総 合 論 文

キラルポルフィリンの設計と機能

小 西 克 明*

Design and Applications of Chiral Porphyrins

Katsuaki KONISHI*

The present paper mainly describes recent progress in the chemistry of chiral porphyrins and metalloporphyrins with molecular asymmetry. I first show synthetic methodologies for chiral porphyrins with molecular asymmetry from prochiral porphyrins, and then provide the examples of enantioselective reactions and recognitions by using the chiral strapped porphyrins and metalloporphyrins; (1) asymmetric catalytic oxidation of olefins and sulfides, (2) asymmetric Michael addition of thiol to enone, (3) highly enantioselective recognition of amino acid derivatives, (4) helix-sense selective recognition of poly (glutamic acid), and (5) enantioselective reconstitution with apocytochrome b_{562} . I also demonstrate that the porphyrin ligand of chiral double-decker complexes rotates in response to external stimuli (e. g., heat, proton), by taking advantage of successful resolution of the enantiomers.

Key words: Chiral, Porphyrin, Asymmetric, Oxidation, Chiral recognition, Amino acid, Polypeptide, Reconstitution, Apoprotein, Double decker

1. はじめに

ポルフィリンは、4個のピロールユニットが環状に結合した18 π 系の芳香族化合物であり、それを配位子とする金属錯体は、ヘムタンパク、光合成初期過程などにおいて、生命活動に必須の機能を果たしている。また、緑色植物類において、ポルフィリン類似の構造を有するクロロフィルは可視光エネルギーを用いて光合成を行い、やはり類似のコリン骨格のコバルト錯体は、補酵素ビタミンB₁₂として、様々な生体内分子変換反応に関与している。従来、ポルフィリンの化学は、これら生体機能の解明とモデル化という観点から、著しい発展を遂げてきたが、近年、これまでに蓄積された知見を基にした新しい動きが見られる。すなわち、1)剛直な大共役環状構造、2)様々な金属との錯形成能、3)中性・イオン性物質の中心元素への配位能、4)高い可視光吸収能、5)分子設計の

柔軟さ、といったポルフィリンの特徴を最大限に活用した、新しい機能性超分子の開発が、盛んに行われるようになってきた。本論文では、生体系の大きな特徴の1つである、分子の「右・左」つまり不斉性を導入した「キラルポルフィリン」類の設計と、その不斉触媒・認識能、さらに刺激応答性分子としての応用について、筆者らの最近の研究を中心に紹介したい。

2. キラルポルフィリンの分子設計

2.1. 分子設計の方法論

生体内の物質代謝において重要な役割を行うチトクロムP-450をはじめとするヘム酵素類に存在するプロトポルフィリンIX(1)など天然ポルフィリンの金属錯体は単独では機能せず、アポタンパクと複合体をつくった状態で初めて酵素活性を示す。当然のことながら、アポタンパク部分は、L-アミノ酸から構成されキラルである。そこで、チトクロムP-450による不斉選択的酸化とも関連して、アキラルなポルフィリンの骨格上のピロール β 位あるいはメソ位(図1(a))の置換基をアンカーとして、キラルなユニットを結合させる手法で、種々のキラルポルフィリンが設計されてきた(図2(a))。キラルなユニットとしては、タンパク類似のペプチド、糖類、さら

* 東京大学大学院工学系研究科化学生命工学専攻

()

* Department of Chemistry and Biotechnology, Graduate School of Engineering, The University of Tokyo ()

()

Fig.1 (a) Fundamental structure of porphyrin ligand and (b) structures of protoporphyrin IX (1) and etioporphyrin I (2) with enantiotopic faces.

Fig.2 Synthetic strategy for chiral porphyrins.

