一般論文

β -シクロデキストリン誘導体による 有機イオン取り込み挙動解析 —イオン交換における超分子—

石丸 雄大*, 野村 豊

埼玉大学大学院理工学研究科物質科学部門 〒338-8570 埼玉県さいたま市桜区下大久保 255

(受付日：2013 年 9 月 26 日；受理日：2014 年 1 月 17 日)

要 旨

光合成モデル化合物の研究は電子移動機構の解明、高効率な電荷分離の実現、光エネルギー利用といった観点から盛んに研究が行われている。特に超分子構造体モデルとして考えた場合、光合成バクテリアの集光性クロロフィル蛋白質複合体 (LH2) の X 線構造がなされ、各分子の三次元構造が明確に理解できるようになったことから、新たな超分子構造体モデルが重要である。そこで我々は水中で機能する超分子構造体モデルを提案するとともに、その合成、分子取り込み能の詳細について ^1H NMR により解析を行い、2-プロモ-1,4-ナフトキノ-3-スルホン酸カリウムの取り込みが 1 : 1 の化学両論比で起こること、さらに取り込まれた分子配向の詳細について議論を行った。

キーワード：分子構造、シクロデキストリン、超分子構造体

1. 緒言

光合成、とりわけ光エネルギーを必要とする明反応プロセスの駆動源となる光合成反応中心は、電子移動によって実現され、素子としてみた場合も高効率であり、そのモデル化合物の研究^{1,2)}は電子移動機構の解明、高効率な電荷分離の実現、光エネルギー利用といった観点から盛んに研究が行われている。

光合成モデル反応をイオン交換という観点から考えた場合、ドナー・アクセプターにより構成されるモデル化合物はイオンや分子の取り込みであり、超分子構造体³⁾としても興味深い知見を与える。この様な観点から塩化メチレン、アセトニトリル、メタノール等の有機溶媒を利用した超分子構造体によるイオンや分子の取り込みモデルは多数提案され研究が行われているが、溶媒効果や反応エネルギーといった観点から有機溶媒系とは環境が大きく異なる水系での超分子モデルが重要であると考えられる。

生越らは、Fig. 1 に示すような水中で機能するポルフィリンサンドイッチドシクロデキストリンの研究を報告している⁴⁾。分子の取り込み部位には、疎水性相互作用でゲスト分子を包接するシクロデキストリンをもちい、更に、光合成反応中心のモデル化合物としてポルフィリンを導入している。ポルフィリンを 2 つのシクロデキストリンで

Fig. 1 Structure of cyclodextrin-sandwiched porphyrin

挟んだ構造をした超分子構造体により有機分子の移動挙動に関する研究を行い、シクロデキストリンの疎水場をポルフィリンでキャップすることで、高い分子取り込み能があることを明らかにしている。

シクロデキストリンは、有機分子のみならず、無機イオンとも自己組織化し有機-無機ハイブリット化合物を作ることが知られている⁵⁾。そこで、我々は水系で機能発現する超分子構造体を分子設計し、イオンや分子のシクロデキストリン⁶⁾による取り込み評価を行うことにした。分子やイオン取り込み部位となる β -シクロデキストリンをクロ

* Corresponding Author, ishimaru@fms.saitama-u.ac.jp

ロフィルと類似の骨格を持つポルフィリンに連結した化合物を合成した。更に、光合成系での電子移動モデル化合物であるキノン骨格を持ち、 β -シクロデキストリンの取り組み部位の大きさにあい、水溶性分子である2-ブromo-1,4-ナフトキノン-3-スルホン酸カリウム（以下 BrNaqS）をゲスト分子とした新しい超分子構造体を構築する⁷⁻⁹。本論文では、超分子構造体の基本的な分子設計、合成、および分子（イオン）取り込みの詳細について以下に論じる。

2. 実験

2.1 化合物の分子設計

弱い力の組み合わせで分子を取り込めるように疎水性相互作用でゲスト分子を包接する β -シクロデキストリンを採用した。 β -シクロデキストリンは、空孔内にゲスト分子を取り込むことで、BrNaqS に疎水環境を提供することからイオン動態のシグナル検出には最適な化合物の一つである。この β -シクロデキストリンを、クロロフィル類縁体であるポルフィリンに結合することで、分子の取り込みを解析することができるだけでなく、光合成の反応中心モデルとしての超分子構造体でもありと考えている（Fig. 2）。

