

側鎖にチオラートリガンドを導入した水溶性ヘムモデル錯体の構築

(同志社大理工) ○磯田 悠仁・毛 齊悦・中上 敦貴・小寺 政人・北岸 宏亮

Construction of a water-soluble heme-model compound bearing a thiolate ligand (*Faculty of Science and Engineering, Department of Molecular Chemistry and Biochemistry, Doshisha University*) ○Yuto Isoda, Qiyue Mao, Atsuki Nakagami, Masahito Kodera, Hiroaki Kitagishi

Cytochrome P450 is the heme protein that catalyzes substrate oxidation, where the heme cofactor is coordinated by a thiolate axial ligand. Several model compounds that function in organic solvent have been synthesized so far, but model compounds that function in water have been quite limited. In this study, we synthesized a water-soluble zinc porphyrin (SAC-Zn-TPPS) having a thioacetyl group at the end of the side chain and constructed new water-soluble heme-model compounds by including it with methylated cyclodextrins (SAC-Zn-TPPS/TMe- β -CD) or a methylated cyclodextrin dimer linked by a terpyridine (SAC-Zn-TPPS/TerpyCD₂). UV-vis spectral changes of SAC-Zn-TPPS during the hydrolysis reaction of the acetyl group in NaOH aqueous solution confirmed the formation of a zinc thiolate complex.

Keywords : Porphyrin; Cyclodextrin; Supramolecular complex; Cytochrome P450 model; Biomimetic chemistry

シトクロム P450 は基質の酸化を担うヘムタンパク質であり、ヘム-チオラート配位子を持つ特徴的な活性中心の構造を有する。これまで有機溶媒中で機能する様々なモデルが合成されてきたが、水溶性のモデル錯体の例は少ない。本研究では、側鎖末端にチオアセチル基を有したリンカーを導入した水溶性亜鉛ポルフィリン (SAC-Zn-TPPS) を合成し、これをメチル化シクロデキストリンまたは Terpyridin 基を有するリンカーで架橋したメチル化シクロデキストリン二量体で包接した新規ヘムモデル錯体 (SAC-Zn-TPPS/TMe- β -CD) (Fig. 1 (a)) およ

び (SAC-Zn-TPPS/TerpyCD₂) (Fig. 1 (b)) を構築した。SAC-Zn-TPPS の側鎖末端のアセチル基の NaOH 水溶液中での加水分解反応による UV-vis スペクトル変化を追跡し、亜鉛中心へのチオラート配位を示す特徴的なスペクトル変化を確認した (Fig. 2)¹⁾。

1) Nappa, M.; Valentine, J.S. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 5075-5080.

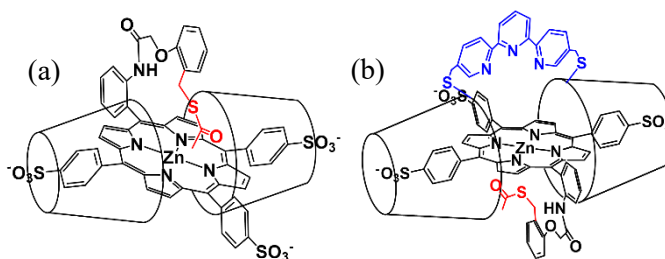


Fig. 1. Structures of SAC-Zn-TPPS/CD complexes.

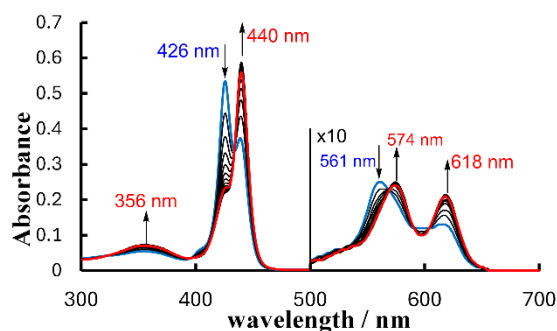


Fig. 2. Time-course UV-vis spectral changes of SAC-Zn-TPPS in NaOH aq.