に、不斉合成でも頻用されるビナフチル、スレイトールなどが用いられている¹⁻⁶⁾。また、ポルフィリンの合成の際の原料になるアルデヒド、ピロールにキラリティーを導入しておくという方法もある⁷⁻⁹⁾。一方、これらのオーソドックスな方法論とは別に、ポルフィリン骨格が潜在的にもつ不斉性を利用する方法がある(図2(b))。つまり、骨格上の置換基の配列、あるいはそれらの置換基とポルフィリン間との立体反発を利用することにより、ポルフィリン自体に分子不斉性を持たせることが可能である。この場合、文字どおり骨格そのものが不斉であるため、活性部位=不斉中心とみなすことができる。従って、上記の側鎖修飾法に比べて tailor-made な不斉空間を構築できるというメリットがある。しかし、一方では、

原理的にラセミ体で得られてくるキラルポルフィリンを光学分割しなければならない。しかし、キラル HPLC の普及により、このことはそれほど大きな問題ではなくなってきている。

2.2. 分子不斉ポルフィリン

これまでに筆者らの研究室では、周辺置換基の配列に起因する分子不斉性を有する種々のキラルポルフィリン類の設計を行ってきた。しかし、この分子不斉性の発見は意外なところにあった。以前、筆者らの研究室では、金属ポルフィリン錯体によるエポキシドの重合反応を検討していたが、その過程で、ピロールβ位にメチル基とエチル基が交互に配列されたエチオポルフィリン I (2) のアルミニウム錯体(3)に、一対のジアステレオマーが存在することに気づいた。3a ではこの不斉アルコシド基が、メチル基とエチル基の配列が時計回りの面からアルミニウムに結合しているが、反時計回りの面(裏面)から結合するとアルミニウムポルフィリン部分の立体化学が反転する(3b)(図3)。すなわち、3 では、アルコシド部分だけではなくアルミニウムポルフィリン部分にも不斉要素が存在するのである。要約すると、エチオポルフィリン I (2) のように「エナンチオトピックな面を有するプロキラルなポルフィリンの表・裏の面を非等価にすると、一対の光学異性体が生じる」ということになる。筆者らはこの方法論に基づき、これまでに、様々な分子不斉ポルフィリン類(4-7)の設計に成功した(図4)¹⁰⁻¹²⁾。これらはそれぞれ、コアの窒素原子に導入した置換基(4)メソ位に導入した置換基(5)中心金属上のアキシャル基(6)ポルフィリン面上にかけたストラップ(紐)(7)がポルフィリン面の片側に突出することで分子不斉になっており、キラル HPLC により光学分割することができる。

この原理によって生じるポルフィリンの不斉性は、生体系のヘム関連の化学では古くから認知されていた。たとえば、ミオグロビン・チトクロム P-450 などの活性部

Fig.3 Chiral aluminum complexes of etioporphyrin I.

Fig.4 Chiral porphyrins from porphyrin with enantiotopic faces.

位であるプロトヘムのポルフィリン配位子であるプロトポルフィリンIX(1)はエチオポルフィリンIと同じく、エナンチオトピックな面を有するが、ヘムタンパク内ではその面の認識が完全になされている。Ortiz de Montellano らはP-450による物質代謝の過程で生じるプロトヘムの失活生成物(*N*-置換プロトポルフィリンIX)が光学活性であることから、代謝反応がプロトヘムのいずれか一方の面の上で進行することを示唆している¹⁴⁾。また最近になって、寺岡らは、ある種のヘムタンパクに観察される Vibrational Circular Dichroism が、タンパク中でのプロトヘムのキラル配向を、筆者らの分子不斉ストラップポルフィリン錯体のスペクトルとの対比から考察している¹⁵⁾。

分子不斉ポルフィリンは、周辺置換基が適当に配置されている場合には、エナンチオトピックな面を持たないポルフィリンからも誘導できる。たとえば、 D_2 対称性を有するポルフィリン(8)は、エナンチオトピックな面は

持たないが、*N*-メチル化するとキラルとなる¹⁶⁾。また、詳しい例は後述するが、8から誘導されるダブルデッカー錯体は、そのねじれ構造のためキラルとなる。また、最近相田らが報告したキラルな全置換ポルフィリン(9)では、ポルフィリンがとる非平面のサドル型コンフォメーションによってキラリティーが発現する¹⁷⁾。一方、生越らはメソアリール基とポルフィリン環との立体反発によるアトロプ異性、あるいはプロキラルなストラップとポルフィリン環との回転障害を利用し、分子不斉ポルフィリンを得ている¹⁸⁾。

