

## 曲面構造を基盤とした新奇ポルフィリン集積体への酸化還元活性有機分子の包摂

(九大院理) 中西達昭、原田了輔、小島隆彦、北川宏

【序】 ポルフィリンは平面性の高い拡張 共役系大環状分子であり、ポルフィリン及びその金属錯体を構成単位とする超分子構造、溶媒分子などを分子間に取り込んだクラスレート構造が数多く報告されている。一方、ポルフィリンは光励起に伴う電子・エネルギー移動を示すことから、光機能性分子として機能する。我々は、ポルフィリン超分子構造の構築、機能性分子のポルフィリン集積体への包摂及びポルフィリン類が有する機能を有効にリンクさせて、新規複合物的性及び機能の発現を目的として研究を行っている。

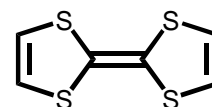
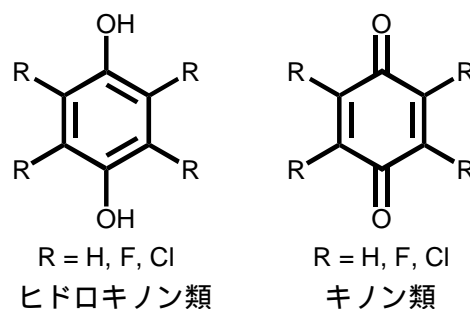
ポルフィリン集積体の構成単位として、我々はサドル型歪みを呈する H<sub>2</sub>DPP (DPP = ドデカフェニルポルフィリン) に着目した。H<sub>2</sub>DPP は平面構造ではなく曲面構造を取っていると考えられる。そのため従来の平面性ポルフィリンでは得られない、チューブやリングといった曲面構造を基盤とした、新たな構造様式を持つポルフィリン集積体を構築できると期待される。以前に我々は [Mo(O)(OMe)DPP]<sup>+</sup> を骨格とした、内部に不安定な 4 核 Mo-オキソクラスターを取り込んだポルフィリンナノチューブを報告した<sup>1</sup>。今回はプロトン化により大きく歪んだ H<sub>4</sub>DPP<sup>2+</sup> を骨格とするポルフィリンナノチャンネルの構築<sup>2</sup>と、そのゲスト分子の包摂挙動に関する要因について報告する。



Scheme 1. ナノチャンネルの構築コンセプト。

【合成】 H<sub>2</sub>DPP の CHCl<sub>3</sub> 溶液に塩酸を加えて骨格となる [H<sub>4</sub>DPP]Cl<sub>2</sub> を得た。その CHCl<sub>3</sub> 溶液に、アセトニトリルまたはゲスト分子のアセトニトリル溶液を拡散させることにより、[H<sub>4</sub>DPP]Cl<sub>2</sub> · 4CH<sub>3</sub>CN 及び [H<sub>4</sub>DPP]Cl<sub>2</sub> · (Guest) · 2CH<sub>3</sub>CN を緑色単結晶として得た。ゲスト分子として *o*-, *m*-, *p*-キシレン、酸化還元活性なヒドロキノン類 (H<sub>2</sub>R<sub>4</sub>Q; R = H, F, Cl)、キノン類 (R<sub>4</sub>Q; R = H, F, Cl) 及び TTF (テトラチアフルバレン) を用いた。

【結果と考察】 得られた全ての単結晶に関して X 線結晶構造解析による構造決定を行った。その結果、アセトニトリル分子のみを包摂した [H<sub>4</sub>DPP]Cl<sub>2</sub> · 4CH<sub>3</sub>CN (1) の構造 (Fig. 1) とゲスト分子としてヒドロキノン類とアセトニトリルを包摂した



TTF(テトラチアフルバレン)

