

平成21年 5月29日現在

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2006～2008

課題番号：18350035

研究課題名（和文） 高機能性金属錯体を機能中心とする反応システムの構築

研究課題名（英文） Development of Reaction Systems using Highly Functionalized Metal Complexes

研究代表者

小寺 政人

同志社大学理工学部・教授

研究者番号：00183806

研究成果の概要：本研究では金属錯体の機能モデル化合物としての高機能性金属錯体を合成し、これを機能中心として用いて、ヘモシアニン機能モデル化合物としての二核銅錯体による酸素分子の可逆的結合反応、メタンモノオキシゲナーゼ機能モデル化合物としての二核鉄錯体による酸素活性化による基質酸素化触媒反応、アルカリホスファターゼ機能モデル化合物としてのリン酸ジエステルの加水分解反応およびDNAと結合できるビスインターカレータ部位を持つ二核銅錯体によるDNAとの特異的結合などの様々な反応システムを開発した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	8,300,000	2,490,000	10,790,000
2007年度	4,100,000	1,230,000	5,330,000
2008年度	1,300,000	390,000	1,690,000
年度			
年度			
総計	13,700,000	4,110,000	17,810,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・無機化学

キーワード：二核金属錯体、酸素活性化、酸素運搬、加水分解反応、リン酸エステル

1. 研究開始当初の背景

金属タンパク質は生命現象の化学反応において中心的な働きを担っており、その機能の解明は化学や生物学だけでなく医学・工学の観点からも重要である。金属タンパク質の反応機構の解明やその高い機能性の工学的応用のためには、金属タンパク質の不安定性や構造の複雑さのために限界がある。そこで、これまでに我々は金属タンパク質の機能を再現する様々な高機能性金属錯体を開発してきた。特に、ヘモシアニン(Hc)、メタンモノオキシゲナーゼ(sMMO)、アル

カリホスファターゼ(Ap)などの活性中心に二核金属をもつ金属タンパク質の機能を再現する二核金属錯体の開発において、成果をあげてきた。

2. 研究の目的

本研究ではこれらの高機能性金属錯体を機能中心とする反応システムの構築を目指し、次の3点を研究目的とした。

(1) ヘモシアニンモデルを用いた可逆的O₂結合の機構解明と酸素検出運搬システムの構築

(2) 酸素活性化に関連する金属オキソ中

間体の研究と高選択的基質酸素化システムの構築

(3) リン酸モノエステルやジエステルの加水分解を加速し、DNA を特異的に分子認識する金属錯体の合成

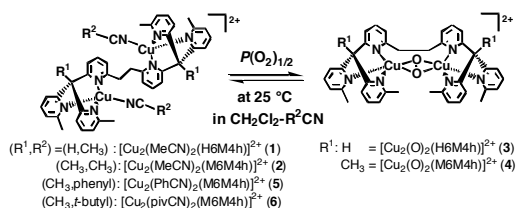
3. 研究の方法

研究目的の(1)から(3)のいずれについても高機能性金属錯体を機能中心として用いて、金属蛋白質の反応機構解明および効率的な反応システムの構築を行った。

4. 研究成果

(1) ヘモシアニン(Hc)は活性中心に二つの銅(I)イオンを有し、酸素分子を結合して $\mu\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2$ -パーオキシ二核銅(II)錯体を形成する事によって酸素分子を運搬している。Hcの二核銅サイトに対する酸素分子の結合機構や可逆的な酸素吸脱着を行うための酸素親和性制御メカニズムにはまだ不明な点が多い。我々は、oxyHc機能モデルとして立体障害を持つヘキサピリジン配位子を用いて室温で安定な $\mu\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2$ -パーオキシ二核銅(II)錯体を合成してきた。これまでに、酸素運搬タンパク質であるヘモシアニン(Hc)の機能モデルの開発を目指して、立体障害を持つヘキサピリジン配位子のbridgeheadにHまたはMe基を有するH6M4hとM6M4hを合成した。H6M4hとM6M4hの二核銅(I)錯体**1**と**2**は酸素下、 CH_2Cl_2 中で、安定な $\mu\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2$ -パーオキシ二核銅(II)錯体**3**と**4**を形成する(Scheme 1参照)。X線構造解析の結果、**4**におけるCu-CuおよびCu-O間距離は、**3**におけるそれよりも長いことが明らかになり、**4**