2.3. キラルストラップポルフィリン

ポルフィリンの面上に橋かけを施したストラップポルフィリンは、ポルフィリンの心臓部分(活性中心)ともいえる中心のコア部分の上に、立体的に規制された空間を提供することから、ヘム酵素モデルとしての酸素錯体、あるいは基質特異的な酸化反応触媒として検討されてきた。この構造は不斉誘導にも特に有効であり、これまで合成された外因性のキラルポルフィリン錯体においても、この方法論が多用されている²⁻⁵⁾。

筆者らは、 C_{2h} 対称性を有するポルフィリン(10)の互に対角に位置する2つのプロピオン酸残基間に、1級アミド基を接合部分として橋掛けを施すことにより、分子不斉性ストラップポルフィリン(11, 12)をデザインした(スキーム1)。このポルフィリンは、ポルフィリン面の片側に立体的に規制されたキラルなキャビティーを有し、ストラップ部分の長さを調節することによって、そのキャビティーの大きさを自在に調節することが可能である。また、図5には、11, 12の金属錯体を上から見た模式図を示すが、ストラップはポルフィリン平面上にS

Scheme 1

Fig. 5 Schematic top view of a metal complex of strapped porphyrins (11, 12).

字型の「壁」として、左右非対称(asymmetric)な凹凸のある空間を提供している。筆者らは、この点に特に着目し、不斉触媒反応・不斉識別への展開を図った。

3. 不斉触媒反応

3.1. チトクロム P 450 類似の不斉酸化反応

先にも述べたが、チトクロム P-450 によるオレフィン類への酸素添加反応は、特定の条件下では不斉選択的に進行する²⁰⁾。従来、不斉選択性の源はアポタンパク部分にあると考えられ、それに変わる不斉置換基を有するキラルなポルフィリン錯体を触媒として用い、PhIO や NaOCl によるオレフィンの不斉エポキシ化が数多く検討されてきた(式 1)²²⁾。このアプローチは、Groves らによる最初の例に始まり¹⁾、90%を超える高い不斉選択性が得られているケースもある²⁻⁵⁾。また、オレフィンのエ

ポキシ化にとどまらず、スルフィドのスルホキシド化(式 2)²²⁾、アルカンの不斉水酸化(式 3)²³⁾など、他の不斉酸化反応にまで拡張され、ポルフィリン錯体の不斉合成のためのプラットフォームとして潜在的能力が示されている。

筆者らも、分子不斉ストラップポルフィリンの金属錯体を用い、オレフィンのエポキシ化(式 1)を検討した¹²⁾。この錯体は、ストラップの存在しない面を、イミダゾールなどの外部塩基で保護すると、反応を立体的規制のより大きなストラップ側で進行させることができると期待できる。実際、イミダゾールの存在下では、ヨードソベンゼンによるスチレン誘導体のエポキシ化反応が不斉選択的に進行した。この際、不斉選択性は、ストラップの構造によって、大きく異なり、スチレンのエポキシ化において、*p*-キシリレン基をストラップとする 11a の Mn 錯体を触媒とすると、50% ee の不斉選択性でスチレンオキシドが得られるのに対し、*m*-キシリレン基、ドデカメチレン基を有する 11b, 11c の錯体を用いると、不斉

Fig. 6

選択性はそれぞれ 30%, 16% *ee* と低下した。一方、塩基が存在しなくても、反応は不斉選択的に進行するが、選択性は低く(いずれの触媒でも、16–18% *ee*)、かつ興味深いことに逆の立体配置のエポキシドが優先的に生成する。従って、図 6 に示すように、イミダゾールは、ストラップの無い側から中心金属に配位し、その結果、反応はストラップ側で優先的に進行するものと考えられる。一方、塩基が存在しない場合には、反応がストラップのない側(すなわちストラップ側と逆の不斉環境)で優先的に進行しているものと考えられ、これは、ストラップの構造を変えても生成するエポキシドの光学純度がほとんど変化しないということからも支持された。

11 の錯体は、スルフィドの不斉スルホキシド化(式 2)にも有効であり、たとえば、11a の Fe 錯体をイミダゾールと組み合わせた触媒系を用いるメトキシメチルフェニルスルフィドのヨードソベンゼンによる酸化において、71%の不斉収率で対応するスルホキシドが得られた²³⁾。