Fig. 1. 酸化還元活性なゲスト分子。

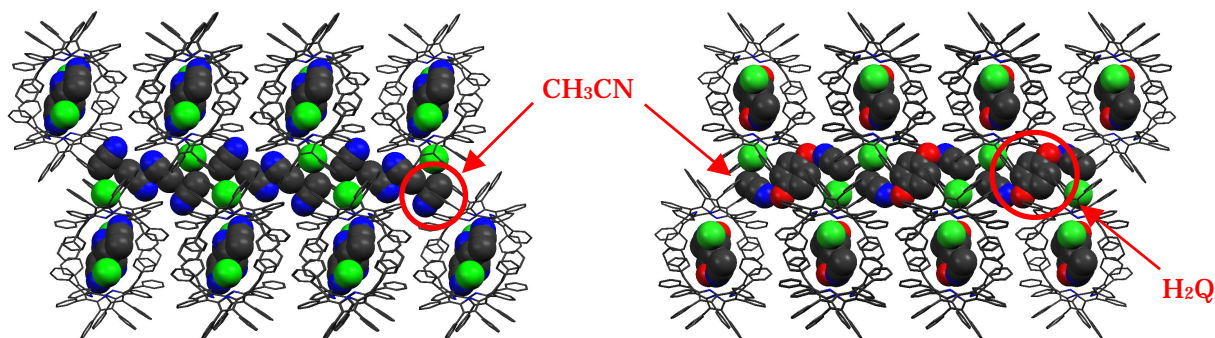


Fig. 2.  $[\text{H}_4\text{DPP}]\text{Cl}_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{CN}$  (1) (左) 及び  
 $[\text{H}_4\text{DPP}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{Q} \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$  (2) (右) の構造<sup>2</sup>.

$[\text{H}_4\text{DPP}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{Q} \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$  (2) の構造 (Fig. 2) はほぼ同じであった。 $\text{H}_4\text{DPP}^{2+}$ により形成されたカチオン性集積体は、互いに独立した  $71^\circ$  の角度で重なり合った、大きさ  $7 \times 10$  の内空間を有するチャンネル構造を取っており、その内空間にゲスト分子としてヒドロキノン類や  $\text{CH}_3\text{CN}$  を包摂していた。隣り合うポルフィリンはピロールから伸びるフェニル基同士の  $\pi$ - $\pi$  相互作用によって集積し、チャンネル構造を保持していた。アセトニトリル包摂体 (1) では、アセトニトリル 2 分子がフェニル基で  $\pi$ - $\pi$  相互作用しており、残りのアセトニトリル 2 分子はピロール環及びアセトニトリルとの  $\pi$ - $\pi$  相互作用により内部に取り込まれていた (Fig. 3)。また (2) においてヒドロキノンはピロール環およびフェニル基と edge-to-face で  $\pi$ - $\pi$  相互作用によりチャンネル内に包摂されていた (Fig. 4)。このことから空孔内に入りうるゲスト分子と  $[\text{H}_4\text{DPP}]\text{Cl}_2$  が共存する場合、 $[\text{H}_4\text{DPP}]\text{Cl}_2$  の集積形態として、Fig. 2 に示す「ポルフィリンナノチャンネル」が自己集積の熱力学的最安定構造と考えられる。また、ヒドロキノン類はチャンネル内に包摂されるが、対応するキノン類は包摂されなかった。このことは、ゲスト分子の電子状態を認識してゲストの包摂が行われることを示唆している。ドナー分子である TTF を用いた系に関しても、TTF 1 分子とアセトニトリル 2 分子を取り込んだポルフィリンナノチャンネルが形成されることを確認している。さらにキシレン混合物をゲストとした場合、*m*-及び *p*-キシレンは選択的に包摂され、*o*-体は包摂されずゲスト分子の立体効果を示唆された。これらのことから電子的要因と立体的要因によって内部に取り込まれるゲスト分子の選択性が決定されることが分かった。

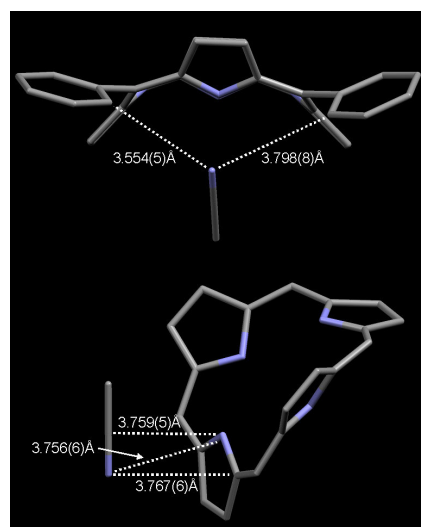


Fig. 3. ポルフィリンナノチャンネル内におけるアセトニトリルの包摂形態。

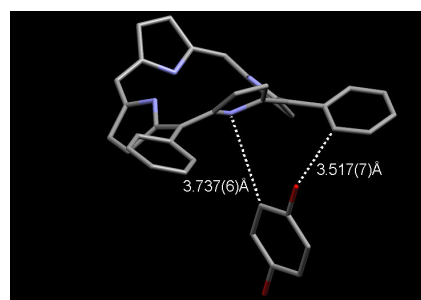


Fig. 4. ポルフィリンナノチャンネル内におけるヒドロキノンの包摂形態。

<sup>1</sup> T. Kojima *et. al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 1825 (2004).

<sup>2</sup> T. Kojima *et. al.*, *Chem. Commun.* 716 (2005).