Scheme 1. Reversible O_2 -binding for $[\text{Cu}_2(\text{R}^2\text{CN})_2(\text{R}^1\text{6M4h})]^{2+}$



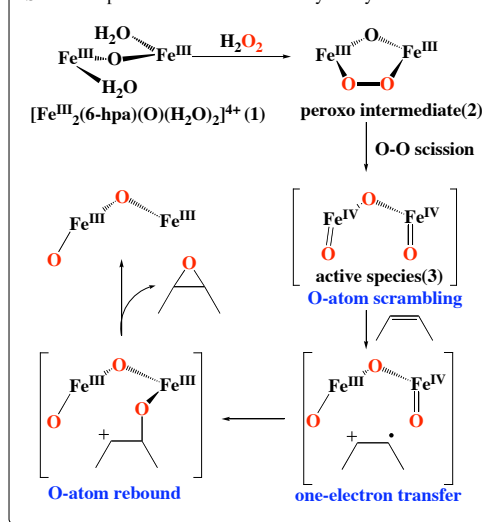
は**3**よりも O_2 分子を放出しやすいことが示唆された。これは、配位子のbridgehead部位のMe基とピリジン環3位の水素原子との立体反発によって錯体に構造振動が生じるためだと考えられた。**1**と**2**は室温、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-CH}_3\text{CN}$ 混合溶媒中、酸素と窒素を交換することにより、 O_2 分子を可逆的に吸脱着した。**4**は**3**よりも酸素放出に要する時間を著しく短縮した。これは室温において、溶液中で酸素分子を可逆的に吸脱着できる優れた機能モデルである。そこで本研究では、配位子のbridgehead位にH原子またはMe基を持つ二核銅(I)錯体**1**、**2**の酸素親和性を測定した。また、酸素親和性に及ぼすニトリル化合物の効果についても検討した。さらに、酸素分子の結合速度を測定し、二核銅サイト

への酸素分子の結合機構について考察した。錯体**1**、**2**の酸素親和性は非常に高く、純粋な CH_2Cl_2 溶液中では $P_{1/2}$ 値を決定できなかった。そこで、少量のMeCNを加えて酸素親和性を低下させ、見かけの $P_{1/2}$ を測定した。様々なMeCN濃度の溶液中において、 $\mu\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2$ -パーオキシ二核銅(II)錯体生成時のUV-visスペクトルを測定することにより、酸素親和性のパラメータである $P(\text{O}_2)_{1/2}$ を算出した。MeCN濃度に対して見かけの $P_{1/2}$ 値をプロットして、錯体**1**、**2**の真の $P_{1/2}$ 値を決定した。bridgehead位にMe基を持つ錯体**2**は**1**に比べて約1/3の $P_{1/2}$ 値を示した。この事から、構造振動によって酸素親和性を制御できる事が明らかになった。また、種々のニトリル化合物を配位させた二核銅(I)錯体についてもその $P_{1/2}$ を測定した。PhCNが配位した錯体の $P_{1/2}$ 値はMeCNが配位した錯体の $P_{1/2}$ 値の約1/4であった。

以上の結果より、室温下、均一溶液中で O_2 分子を可逆的に吸脱着する二核銅(I)錯体の酸素親和性を、配位子のbridgehead置換基や、銅に配位したニトリルの種類を変えることによって、制御できることを明らかにした。

(2) メタンモノオキシゲナーゼ(sMMO)やトルエンモノオキシゲナーゼなどは活性部位に二核鉄を持ち、酸素活性化により酸化活性種として高原子価二核鉄(IV)オキシ錯体が生じると考えられている。単核鉄錯体では2003年にNam等によって大環状テトラアザ配位子であるTMC配位子を用いた単核オキシ鉄(IV)錯体の結晶構造が決定されるなど、その解明は大きく進展した。しかし、二核鉄の高原子価錯体についてはその構造や性質について、ほとんど研究が進んでいなかった。一方、我々は、sMMOの機能モデル錯体として6-hpa配位子の μ -オキシジアクア二核鉄錯体 $[\text{Fe}_2(\text{O})(\text{OH})_2(6\text{-hpa})]^{4+}$ (**1**)を触媒として

Scheme. Epoxidation mechanism catalyzed by **1**.



