

27PA-am003

人工酸素運搬体への応用をめざす環拡張ポルフィリノイド

○根矢 三郎¹, 鈴木 優章¹, 星野 忠次¹ (¹千葉大院薬)

【目的】人工酸素運搬体は血液供給事業の重要な戦略物質である。ミオグロビン(Mb)を用いる人工酸素運搬体の創製をめざして、私たちはヘム補欠分子の構造改変を続けている。ヘムにある鉄イオンの配位座の広さは Mb の酸素親和性を制御する重要因子である。今回 2 分子のピリジノイド環を導入した環拡張ヘム類縁体をつくり配位座の拡張を試みた。

【結果と議論】窒素原子の結合角は、ピリジン環の方がピロール環よりも大きい。そのためにポルフィリンで見られる鉄イオンの配位座はピリジン環導入により広がると考えられる。しかし、ピリジン環をポルフィリンに入れると、ピリジン環自身の芳香族性のために、ポルフィリン環全体の芳香族性は失われる傾向がある。このため、ピリジン環を 2 分子導入しつつ芳香族性を示すポルフィリノイドの合成は過去に報告例がない。ピリジン分子を中央にもつトリピラン様分子と 3-ヒドロキシ-2,5-ジホルミルピリジンを酸性条件で反応させると緑色物質が生成した。光吸収スペクトルを見ると、421 nm にソーレ帯が、500-700 nm 領域に可視吸収帯があり、芳香族性をもつことが示唆された。質量分析の結果、この物質は 2 分子のピリジノイドをもつ初めてのポルフィリノイドであると判明した。¹H-NMR スペクトルをみると、片方のピリジン環はケトピリジン環に酸化され、他方のピリジン環はテトラヒドロピリジン環に還元されている。X 線結晶構造解析で結合角と結合長を調べると、テトラヒドロピリジンに sp³ 炭素原子が含まれることが確かになった。金属イオンが入る配位座である N₄ コアの大きさはポルフィリンに比べて 13% も広い。この分子はポルフィリンよりも広い N₄ コアをもつはじめての分子であり、Mb を使う人工酸素運搬体への応用が期待できる。