

1D3b

カリックス[n]アレーンでキャップした ポルフィリンホスト分子の合成とその包接挙動

広島大院理

西沙織・日浦紗喜・山口泰生・岩本啓・深澤義正・灰野岳晴

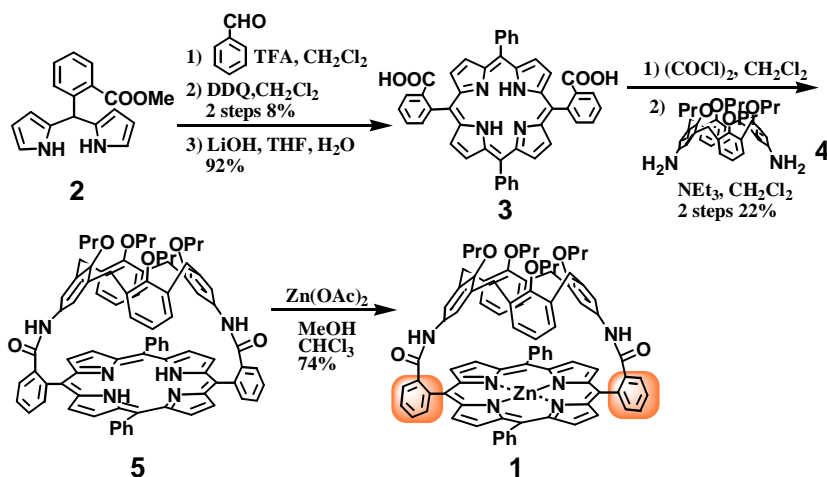
生体内では活性中心となるポルフィリンとそれを取り囲むタンパク質とが、共同的に働いて基質の立体化学を認識し、高度な酸化触媒反応や物質輸送などを行っている。このような機能を模倣しようと、これまでポルフィリン周辺に様々な分子認識部位をもつ人工モデルが合成、研究されてきた。我々は、ポルフィリンをカリックスアレーンでキャップしたホスト分子1を考え、形成される空孔における包接挙動に興味をもった。このホスト分子はカリックスアレーン空孔とのCH-相互作用や van der Waals 相互作用、中心金属への配位結合などを駆動力としてゲスト分子を包接することが期待される。またカリックスアレーンの大きさや、両者をつなぐリンカーの長さを変えることで、空孔サイズを調節することができ、ゲスト分子の微細な構造の違いを認識することを目指している。

1の合成はScheme 1.

Scheme 1.

に示す方法で行った。

ポルフィリンのジカルボン酸体3を合成し、酸塩化物にした後カリックス[4]アレーンのジアミン体4との縮合反応で前駆体5を得た。次に酢酸亜鉛を用いて、中心に亜鉛を導入することで目的の1を得た。



溶液中での1の包接挙動を調べるため、ゲスト分子としてピリジン類縁体を用いてUV 滴定実験を行った。その結果ピリジンは1の空孔に包接されるが、*p*-メチルピリジンは包接されないことがわかった。1とピリジンとの包接錯体の分子モデリングを行ったところ、1の空孔はピリジンの包接空間にとりして適していることが明らかとなった(Figure 1.)。このことから合成したホスト分子はゲスト分子の大きさを認識し、自らとサイズの合うゲスト分子と強い会合を示すことがわかった。

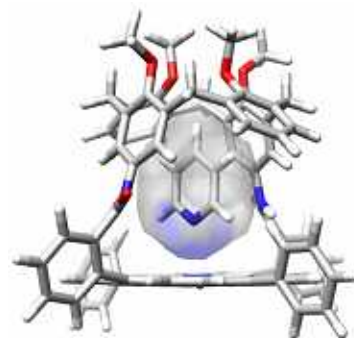


Figure 1. Calculated structure of 1 · pyridine