用いると H_2O_2 による効率的なエポキシ化反応が進行する事を報告してきた。錯体 **1** と H_2O_2 との反応の分光学的測定やエポキシ化反応の詳細な同位体ラベル実験から、錯体 **1** が H_2O_2 と反応して μ -オキソ- μ -パーオキソ二核鉄(III)錯体 $[\text{Fe}_2(\text{O})(\text{O})_2(6\text{-hpa})]^{2+}$ (**2**) を中間体として生成する事を見いだした。また、パーオキソ中間体の O-O 結合の切断によって反応活性種 $[(\text{O}=\text{Fe}^{\text{IV}}-\text{O}-\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O})(6\text{-hpa})]^{2+}$ (**3**) が生じる事を推定した(Scheme)。しかし、**3** を分光学的に検出する事は困難であった。そこで本研究では、錯体 **1** とヨードシルベンゼン(PhIO)または H_2O_2 との反応による活性種 **3** の生成条件を検討した。錯体 **1** の MeCN 溶液に -40°C で 2 当量の PhIO を加えると、黄緑色の錯種が得られた。この錯種は ESR 不活性で基質に対する反応性を示さず、CSI MS スペクトルにより PhIO 付加体に帰属されるシグナルが得られたことから、これを $[\text{Fe}_2(\text{O})(\text{PhIO})_2(6\text{-hpa})]^{4+}$ (**4**) であると考えた。また基質存在下、 $0\text{-}10^\circ\text{C}$ 付近でスチレンの酸化が確認されたことから、この温度領域で活性種が生じている可能性が示唆された。また錯体 **1** の PhIO によるエポキシ化反応の検討を行い、様々な基質に対する収率の比較から H_2O_2 を用いた場合の活性種とよく似た反応性を示す活性種が生じていることが明らかになった。しかしながら、活性種生成の決定的な証拠となる分光学的データを得ることは出来なかった。活性種 **3** の前駆体であるパーオキソ中間体 **2** を得るには、従来の反応条件では、過剰量の H_2O_2 が必要であった。Nam 等による単核鉄(IV)オキソの報告から電子スペクトルにおける鉄(IV)オキソの吸光度は非常に小さい事がわかっている。従って、従来の反応条件では **2** と **3** の吸収バンドの分離は困難であった。Que 等は 6-Me₃-tpa 配位子のジ- μ -オキソ二核鉄(III)錯体 $[\text{Fe}_2(\text{O})_2(6\text{-Me}_3\text{-tpa})]^{2+}$ と 2 当量の H_2O_2 との反応によりオキソパーオキソ二核鉄(III)錯体が生成することを報告している³⁾。そこで我々の系でもジ- μ -オキソ錯体 $[\text{Fe}_2(\text{O})_2(6\text{-hpa})]^{2+}$ を生成させてから H_2O_2 を反応させて、パーオキソ中間体 **2** を生成させる事を試みた。錯体 **1** の MeCN 溶液に、 -40°C で 1-2 当量の Et₃N を加えると、**1** のスペクトルは大きく変化した。この変化は、鉄に配位した水分子からプロトンがはずれて、ジ- μ -オキソ二核鉄(III)錯体が生成した事によると考えられる。この溶液に -40°C で 2 当量の H_2O_2 を加えると、瞬時にパーオキソ中間体 **2** が生成した。**2** は生成後速やかに分解し、新たな中間体 **3** を生じた(Figure 1)。**3** は -40°C では約 4 時間程度の寿命を示した。648 nm の吸収の時間変化を擬一次の速度式で解析し、パーオキソ中間体 **2** と新たな中間体 **3** の分解速度をそれぞれ $k_1 = 5.8 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 、 $k_2 =$

$2.0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ と決定した。パーオキソ中間体 **2** の分解によって生じた **3** は淡黄緑色で、ESR 不活性であった。また、その分解速度はアル

