

キラルな溶媒中における超分子ポルフィリンポリマーのらせん構造制御

(広島大学院先進理工¹⁾) ○岸野 晴¹・平尾 岳大¹・灰野 岳晴¹

Helical Structure of Supramolecular Porphyrin Polymers in Chiral Solvent

(¹Graduate School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima University)

○Sei Kishino,¹ Takehiro Hirao,¹ Takeharu Haino¹

We reported that a tetrakisporphyrin derivative formed helical supramolecular polymers through a complementary bisporphyrin–bisporphyrin dimerization.¹⁾ In this study, we synthesized tetrakisporphyrin **1** possessing urethane units at each end. Dissolving **1** in chiral solvents induced the helicity of the supramolecular polymer chain via chiral solvation. The (+)- and (–)-limonene solutions of **1** gave rise to CD spectra that showed a mirror image relationship. The hydrogen-bonding chiral solvents such as menthol, menthyl methyl acetate, etc. have a significant impact on the helicity of poly-**1**.

Keywords : Self-Assembly; Circular Dichroism; Porphyrin, Chiral Solvent

当研究室は、二つのビスポルフィリンクレフト (bisPor) をブタジインで連結した S 字型テトラキスポルフィリンが bisPor 部位の自己二量化を駆動力に、らせん超分子ポリマーを形成することを報告している¹⁾。アキラルなテトラキスポルフィリンより得られるらせん超分子ポリマーはラセミ体として得られる。そこで、本研究は、キラルな溶媒を用いてらせんポリマーの巻き方向を制御することを目的とした。水素結合性溶媒の効果的な溶媒和を利用するために、新たにウレタン側鎖をもつテトラキスポルフィリン **1** を設計、合成した。炭化水素系溶媒であるキラルな (+) および (–) リモネンは水素結合部位をもたないが、**1** のリモネン溶液は弱いながらも CD シグナルを示した。これは、ジアステレオメリックな溶媒和によって **1** のらせん構造が片巻きに誘導されたことを示している。次に、水素結合性のキラルな溶媒であるメントールを用いたところ、**1** はリモネンに比べ強い CD シグナルを与えた。NMR を用いた詳細な構造解析により、メントールが **1** の架橋部位と水素結合を形成することにより、**1** の右巻きと左巻きのジアステレオメリックなエネルギー差が増大した。結果として、片巻の超分子ポリマーが得られたと考えている。

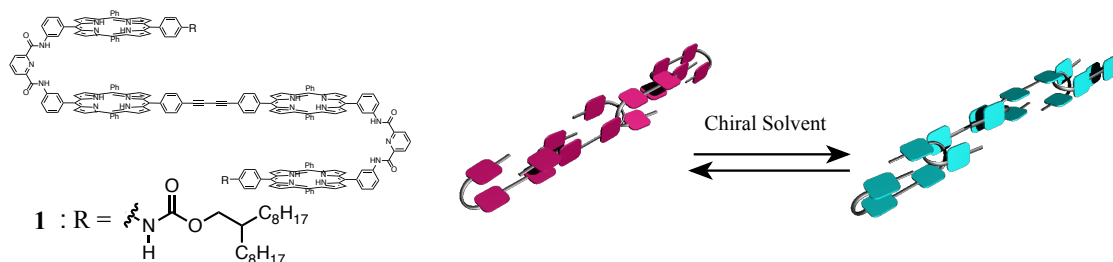


Figure 1. Molecular structures of **1**, and cartoon representation of the formation of one-handed helical polymers.

1) (a) Haino, T.; Fujii, T.; Watanabe, A.; Takayanagi, U., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.*, **2009**, *106*, 10477-10481. (b) Nadamoto, K.; Maruyama, K.; Fujii, N.; Ikeda, T.; Kihara, S.-i.; Haino, T.; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, *57*, 7028-7033.