラジン包接後のNMRスペクトル (CDCl₃)

1) Yamashita, K.; Furutani, K.; Ogawa, T. *Asian J. Org. Chem* **2021**, *10*, 1192–1197.