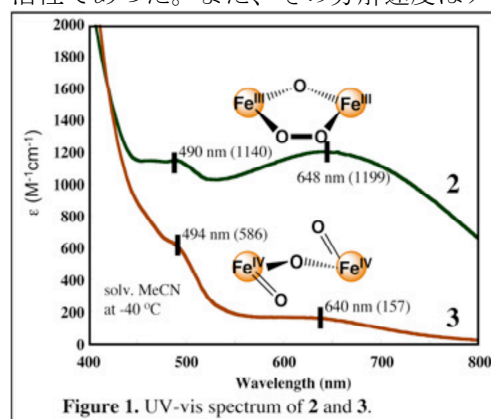


Figure 1. UV-vis spectrum of 2 and 3.

ケン存在により加速され、生成物としてエポキシドを与えた。さらに CSI MS スペクトルの測定から、3つの酸素原子を持つ事がわかり、**3** はトリオキソ二核鉄(IV)錯体である

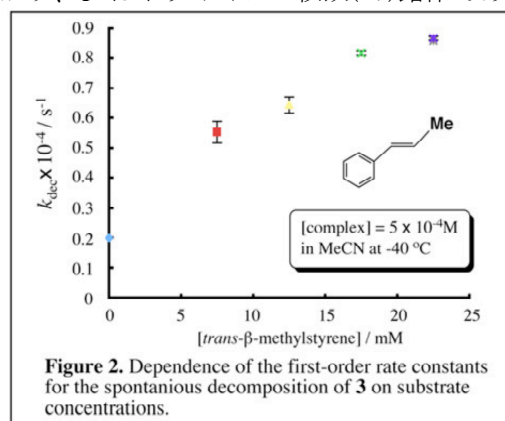


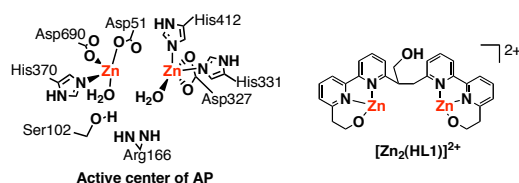
Figure 2. Dependence of the first-order rate constants for the spontaneous decomposition of **3** on substrate concentrations.

と推定された。基質として *trans*- β -メチルスチレンを用いた時の反応では基質濃度の上昇に伴って反応速度が飽和しており、**3** とアルケンとの会合体の生成が示唆された(Figure 2)。さらに、**3** とアルケンの反応を ESR スペクトルで追跡したところ、非局在化された二核鉄(III, IV)錯体に帰属できるピークが現れた。これは、アルケンの活性種 **3** による 1 電子酸化が起っている事を示唆しており、先に Scheme に示したアルケンの酸化機構とよく一致した。一方、基質としてチオアニソールを用いた場合には反応速度の飽和は見られず、アルケンの酸化とは異なる機構で酸化反応が進行していると考えられる。**3** の MeCN 溶液に -40°C で Et₂O を加えると、黄緑色固体が沈殿した。上澄みを除去し、さらに Et₂O を加えて洗浄を数回を行い、茶褐色固体を得た。錯体 **1** の結晶と中間体 **3** の茶褐色固体を用いて XPS 測定を行った。その結果、鉄の 2p 軌道の結合エネルギーとして 708.8、710.6 eV にピークを観測した。この様に **3** が **1** より高エネルギー側にピークを与えた事は、**3** が Fe(IV)の酸化状態にある事を示している。これは **3** がトリオキソ二核鉄

(IV)錯体である事を強く支持する結果として重要である。

以上、パーオキシ錯体 **2** の生成条件を最適化してトリオキシ二核鉄(IV)錯体 **3** を生成する事に成功し、その分光学的性質と反応性を明らかにできた。また **3** を固体として単離できたので、今後は **3** の単結晶生成を試みる。

