

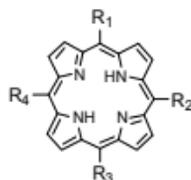
27PA-am004

(2,6-dimethoxyphenyl)porphyrin 亜鉛錯体とピリジンの錯形成平衡定数

○奥秋 美香¹, 岸本 成史¹, 戸原 明² (¹帝京大薬, ²のぞみ薬局)

【はじめに】 porphyrin の 4 つの *meso* 位に、2 種類以上の官能基を導入した場合や、1 種類の置換基を部分的に導入した場合は、porphyrin 環の硬さや歪みに、均等ではない影響が現れ、亜鉛錯体と軸配位子との配位結合や、フリーベースの互変異性速度に影響すると思われる。

標題の 2,6-dimethoxyphenyl 基を部分的に導入した porphyrin **1**、**2**、**3** の亜鉛錯体を合成し、ピリジンとの錯形成平衡定数 K を測定したので報告する。またフリーベースの VT NMR を測定し、シミュレーション計算によって、内部プロトンの互変異性速度定数を求めているところなので、あわせて報告する。



0 $R_1, R_2, R_3, R_4 = H$

1 $R_1 = 2,6\text{-dimethoxyphenyl}, R_2, R_3, R_4 = H$

2 $R_1, R_2 = 2,6\text{-dimethoxyphenyl}, R_3, R_4 = H$

3 $R_1, R_2, R_3 = 2,6\text{-dimethoxyphenyl}, R_4 = H$

4 $R_1, R_2, R_3, R_4 = 2,6\text{-dimethoxyphenyl}$

【合成・測定】 (1)porphyrin 配位子 : Lindsey 法により合成した。 **1** tetrapyrane(2.5 mmol/L)および 2,6-dimethoxybenzaldehyde(2.5 mmol/L)を CHCl_3 中で閉環縮合。 **2** tripyrane(2.5 mmol/L)および pyrrole(2.5 mmol/L)と 2,6-dimethoxybenzaldehyde(5.0 mmol/L)を CHCl_3 中で閉環縮合。 **3** dipyrromethane(2.5 mmol/L)および pyrrole(5.0 mmol/L)と 2,6-dimethoxybenzaldehyde(7.5 mmol/L)を CHCl_3 中で閉環縮合。亜鉛錯体は、porphyrin 配位子と、酢酸亜鉛(無水)を $\text{CHCl}_3\text{-MeOH}$ 中で reflux して合成。
(2) 測定 : 熱力学定数は、吸光度の温度変化から求めた。

【結果】 錯形成平衡定数 K は、メソ位の置換基の数が多いほど小さくなった。置換基による立体障害が、数が多いほど大きくなるためと思われる。生成エンタルピーと生成エントロピーについても検討している。