

ピリジン配位子をストラップ部位に組み込んだ水溶性ポルフィリンの合成とそのメチル化シクロデキストリン超分子錯体の形成

(同志社大院理工)○北口 文都・毛 齊悦・北岸 宏亮

Synthesis of a water-soluble strapped porphyrin with a pyridine ligand and its supramolecular complex with per-*O*-methylated cyclodextrins (*Department of Molecular Chemistry and Biochemistry, Faculty of Science and Engineering, Doshisha University*) ○Fumiya Kitaguchi, Qiye Mao, Hiroaki Kitagishi

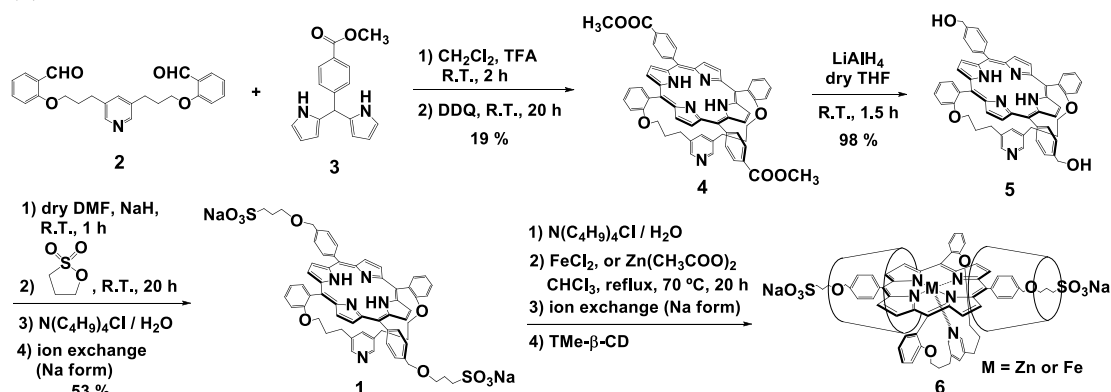
In heme proteins, proximal and distal sites both play a key role in the molecular recognition. In this study, we synthesized a water-soluble strapped porphyrin with a proximal pyridine ligand to construct a heme protein model compound in aqueous solution. The strapped porphyrin formed a stable 1:2 inclusion complex with per-*O*-methylated cyclodextrins. Using this supramolecular complex, we are trying to create the biomimetic model complex of heme proteins in aqueous solution.

Keywords : heme protein; porphyrin; cyclodextrin; biomimetics

ヘムタンパク質の機能を人工的に再現するためには、近位および遠位サイトを有する活性中心周辺の構造を模倣することが重要である。以前、Collmanらは近位サイトを模倣したピリジンと遠位サイトを模倣した構造をポルフィリンに導入したヘムタンパク質モデルを構築し、それらが酸素を捕捉することを確認した。しかし、それらのモデルは有機溶媒中でのみ酸素錯体を形成するのであって、生理条件下では鉄が酸化されてしまい、酸素捕捉能を失ってしまう¹⁾。本研究では、ヘムタンパク質の近位サイトを模倣したピリジンをストラップ部位に導入した、新たな水溶性ポルフィリン **1** の合成を行い、それとシクロデキストリンを組み合わせることで、新しい水溶性ヘムタンパク質モデルの構築を試みた。

下記のスキームに従い、**2** とメチルエステルを有するジピロメタンである **3** を反応させることでフリーベースポルフィリン **4** を得た。**4** のメチルエステル基を LiAlH₄ により還元することで、末端にヒドロキシメチル基を有するポルフィリン **5** を合成した。NaH 存在下、**5** とプロパンスルホンとを反応させることで、末端にスルホ基を持つ水溶性ポルフィリン **1** を合成した。水中では会合するために、**1** の ¹H NMR シグナルはブロードして観測されたが、メチル化シクロデキストリン(TMe-β-CD)と包接錯体を形成させると、シャープなシグナルが観測された。二次元 NMR 測定により、**1** は水中で TMe-β-CD と安定な 1:2 包接錯体を形成することが明らかとなった。現在、中心に金属(Zn or Fe)を配位させた錯体 **6** の物性評価を行っている。

(1) J. P. Collman; R. Boulatov; C. J. Sunderland; L. Fu, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 561-588.



Scheme. Synthesis of pyridine-strapped porphyrin.