一方、塩基がない場合には、不斉誘導は全く観察されず、エポキシ化の場合と同様の塩基による非ストラップ面のブロック効果があるものと考えられる。

先に述べたが、P-450 の活性部位のプロトヘムはアポタンパクの配位を、エナンチオトピックな面の一方の側から受けており、それ自身キラルとなっている。ここで用いた分子不斉ストラップポルフィリン錯体は、こうしたプロトヘム自身の不斉性を立体化学的にモデルしたものであるともいえ、P-450 による不斉選択性発現の要因を探るうえでも興味を持たれる。

3.2. その他の不斉触媒反応

不斉選択的酸化の成功を受けて、他の反応への展開もいくつか検討されている。たとえば、キラルポルフィリンの Rh, Ru 錯体を触媒として用い、ジアゾ酢酸エステルによるアルケン類の不斉シクロプロパン化反応が、数例報告されている²⁴⁾。

また、金属錯体のみならず、中心金属を持たないポルフィリン(フリーベース)は、塩基性を有するため、塩基

触媒としての可能性を持っている。筆者らは、分子不斉ストラップポルフィリン(12)のコアの N 原子の 1 つに位置選択的に、かつストラップの無い側からメチル基を導入した 13 を不斉塩基触媒とし、チオールのエノンへの不斉マイケル付加に成功した(式 4)²⁵⁾。13 はメチル化

された窒素原子上に不斉中心を有するが、同時にメチル基の存在のためにストラップの無い側からの基質の接近が防止されており、必然的にストラップ側で反応を起こさせることができる。さらに、この場合にはストラップの提供する不斉環境に加え、触媒の 2 級アミド基と基質との相互作用が、不斉誘導に重要な役割をしており、ストラップあるいは 2 級アミドのない触媒を用いると、触媒活性・不斉選択性は共に大幅に低下した。

4. アミノ酸アニオンの不斉認識

キラリティーを認識できるホスト分子の開発は、キラリティーセンシング・分離、さらにはタンパク合成系での酵素の機能解明とも関連して興味の持たれる課題である。これまでも、キラルクラウンエーテルを初めとする数多くの優れたホスト分子が設計され、高い不斉選択性が発現する系が知られている。不斉ポルフィリン錯体を用いたキラリティー認識も最近になっていくつか検討され、中心金属への基質官能基の配位を駆動力とした、アミノ酸エステル・ホスフィン等の不斉選択的結合が報告されている^{8, 26, 27)}。

筆者らは、分子不斉 *N*-メチルストラップポルフィリン(13)の Zn 錯体(14)が、アミノ酸アニオンの認識において、極めて有効であることを見いだした²⁸⁾。14 は中心金属に結合したアキシャル基としてストラップ内に様々なアニオンを捕捉でき、それを別のアニオンに交換することもできる。基質として、*Z*-バリン(*Z*: カルボベンゾキシ)のように *N* 末端を保護したアミノ酸のナトリウム塩を用いたところ、軸配位子の交換が定量的に進行し(スキーム 2)、*Z*-アミノ酸が捕捉された錯体(15)が得られた。その際の不斉選択性を調べたところ、最高 96% の高い選択性でアミノ酸の *D* 体, *L* 体の識別がされ、ラセミのアミノ酸の光学分割が可能であることがわかった。一方、*Z*-*N*-メチル-アラニンや *Z*-プロリンのような、NH 部分が、アルキル化された基質を用いたところ、不斉選択性は全く観察されず、基質の NH 部分が関与する水素結合相互作用が、不斉選択において大きな役割をし

Scheme 2

ていることが示唆された。2次元 NOE 相関 NMR, IR などによる詳細な検討の結果, この不斉認識プロセスにおいては, 中心金属である Zn と基質のカルボキシレートアニオンとの静電的相互作用に加えて, ストラップ部分の 2 つのアミド結合と基質の NHCO 部位との間に 2 本の水素結合が形成され, アミノ酸の左右は, アミノ酸側鎖とストラップやポルフィリン骨格上の置換基との立体反発により識別されることがわかった。