(3) 本研究の1つの目的として制限酵素モデルの開発がある。制限酵素モデルを金属錯体で達成するためには、DNAの主鎖であるリン酸エステル結合を切断する事が必要である。従来の切断方法には、加水分解と酸化的切断があるが、核酸塩基は酸化反応により損傷を受けやすいために酸化反応は制限酵素モデルとしては不相当である。従って、加水分解でDNAの主鎖であるリン酸ジエステル部位を加水文化により切断する事が必要である。まず初めに、DNAのリン酸ジエステル部位を加水分解する金属錯体の設計として、アルカリホスファターゼ(AP)の機能モデルとしての二核亜鉛錯体が考えられる。APは、pH8-9の水溶液中でリン酸モノエステルを加水分解する酵素であり、活性中心には2つのZn(II)イオンが存在している。2個のZn(II)イオンは協同的に作用することで基質の捕捉を行うとともに、その高いLewis酸性によって加水分解反応活性種であるヒドロキソ種(Zn-OH)やアルコキソ種(Zn-OR)を生じさせる。そこで本研究では、APの機能モデルとして、非対称構造を持つ二核化配位子H₃L1を用いて、二核亜鉛錯体[Zn₂(HL1)]²⁺を合成した。AP活性中心と[Zn₂(HL1)]²⁺の構造を下図に示す。二核亜鉛錯体[Zn₂(HL1)]²⁺を用い、リン酸



ジエステルの取り込みおよび加水分解反応を行なった。また、[Zn₂(HL1)]²⁺によるリン酸モノエステルの取り込みについても検討を行なった。リン酸ジエステルであるHPNPとBDNPについて、[Zn₂(HL1)]²⁺を触媒としたエステル交換反応および加水分解反応を速度論的に検討した。その結果、HPNPとBDNPそれぞれについて、pHを上げると反応速度が増加した。この事から、反応活性種はジアルコキソヒドロキソ種であることが示唆された。基質および錯体濃度を変化させて初速度を測定し、いずれの基質でもMichaelis-Menten型の反応が進行しており、[Zn₂(HL1)]²⁺が基質を取り込んだ複合体が形成されている事がわかった。また、HPNPの反応では高いpHでも[Zn₂(HL1)]²⁺は安定であり、二核亜鉛がHPNPのリン酸部分で架橋されて亜鉛イオン

が沈殿しにくくなっていると考えられる。HPNPおよびBDNPの切断反応における各パラメーターをTable 1に示す。[Zn₂(HL1)]²⁺によるリン酸ジエステルの取り込みについては吸収スペクトル滴定から検討を行った。その結果、[Zn₂(HL1)]²⁺はリン酸ジエステルを1:1で取り込み、ジメチルリン酸(diMeP)の結合定数は410 M⁻¹であった。芳香族性のリン酸エステルは比較的大きな結合定数を示した。この理由は芳香族基と錯体内のピペリジン部位との疎水性相互作用かもしれない。次に、[Zn₂(HL1)]²⁺によるリン酸モノエステルの取り込みについて検討した。その結果、APが活性を示すpH 8-9の水溶液中において、[Zn₂(HL1)]²⁺によるリン酸モノエステルの取り込みがCSI MSによって観測された。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計27件)

- (1) Synthesis and Characterization of a Binuclear Iron(III) Complex Bridged by 1-Aminocyclopropane-1-carboxylic Acid. Ethylene Production in the Presence of Hydrogen Peroxide, W. Ghattas, Z. Serhan, N. E. Bakkali-Taheri, M. Reglier, M. Kodera, Y. Hitomi, and A. J. Simaan, *Inorg. Chem.* 48, 3910-3912 (2009).
- (2) Molecular Recognition in Anisotropic Media. Binding of Alkylpyridines to Amphiphilic Zinc Porphyrins Incorporated in Liposomal Bilayer Membranes, Murakami, R.; Minami, A.; Mizutani, T., *Org. Biomol. Chem.*, 7, (7), 1437-1444 (2009).
- (3) Selective Adsorption of Biladien-*ab*-one and Zinc Biladien-*ab*-one to Mesoporous Silica, Akasaka, H.; Yukutake, H.; Nagata, Y.; Funabiki, T.; Mizutani, T.; Takagi, H.; Fukushima, Y.; Juneja, L. R.; Kitahata, K., *Microporous Mesoporous Mater.*, 120, (3), 331-338 (2009).
- (4) Allosteric Binding of Amino Alcohols and Diamines by Dimeric Zinc Biladienone, Shimizu, T.; Asano, N.; Mizutani, T.; Chang, H.-C.; Kitagawa, S., *Tetrahedron Letters*, 50 (5), 536-539 (2009).
- (5) Spectroscopic and Computational Studies of (μ-oxo)(μ-1,2-Peroxo)diiron(III) Complexes of Relevance to Nonheme Diiron Oxygenase Intermediates, A. T. Fiedler, X. Shan, M. P. Mehn, J. Kaizer, S. Torelli, J. R. Frisch, M. Kodera, L. Que, Jr., *J. Phys. Chem. A*, 112, 13037-13044 (2008).
- (6) One-Phase Synthesis of Small Gold Nanoparticles Coated by a Horizontal Porphyrin Monolayer, J. Ohyama, Y. Hitomi, Y. Higuchi,

