

剛直な対面型環状亜鉛ポルフィリン二量体のゲスト包接におけるゲストの立体障害の影響

(阪大院理) ○深田 匡博・山下 健一

Effect of the steric hindrance of the guest molecules on the inclusion within a rigid cofacial cyclic zinc porphyrin dimer (*Graduate School of Science, Osaka University*) ○Masahiro Fukada, Ken-ichi Yamashita

We have previously reported that a cofacial cyclic zinc porphyrin dimer bridged by 2,7-dihydroxynaphthalenes **Zn-1** include a pyrazine molecule within its cavity driven by axial coordination to the zinc ions and that its association constant is more than 10^7 , which is more than 1000 times higher than that of monomers. In this study, we have found that **Zn-1** also includes substituted pyrazines, which seem to be difficult to inclusion due to their steric hindrance. Moreover, their spectroscopic and theoretical studies suggest the change of the orientation of the two porphyrin moieties in the dimer upon guest inclusion.

Keywords : Porphyrins, Dinuclear Metal Complexes, Inclusion Complex, Zinc

当研究室ではこれまでに 2,7-ジヒドロキシナフタレンで架橋した対面型環状ポルフィリン二量体 **1** の亜鉛錯体 **Zn-1** が亜鉛イオンへの軸配位を駆動力として DABCO やピラジンを包接し、その会合定数が単量体の 1000 倍以上であることを報告している^[1]。さらに、単量体では軸配位を示さない Cu や Ni 錯体ですらも包接挙動を示すことを明らかにした^[1]。これは、**1** の剛直な構造に由来する配位能の増幅効果によるものだと考えられる。本研究では、立体障害のため一般的なポルフィリン錯体への軸配位が困難である置換ピラジンをゲスト分子として、その包接挙動を **Zn-1** において評価した (図 1)。その結果、**MePz**、**2,3-Me₂Pz**、**2,5-Me₂Pz**、**Quino** は軸配位により包接されることを ¹H NMR、紫外可視吸収スペクトルから明らかにした。無置換ピラジンと異なり、包接に伴うホストの非対称化が ¹H NMR から示唆された (図 2)。一方、さらに配位部位周辺の立体障害の大きい **2,6-Me₂Pz**、**Me₄Pz** は包接を示さなかった。当日は、各ゲストにおける包接能、および包接錯体の構造について比較し議論する。

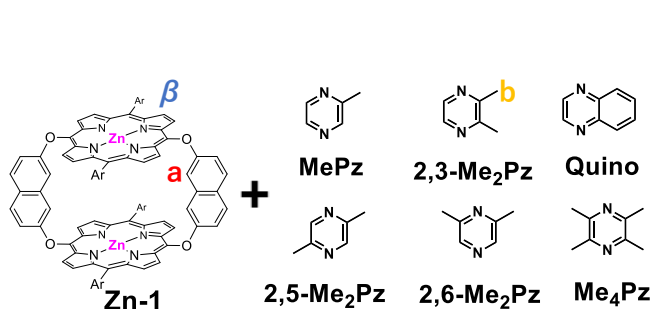


図 1 **Zn-1** と検討したゲスト分子の構造

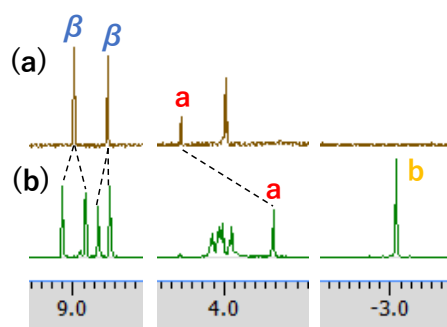


図 2 ¹H NMR (CDCl₃)。 (a) **Zn-1** (298 K)。 (b) **Zn-1**+**2,3-Me₂Pz** (233 K)

[1] Yamashita, K.; Furutani, K.; Ogawa, T. *Asian J. Org. Chem.* **2021**, *10*, 1192-1197