また, 14 はストラップの提供する立体的に規制された空間を有することから, アミノ酸アニオンの側鎖のかさ高さを識別することが可能である。たとえば, 14 による Z-ロイシンと Z-グリシンの競争的捕捉においては, 側鎖サイズの小さい Z-グリシンが選択的にレセプター上にに取り込まれる²⁹⁾。

4.1. ポリグルタミン酸のラセンの向きの識別

ポリペプチドは言うまでもなく酵素の構成成分であり, アミノ酸の重合体で構成されるが, それらは単独では機能せず, ヘリックス, シートなどの二次構造が形成され, さらにそれらがより高次の構造をとることによって折り畳まれ, 初めて酵素機能を発揮するようになる。従って, ポリペプチドの二次構造, 特にヘリックス構造を認識し特異的に結合できるレセプターの開発は, タンパク機能調節剤の開発とも関連して極めて興味を持たれるが, これまで, その例は極めて少ないものであった。

ポリグルタミン酸は, 酸性条件下では α ヘリックス構造を, アルカリ性条件下ではランダムコイル構造をとることが知られている。筆者らは, アミノ酸アニオンの不斉認識において極めて高い能力を示したキラルレセプター 14 が, ポリグルタミン酸のヘリックスの向き(右巻き・左巻き)を, 効率的に見分けることを見いだした(図 7)³⁰⁾。ポリグルタミン酸の側鎖カルボキシレートは, 14 の金属上のアセテート基と容易に交換を起こし, 複合体を形成するが, 適当な濃度条件下では系から沈殿する。

Fig.7 Interaction of poly (L-glutamic acid) with 14.

そこで, ラセミ体の 14 とヘリックス構造を取るポリグルタミン酸との反応で得られる複合体中に含まれる 14 の光学純度を調べたところ, 右巻きヘリックス構造をとっているポリ(L-グルタミン酸)を用いた場合には (S)-14 が, 左巻きヘリックス構造をとっているポリ(D-グルタミン酸)を用いた場合には (R)-14 が, 優先的に取り込まれていることがわかった(最高 70% ee)。一方, アルカリ性条件下で, ポリペプチド鎖がランダムコイル構造をとっている場合, さらにヘリックス構造が非常に不安定であると予想されるグルタミン酸オリゴマー(4 量体), N-, C-末端を保護したグルタミン酸モノマーを用いた場合には, 不斉選択性は極めて低いものであった。従って, 14 はポリペプチド鎖を構成する個々のグルタミン酸のローカルなキラリティーを認識しているのではなく, ヘリックス構造の向き自体を識別していることがわかる。

さらに, 吸収スペクトルを用いて, 14 の各エナンチオマーと, ポリ(L-グルタミン酸)ヘリックスとの相互作用を調べたところ, いずれの場合にも, レセプター 1 分子あたり 2 つのグルタミン酸ユニットが相互作用に関与していることが示された。その一方で, 不斉選択的複合体形成からも予想されるとおり, (S)-14 との錯形成定数

は 3.0×10^3 と、(R)-14 (5.1×10^2) に比べて、約 6 倍も大きいものであった。

4.2. アポヘムタンパクとの不斉選択的再構成

ミオグロビン・ヘモグロビンなど *b*-type に分類される一群のヘムタンパク内においては、活性中心のヘムが、アポタンパクと疎水性相互作用・配位結合などで非共有結合的に結合しているため、両者は容易に分離でき、さらにこのアポタンパクにヘムを加えると、再度複合体化が起こる(再構成)。筆者らは、チトクロム b_{562} (電子伝達性のヘムタンパク) から誘導される、構造明確(4 α ヘリックスバンドル構造)で熱安定性に優れたアポチトクロム b_{562} を用い、人工のヘムとの相互作用(再構成)を調べたところ、分子不斉ストラップポルフィリン(12)の Zn 錯体(16)との再構成において、極めて高い不斉認識が起こることを見いだした(図 8)³¹⁾。たとえば、(R)体が

Fig. 8 Enantioselective reconstitution of 16 with apocytochrome b_{562} .

