

奈良先端大 ○稲葉優介・佐竹彰治・釘宮慎一・小夫家芳明

本研究では、酸素結合サイトを二個所有した人工酸素結合体の創成を目指し、イミダゾリル基をピケットフェンスポルフィリンの一部に導入した鉄(II)ポルフィリン二量体 **1a** を設計した(Figure 1)。イミダゾリル基を有する類似構造の垂鉛ポルフィリンでの二量化は、当研究室によりすでに報告している。

化合物 **1a** のデオキシ体のベンゼン溶液を O₂ ガスで置換し、得られたオキシ体を凍結脱気後、超高純度 N₂ ガス(99.9999%)を導入したが、デオキシ体への可逆的变化は見られなかった。しかしオキシ体を CO ガスで置換したところ、CO 錯体への変化が観測された。生成した CO 錯体は O₂ ガス置換によって、再び速やかにオキシ体に戻り可逆性が見られた。

化合物 **1a** のデオキシ体に 1-メチルイミダゾール(1-Melm) を約 8 等量加えるとソーレー帯がシャープになり、単量体と考えられる錯体を生成した。この錯体は二量体 **1a** を用いた場合とは異なり、超高純度 N₂ ガスによりオキシ体からデオキシ体へ容易に変換され、既知のピケットフェンスポルフィリンと同様の挙動を示した。

以上のことより、鉄(II)二量体 **1a** は O₂ を可逆的に吸着することが可能であるが、O₂ 親和性が極めて高い可能性が示唆された。この高酸素親和性の理由の一つとして、イミダゾリル基が解離してイミダゾリドを与えることが考えられるので、N-メチルイミダゾリル基を用いた鉄二量体を合成したところ、化合物 **1a** と同様の高酸素親和性を示した。

従ってこの様な極めて高い酸素親和性は、ポルフィリンが二量化することにより Fe-N 結合が強まったことによるものと考えられる。

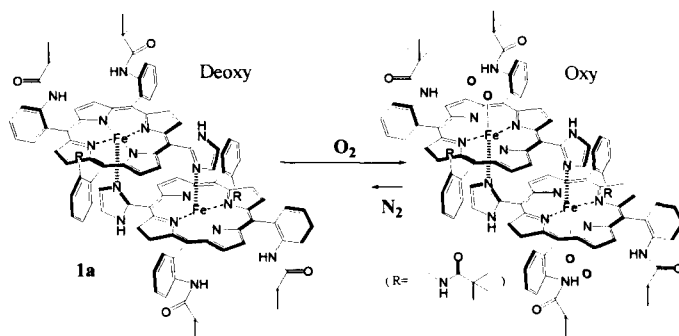


Figure 1. Imidazolyl-substituted "picket fence" porphyrin dimer

奈良先端大 ○尾関秀謙 小夫家芳明

[目的] 本研究室では、イミダゾリル二置換ポルフィリン垂鉛錯体が相補的配位結合によって非常に強固で安定な Zn-ポルフィリンダイマーを形成することを明らかにし、スペシャルペアの人工モデルを得ている。今回、本方法を展開し脂質二分子膜中でのアンテナ錯体(スペシャルペア)-フェオフィチンのモデルとして、フリベース(Fb)ポルフィリンの周囲に 3 つの Zn-ポルフィリンダイマーを配した末端にカルボン酸を有する系を構築した。

[実験] 3 つのメソ位にアミノフェニル基を導入した Fb-ポルフィリンに、対面するメソ位にカルボキシフェニル基及びメチルイミダゾリル基を導入したイミダゾリル置換 Zn-ポルフィリンをアミド結合により結合させ、中心に Fb ポルフィリンを有するポルフィリン 4 量体を合成した。さらにこの 4 量体とイミダゾリル置換 Zn-ポルフィリンとを Zn-イミダゾールの相補的配位結合により組織化し、GPC により精製を行い、末端にカルボン酸を持つ新規ポルフィリン **1** を合成した。

[結果と考察] 均一系の蛍光スペクトルにおいて Zn-ポルフィリン 2 量体の蛍光強度が 1/5 に減少すると共に、Fb-ポルフィリンの蛍光が 3 倍に増加した(エネルギー移動効率 80%)。また Fb のみの蛍光が見られる観測波長 730nm での励起スペクトルは吸収スペクトルと一致した。これらの結果から Zn-ポルフィリン二量体の励起エネルギーが Fb-ポルフィリンへ効率よくエネルギー移動していると結論した。また脂質 2 分子膜中における化合物 **1** のキャラクタリゼーションも検討した。