- M. Shinagawa, H. Mukai, M. Kodera, K. Teramura, T. Shishido, T. Tanaka, *Chem. Commun.*, 6300-6302 (2008).
- (7) Homohelicity-enriched zinc bilinone dimers with chiral aliphatic spacers. Synthesis and application to chiral induction of a nematic liquid crystal, Yagi, S.; Hamakubo, K.; Ikawa, S.; Nakazumi, H.; Mizutani, T., *Tetrahedron*, **64**, (46), 10598-10604 (2008).
- (8) Syntheses, structural characterization and photophysical properties of 4-(2-pyridyl)-1,2,3-triazole rhenium(I) complexes. M. Obata, A. Kitamura, A. Mori, C. Kameyama, J. A. Czaplewska, R. Tanaka, I. Kinoshita, T. Kusumoto, H. Hashimoto, M. Harada, Y. Mikata, T. Funabiki, S. Yano, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 3292-3300 (2008).
- (9) Reversible O₂-binding and activation with dicopper and diiron complexes stabilized by various hexapyridine ligands. stability, modulation, and flexibility of the dinuclear structure as key aspects for the dimetal/O₂ chemistry, M. Kodera, K. Kano, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **80**, 662-76 (2007).
- (10) High Utility of Electro- and Cold-Spray Ionization Time-of-Flight Mass Spectra in Development of Functional Metalloenzyme Models: Detection of Labile Metal Complexes and Reactive Intermediates, M. Kodera, *JEOL new* **42**, 21-30 (2007).
- (11) 金属酵素の機能を再現する高機能性金属錯体の開発と Electro- and Cold-Spray Ionization Time-of-Flight Mass Spectrometer の利用: 置換活性金属錯体および不安定錯種の検出, M. Kodera, *JEOL News* **39**, 8-18 (2007).
- (12) Synthesis of Biladienone and Bilatrienone by Coupled Oxidation of Tetraarylporphyrins, Asano, N.; Uemura, S.; Kinugawa, T.; Mizutani, T., *J. Org. Chem.*, **72**, (14), 5320-5326 (2007).
- (13) Thermodynamics of Hydrophobic Interactions: Entropic Recognition of Hydrophobic Moiety by Poly(Ethylene Oxide)-Zinc Porphyrin Conjugates, Iwamoto, H.; Mizutani, T.; Kano, K., *Chem. Asian J.*, **2**, (10), 1267-1275 (2007).
- (14) Optical oxygen-sensing properties of porphyrin derivatives anchored on ordered porous aluminium oxide plates, N. Araki, Y. Amao, T. Funabiki, M. Kamitakahara, C. Ohtsuki, K. Mitsuo, K. Asai, M. Obata, S. Yano, *Photochem. Photobiol. Sci.*, **6**, 794-803 (2007).
- (15) Preparation and X-ray structure of a (catecholato)copper(II) complex with a Schonberg adduct, B. Tapodi, G. Speier, M. Giorgi, M. Reglier, T. Funabiki, L. Korecz, A. Rockenbauer, *Inorg. Chem. Comm.*, **9**, 367-70 (2006).
- (16) Structure and Photochemical Properties of (μ-Alkoxy)bis(μ -carboxylato)- diruthenium Complexes with Naphthylacetate Ligands, M. Nakai, T. Funabiki, C. Ohtsuki, M. Harada, A. Ichimura, R. Tanaka, I. Kinoshita, M. Mikuriya, H. Benten, H. Ohkita, S. Ito, M. Obata, S. Yano, *Inorg. Chem.*, **45**, 3048-56 (2006).
- (17) Chemical Approach to Catecholdioxygenases based on Homogeneous Catalysis and Bioinorganic Chemistry, Y. Hitomi, T. Funabiki, *Bull. Jpn. Coord. Chem.*, **48**, 17-32 (2006).