高い結合定数 ($K = 4.4 \times 10^6 \text{ M}^{-1}$) を示すのに対し、(S)体はほとんど再構成されなかった。この不斉識別能は極めて高く、2つのエナンチオマーが系内に等量存在する競争的な条件下においても、完全な不斉選択が達成され、one-pot での 15 の光学分割が可能であった。

一方、同一条件下で、アポミオグロビンをを用いたところ、再構成は起こるものの、不斉選択性は全く観察されず、アポチトクロム b_{562} の「キラルホスト」としての有用性が示される結果となった。

5. 外部刺激応答性分子としてのサンドイッチ型不斉ポルフィリン錯体

イオン半径が比較的大きい前周期遷移金属のポルフィリン錯体は、2枚のポルフィリン配位子で1つの金属原子をサンドイッチしたダブルデッカー型の構造をとる場合がある。この錯体は、ポルフィリン環が3-4Åと近接しているため、強い π - π 相互作用が働き、基礎化学的の

みならず、光合成スペシャルペアのモデルとしても興味を持たれている。X線結晶構造解析によると、この錯体の2枚のポルフィリン環は互いに45度ねじれた構造をとるため、8のような D_{2h} 対称性を有する前駆体から誘導されるダブルデッカー錯体(17-19)はキラルとなる。

17: M = Zr, A = c1ccc(C)cc1, B = H

18: M = Ce, A = c1ccc(C)cc1, B = H

19: M = Ce, A = c1ccc(C)cc1, B = c1ccc(OC)cc1OC

このポルフィリン錯体のエナンチオマーは、片方のポルフィリン環が他方に対して相対的に90度回転すると、もう一方のエナンチオマーに変換されるため(ラセミ化)、それをプローブとして、ポルフィリンリガンドの相対的回転運動を直接モニターすることが可能である(図9)。

Fig. 9 Schematic representation of racemization of chiral double-decker metalloporphyrine (17-19).

筆者らは、ダブルデッカー錯体(17-19)について、キラル HPLC で光学分割を試みたところ、Zr 錯体(17)については両エナンチオマーを光学的に純粋な形で得ることができた¹⁵⁾。この錯体のポルフィリン環の相互回転は極めて起こりにくく、17のエナンチオマーは還流トルエン中でも全くラセミ化しなかった。一方対照的に、同じポルフィリン配位子を持つ Ce 錯体(18)は光学分割できず、温度可変 ^1H NMR によって、室温付近で高速にボル

フィリン環が回転していることが示された。しかし、立体障害を増やした(19)では、光学分割が可能であり、17と同様に光学的に純粋なエナンチオマーが得られた。こうしたZrとCe錯体のラセミ化挙動の違いは、両者のポルフィリン面間隔、つまり π - π 相互作用の違いを反映しているものと考えられ、興味深い。また、Zr錯体(17)は、単独で溶液中ではラセミ化を起こさないが、プロトン酸が共存すると、迅速にラセミ化する。この反応は、アミンの添加によって完全に停止し、プロトン酸をスイッチとしてポルフィリン環の回転をコントロールできる。また、17の一電子酸化物(カチオンラジカル)、2電子酸化物(ジカチオン)は、中性状態に比べて、プロトン酸によるラセミ化を全く起こしにくく、redoxによっても、回転を制御できることがわかった。このように、ダブルデッカー金属ポルフィリン錯体は、そのポルフィリン環の回転運動のon/offを外部的刺激をトリガーとして調節することが可能であり、新しい分子スイッチのbuilding blockとしても期待がもてる。

