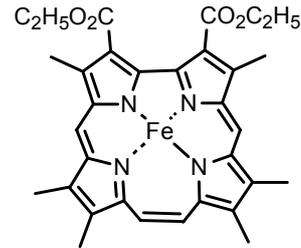


29-0058 W133-1

新しい鉄コルフィセン錯体の生物無機化学的性質

○根矢 三郎¹, 星野 忠次¹, 畑 晶之¹ (¹千葉大院薬)

【目的】ポルフィリン異性体であるコルフィセンは台形に歪んだユニークな配位座をもつ。このため、鉄コルフィセンは鉄ポルフィリンとは異なった性質を示す。その生物化学的な影響を調べるために、エステル置換基がビピロール部分について新規誘導体(図)を合成し、アポミオグロビン (アポMb) と結合させて配位子結合特性を解析した。



【方法】新規コルフィセンは塩化第二銅を鋳型とする線形テトラピロールの環化反応により合成した。鉄錯体はフリーベースを塩化第一鉄共存下、ジメチルホルムアミド中で還流して得た。鉄錯体はアポMbと結合させ、CMセルロースカラムにより精製した再構成Mbを実験に使用した。配位子結合は分光滴定法で調べた。

【結果および考察】エステル基が線形テトラピロールの両端につくにもかかわらず新規コルフィセンは良い収率で得られた。その可視光吸収特性は既知化合物とは大きく違っていた。鉄錯体はアポMbと1:1で結合し、ソーレ帯が280 nm吸収よりも3倍以上高い試料を得た。再構成Mbはジチオナイトで還元型デオキシ錯体となり、酸素と一酸化炭素が結合した。酸化型Mbにはイミダゾールやフッ化物イオンが結合した。既知の鉄コルフィセンMbと比べると、新規の再構成Mbではイミダゾールの親和性が低下したものの、イオン性配位子の親和性は上昇していた。この結果はビピロール部分へ移動したエステル基は鉄原子により大きな電子吸引効果を与えることを示している。