

## ヘテロな置換基を有する水溶性鉄ポルフィリン/メチル化シクロデキストリン超分子錯体の構築とその物性評価

(同志社大院理工) ○石垣 友暉・毛 齊悦・北岸 宏亮

Synthesis and characterization of a water-soluble hetero-substituted iron porphyrin/methylated cyclodextrin supramolecular complex (*Applied Chemistry, Graduate School of Science and Engineering, Doshisha University*) ○Yuki Ishigaki, Qiyue Mao, Hiroaki Kitagishi

5,10,15,20-tetrakis(4-sulfonatophenyl)porphyrin forms extremely stable inclusion complexes with per-*O*-methylated  $\beta$ -cyclodextrin derivatives in water. We have developed a functional myoglobin model complex in water using these complexes. In this study, to investigate the effect of the electronic state of the porphyrin ring, we synthesized water-soluble tetraphenylporphyrin iron (III) complex having an amino and three sulfonate groups at the 4-positions of the meso-phenyl substituents. It forms a supramolecular complex with a per-*O*-methylated  $\beta$ -cyclodextrin in water. Spectral characterization of this supramolecular complex was carried out in water.

**Keywords :** Porphyrin; Cyclodextrin; Supramolecular complex; Electronic state; Biomimetic chemistry

FeTPPS とメチル化シクロデキストリン (TMe- $\beta$ -CD) は水中で包接錯体を形成する。当研究室ではこの系を用いてミオグロビンの機能を人工的に模倣したモデル錯体を開発した<sup>1)</sup>。これまで主に FeTPPS のみを用いていたが、ポルフィリン環の電子状態の変化が機能に

与える影響については検討されてなかった。本研究では、ポルフィリンの側鎖フェニル基の 4 位に電子供与基であるアミノ基を導入したポルフィリン類 (Figure) を合成し、水中で TMe- $\beta$ -CD により構築される超分子錯体の物性評価を試みた。

NH<sub>2</sub>-FeTPPS は水中で FeTPPS と同様に TMe- $\beta$ -CD と安定な 1:2 包接錯体を形成することが滴定実験により判明した。水中における中心鉄(III)の軸配位挙動を調べるために pH 滴定を行った。TMe- $\beta$ -CD 非存在下における NH<sub>2</sub>-FeTPPS のアクア配位子の酸解離定数(pK<sub>a</sub>)は 5.2 と求まった。FeTPPS の pK<sub>a</sub> 6.6 より小さいことから、アルカリ性溶液中で形成する  $\mu$ -オキシダイマー会合体がアミノ基の導入により安定化されることが分かった。TMe- $\beta$ -CD 存在下では、NH<sub>2</sub>-FeTPPS のアクア配位子の pK<sub>a</sub> は 4.4 となり、FeTPPS/TMe- $\beta$ -CD 錯体(pK<sub>a</sub> 4.3)と同程度の値となった。従って、アミノ基の影響は TMe- $\beta$ -CD の包接によって大きく変化することが示された。現在、*cis*-di-NH<sub>2</sub>-FeTPPS と *trans*-di-NH<sub>2</sub>-FeTPPS の物性について検討している。

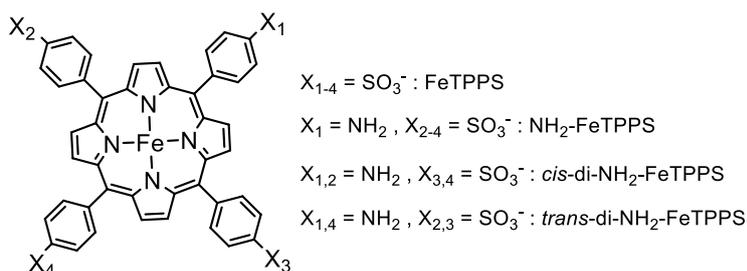


Figure. Synthesis of water-soluble porphyrins having heteroatomic substituents.

1) Kitagishi, H. and Kano, K., *Chem. Commun.*, **2021**, 57, 148-173.