6. おわりに

ここまで、分子不斉ポルフィリンの応用について、主に不斉触媒・認識という観点から述べてきたが、「ポルフィリン骨格自身がキラル」という分子不斉ポルフィリンの特徴を利用すると、ポルフィリンの新しい特徴を引き出すことも可能である。たとえば、キラルメソ置換ポルフィリン(5)のZn錯体が可視光照射下でラセミ化することを見だし、このことから、光励起状態におけるポルフィリン骨格のラッフルング(波打ち)現象を明らかにした¹¹⁾。また、ヘム酵素失活のモデル反応として興味を持たれている「金属-窒素間のアリール、アルキル基の可逆的移動反応のメカニズム」に対して、キラルなN-アリール(アルキル)ポルフィリン(4)のコバルト(II)錯体、およびアリール(アルキル)コバルト(III)ポルフィリン錯体(6, M=Co)を用いた立体化学的アプローチを試み、分子内の同一平面上で移動反応が進行することを示した^{10c)}。不斉N-置換ポルフィリン錯体に関しては、X線結晶解析により絶対構造と円偏光二色性スペクトルとの対応関係を確立し、ヘムタンパク中でのプロトヘムの配向や触媒作用への立体化学的アプローチを可能にした^{10b)}。

以上、本論文では、キラルポルフィリンの分子設計と応用に関して、筆者らの研究を中心に概説した。ポルフィリンの化学は、ヘムタンパクの化学の一分野としてスタートし、酵素機能の理解に多大な貢献をしてきたが、現在ではもはや「生体分子」というよりも「機能性分

子のbuilding block」という見方が完全に定着してきている。今後、さらに盛り上がるであろう超分子ポルフィリンシステムにおいて、本論文で紹介したような分子不斉性などポルフィリンならではの特徴が巧妙に利用されることを期待したい。

謝辞 本論文の内容は、井上祥平教授(現東京理科大学教授)、相田卓三東京大学教授および数多くの学生諸氏との共同で行われたものであり、ここに深く感謝の意を表します。

(平成9年10月14日受理)

文 献

- 1) J.T. Groves, R.S. Myers, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 5791 (1983)
- 2) J.T. Groves, P. Viski, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 8537 (1989); J.T. Groves, P. Viski, *J. Org. Chem.*, **55**, 3628 (1990)
- 3) D. Mansuy, P. Battioni, J.P. Renaud, P. Guerin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1985**, 155
- 4) J.P. Collman, V.L. Lee, C. Kellen-Yuen, X. Zhang, J. Ibers, J.I. Brauman, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 692 (1995); J.P. Collman, V.J. Lee, X. Zhang, J.A. Ibers, J.I. Brauman, *ibid.*, **115**, 3834 (1993); J.P. Collman, X. Zhang, V. J. Lee, J.I. Brauman, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1992**, 1647
- 5) Y. Naruta, F. Tani, K. Maruyama, *Chem. Lett.*, **1989**, 1269; Y. Naruta, F. Tani, N. Ishihara, K. Maruyama, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 1378 (1991); Y. Naruta, N. Ishihara, F. Tani, K. Maruyama, *Chem. Lett.*, **1991**, 1933; Y. Naruta, F. Tani, K. Maruyama, *Tetrahedron Lett.*, **33**, 1269 (1992)
- 6) S. Vilain, P. Maillard, M. Momenteau, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 1697; N. Nishino, H. Mihara, R. Hasegawa, T. Yanai, T. Fujimoto, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1992**, 692; B. Bitrel, A. Lecas, E. Rose, *ibid.*, **1989**, 349
- 7) S. O'Malley, T.J. Kodadek, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 9116 (1989)
- 8) R.L. Halterman, S-T. Jan, *J. Org. Chem.*, **56**, 5253 (1991)
- 9) Y. Furusho, T. Aida, S. Inoue, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 653
- 10) キラルN置換ポルフィリン: (a) H. Kubo, T. Aida, S. Inoue, Y. Okamoto, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1988**, 1015; (b) K. Konishi, Y. Takahata, T. Aida, S. Inoue, R. Kuroda,

