

2C2b

## ピリジン-2,6-ジカルボキシアミドで連結した ビスポルフィリンの自己組織化

(広島大院理) ○藤井隆吏・灰野岳晴・深澤義正

ポルフィリン及びその類縁体は生体内の多様な機能発現に関わっていることから、現在までにポルフィリンを利用した機能性人工分子の開発が盛んに行われてきた。我々はポルフィリンの広い $\pi$ 平面に着目し、この平面を効果的に利用してゲスト分子を包接する機能性ホスト分子を開発しようと考えた。今回設計した分子は二つのポルフィリン環をピリジン-2,6-ジカルボキシアミドで架橋した分子 **1** である。この分子は二つのポルフィリンのスタッキング相互作用を利用して平面ゲストを包接することが期待される。

合成した化合物 **1** の  $^1\text{H-NMR}$  を測定したところ、架橋部分のプロトン  $\text{H}_1$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_3$  の化学シフトは濃度依存性を示した。 $\text{H}_1$  の化学シフトを濃度に対してプロットすると、非線形曲線を与えた。二量体の生成を仮定して非線形解析を行ったところ、よいフィッティングが得られたことから単量体 **1** と二量体 **1•1** の平衡の存在が示唆された。これは ESI-MS によっても支持された。また、架橋部分のプロトンに大きな高磁場シフトが観測されたことから、二量体 **1•1** の構造はピリジン部分が二つのポルフィリン間に挟まれた構造であることが示唆された。

次に、ホスト分子 **1** のゲスト包接能について検討した。ゲスト分子には電子受容性分子であるテトラシアノベンゼンを用いて UV 滴定実験を行うことにした。ホストの濃度が  $2 \times 10^{-5}\text{M}$  (単量体 99.4%) のクロロホルム溶液中にゲスト分子を添加すると、442nm と 668nm 付近にホスト-ゲスト錯体に由来する新たな吸収帯が観測された。また  $^1\text{H-NMR}$  滴定実験においても、ゲスト分子のプロトンはホスト分子 **1** の添加に伴い、大きく高磁場にシフトした。このことより、ビスポルフィリン **1** はシアノベンゼンのような電子受容性ゲストを、二つのポルフィリン間で強く包接することがわかった。

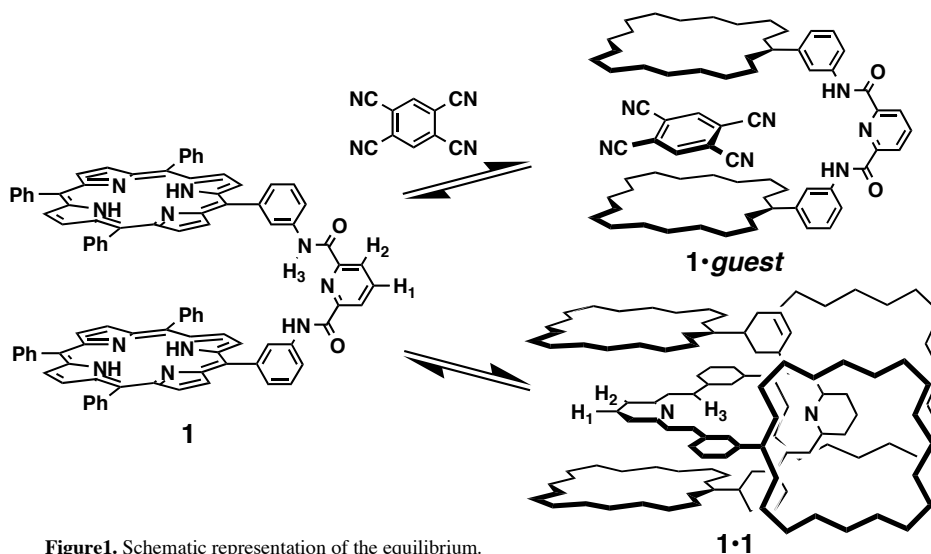


Figure1. Schematic representation of the equilibrium.