- (18) Mechanistic study on regioselective oxygenation reaction of 1,2-quinones with peroxybenzoic acids: Relevant to mechanisms of catechol dioxygenases, Y. Hitomi, H. Yoshida, T. Tanaka, T. Funabiki, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **251**, 239-45 (2006).
- (19) Non-covalent modification of the heme-pocket of apomyoglobin by a 1,10-phenanthroline derivative, Y. Hitomi, H. Mukai, H. Yoshimura, T. Tanaka, T. Funabiki, *Bioinorg. Med. Chem. Lett.*, **16**, 8810-21 (2006).
- (20) Homohelicity induction of propylene-linked zinc bilinone dimers by complexation with chiral amine and α-amino esters. Preorganization of structurally coupled homohelical subunits, Hamakubo, K.; Yagi, S.; Nakazumi, H.; Mizutani, T.; Kitagawa, S., *Tetrahedron*, **62**(15), 3619-3628 (2006).
- (21) Thermochromic and solvatochromic zinc biladienones: dynamic equilibria of a metal complex having a flexible framework sensitive to environment, Kita, K.; Tokuoka, T.; Monno, E.; Yagi, S.; Nakazumi, H.; Mizutani, T., *Tetrahedron Letters*, **47**(10), 1533-1536 (2006).
- (22) A New Molecular Switch Based on Helical Biladienone, Matsui, M.; Matsuzawa, N. N.; Harnack, O.; Yamauchi, T.; Hatazawa, T.; Yasuda, A.; Mizutani, T., *Adv. Mater.*, **18**(19), 2523-2528 (2006).
- (23) N-Methylporphyrin as a Binding Motif for the Recognition of a Phenolic Hydroxy Group, Kotomari, S.; Yoshikawa, T.; Mizutani, T.; Takagi, H., *Chem. Lett.*, **35**(9), 1020-1021 (2006).
- (24) Peroxodiiron complexes of polypyridine ligands: syntheses, physicochemical properties, and thermal stability markedly enhanced by hexapyridine dinucleating ligand, M. Kodera, M. Itoh, K. Kano, T. Funabiki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **79**, 252-61 (2006).
- (25) Redox behavior of a manganese porphyrin complexed with per-O-methylated beta-Cyclodextrin in aqueous solution, K. Kano, H. Kitagishi, Y. Sone, N. Nakazawa, M. Kodera, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 4043-53 (2006).

(26) A myoglobin functional model composed of a ferrous porphyrin and a cyclodextrin dimer with an imidazole linker, K. Kano, H. Kitagishi, T. Mabuchi, M. Kodera, S. Hirota, *Chem Asian J.* **1**, 358-66 (2006).

(27) Iron porphyrin-cyclodextrin supramolecular complex as a functional model of myoglobin in aqueous solution, K. Kano, H. Kitagishi, C. Dagallier, M. Kodera, T. Matsuo, T. Hayashi, Y. Hisaeda, S. Hirota, *Inorg. Chem.* **45**, 4448-60 (2006).

〔学会発表〕（計 6 9 件）

〔図書〕（計 0 件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計 0 件）

○取得状況（計 0 件）

〔その他〕

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小寺 政人 (KODERA MASAHIITO)

同志社大学理工学部・教授

00183806

(2) 研究分担者

水谷 義 (MIZUTANI TADASHI)

同志社大学理工学部・教授

40229696

船引 卓三 (FUNABIKI TAKUZO)

同志社大学理工学部・RCAST 研究員

70026061

(3) 連携研究者

なし