- J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 1169 (1993); (c) K. Konishi, T. Sugino, T. Aida, S. Inoue, *ibid.*, **113**, 6487 (1991)
- 11) キラルメソ置換ポリフィリン: K. Konishi, K. Miyazaki, T. Aida, S. Inoue, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 5639 (1990); K. Konishi, Y. Mori, T. Aida, S. Inoue, *Inorg. Chem.*, **34**, 1292 (1995)
- 12) キラルストラップポリフィリン: K. Konishi, K. Oda, K. Nishida, T. Aida, S. Inoue, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 1313 (1992)
- 13) H. Brunner, A. Giuseppe, *Inorg. Chim. Acta*, **90**, 209 (1984)
- 14) P.R. Ortiz de Montellano, K.L. Kunze, H.S. Beilan, *J. Biol. Chem.*, **258**, 45 (1983); B.A. Swanson, P.R. Ortiz de Montellano, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 8146 (1991) and references cited therein.
- 15) J. Teraoka, N. Yamamoto, Y. Matsumoto, Y. Kyogoku, H. Sugeta, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 8875 (1996)
- 16) K. Tashiro, K. Konishi, T. Aida, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **24**, 856 (1997)
- 17) Y. Furusho, T. Kimura, Y. Mizuno, T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 5267 (1997)
- 18) H. Ogoshi, T. Ema, Y. Kato, T. Mizutani, Y. Kuroda, *Supramol. Chem.*, **6**, 115 (1995); T. Mizutani, T. Ema, T. Tomita, Y. Kuroda, H. Ogoshi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1993**, 520; Y. Kuroda, Y. Kato, T. Higashioji, H. Ogoshi, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **32**, 723 (1993); T. Mizutani, T. Ema, T. Tomita, Y. Kuroda, H. Ogoshi, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 4240 (1994); Y. Kuroda, Y. Kato, T. Higashioji, J. Hasegawa, S. Kawanami, M. Takahashi, N. Shiraishi, K. Tanabe, H. Ogoshi, *ibid.*, **117**, 10950 (1995)
- 19) 最近の総説: M. Momenteau, "Supramolecular Control of Structure and Reactivity" (A.D. Hamilton ed.), Chap. 4 (1996) Wiley
- 20) P.R. Ortiz de Montellano, ed., "Cytochrome P-450. Structure, Mechanism, and Biochemistry", Plenum (1986)
- 21) 最近の総説: J.P. Collman, X. Zhang, V.J. Lee, E.S. Uffelman, J.I. Brauman, *Science*, **261**, 1404 (1993)
- 22) Y. Naruta, F. Tani, K. Maruyama, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1990**, 1378; Y. Naruta, F. Tani, K. Maruyama, *Tetrahedron: Asymmetry*, **2**, 533 (1991); R.L. Halterman, S-T. Jan, H.L. Nimmons, *Synlett*, **1991**, 791
- 23) L-c. Chiang, K. Konishi, T. Aida, S. Inoue, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1992**, 254; S. Inoue, T. Aida, K. Konishi, *J. Mol. Cat.*, **74**, 121 (1992)
- 24) S. O'Malley, T. Kodadek, *Tetrahedron Lett.*, **111**, 9116 (1989), J.L. Maxwell, S. O'Malley, K. Brown, T. Kodadek, *Organometallics*, **11**, 645 (1992); S. O'Malley, T. Kodadek, *ibid.*, **11**, 2299 (1992); G. Erwan, P. Le Maux, G. Simonneaux, *Chem. Commun.*, **1997**, 927; W.-C. Lo, C.-M. Che, K.-F. Cheng, M.C.W. Mak, *ibid.*, **1997**, 1205
- 25) A. Ito, K. Konishi, T. Aida, *Tetrahedron Lett.*, **37**, 2585 (1996)
- 26) M.J. Crossley, L.G. Mackay, A.C. Try, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 1925; M. J. Crossley, T.W. Harnbley, L.G. Mackay, A.C. Try, R. Walton, *ibid.*, **1995**, 1077
- 27) P. Le Maux, H. Bahri, G. Simonneaux, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1991**, 1350; *idem*, *Tetrahedron*, **49**, 1401, (1993); *idem*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 1287; P. Le Maux, H. Bahri, G. Simonneaux, L. Toupet, *Inorg. Chem.*, **34**, 4691 (1995)
- 28) K. Konishi, K. Yahara, H. Toshishige, T. Aida, S. Inoue, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 1337 (1994)
- 29) J.-Y. Zheng, K. Konishi, T. Aida, *Tetrahedron*, **53**, 9115 (1997)
- 30) K. Konishi, S. Kimata, K. Yoshida, M. Tanaka, T. Aida, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **23**, 2823 (1996)
- 31) Y. Ishida, K. Konishi, T. Nagamune, T. Aida, submitted.