ただし、ポルフィリン-シクロデキストリン連結化合物は、高い疎水性を示すポルフィリン骨格を持つことから水に対する溶解性の向上が必要である。そこで、我々はポルフィリン環にイオン性基を導入する方法を検討した。また、水溶性ポルフィリンと β -シクロデキストリンとの連結部については架橋基にはオキシエチレン鎖を用いることにした。オキシエチレン鎖で連結した水溶性ポルフィリン-シクロデキストリンは、様々なコンフォメーションを取ると考えられるが、ポルフィリンと β -シクロデキストリンが最も離れた距離にある Fig. 2 の構造においてもポルフィリン中心の亜鉛からシクロデキストリン空孔内の分子までの距離が約 10 Å と見積もることができる。この距離は、紅色細菌の光合成系複合体¹⁰)において反応中心内にあるバクテリオフェオフィチン、ユビキノンの距離に等しいため、光合成の反応中心モデルとしての展開も期待できる。

Fig. 2 Structure of CyPorS₃

2.2 実験装置と試薬

2.2.1 使用機器

¹H および ¹³C の核磁気共鳴 (NMR) の測定は、ブルカー・バイオスピン AVANCE 400 を用いた。重クロロホルム、DMSO-d₆、重水を測定溶媒として用い、内部基準として重クロロホルム、DMSO の場合、テトラメチルシランを、重水の場合トリメチルシリルプロパンスルホン酸ナトリウムを用いた。FAB-MS は、日本電子製 JMS-700AM を、元素分析はサーモフィッシャーサイエンティフィック製 Flash EA-1112 recorder を用いた。

2.2.2 合成試薬

合成に用いた試薬、溶媒等は特に指定のない場合は市販品をそのまま用いた。dry ピリジン、dry クロロホルムは関東化学の有機合成用脱水溶媒を用いた。dry DMSO は和光純薬工業の蛍光分析用純溶媒にモレキュラーシーブ 4A を加えた乾燥して使用した。

2.3 化合物の合成

2.3.1 ポルフィリン誘導体の合成

出発原料は、ピロールとベンズアルデヒドをプロピオン酸中で縮合して得られる、*meso*-テトラフェニルポルフィリンフリーベースを用いた（Scheme 1）。

dry クロロホルムを溶媒として発煙硝酸でニトロ化することで、ポルフィリンのベンゼン環部位に一つニトロ基を導入した。ニトロ基を還元してアミノ基に変換後、残った三つのベンゼン環に対して濃硫酸によりスルホン化を行った。酸性条件下で行うためアミノ基を導入したベンゼン環部位は求電子試薬に対する反応性が低下すると考えた。その後、ザンドマイヤー反応によりアミノ基を水酸基に変換した後、dry DMSO 中 NaOH と 1,2-ジブromoエタンとの反応によりポルフィリン環へ側鎖を導入した化合物の合成¹¹)を行った。実験項の詳細は以下に示す。

2.3.2 化合物(1)の合成

二方コック、セプタム、温度計を付けた四つ口ナスフラスコに 5,10,15,20-テトラフェニルポルフィリン (TPPH₂) 4.0 g (6.5 mmol) を入れ脱気した後、アルゴン置換した。dry クロロホルム 500 ml を加えバス温 0°C にて攪拌した。

Scheme 1 Synthetic routes to a CyPorS₃

TPPH₂ が溶けきったのを確認した後、発煙硝酸 8.2 g (130 mmol) を滴下ロートで 2 時間かけて滴下した。TLC を用いて反応をモニタリングし、一置換体よりも極性の高い二置換体が現れたら、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を加え中和し、反応を停止した。水で洗いクロロホルムで抽出し、さらにもう一度水洗抽出を繰り返した。無水硫酸ナトリウムで有機溶媒を乾燥した後、エバポレーターで溶媒を留去する。クロロホルム-ヘキサン 5 : 5 を展開溶媒に用いたシリカゲルカラムクロマトグラフィーで分離精製を行い、セカンドフラクションをクロロホルム-ヘキサンの混合溶媒で再結晶を行うと紫色の結晶 2.3 g (3.4 mmol) が得られた。収率 52% ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) -2.74 (2H, s, NH), 7.71 (9H, m, Ph-*m*, *p*) 8.19 (6H, m, Ph-*o*), 8.31 (2H, d, Ph-*m*), 8.54 (2H, d, Ph-*o*), 8.69-8.86 (8H, m, β -Pyrrole)。

2.3.3 化合物(2)の合成

ナスフラスコに化合物(1) 2.3 g (3.4 mmol) を入れ濃塩酸 80 ml に溶かし、バス温 65°C にて攪拌した。完全に溶解したのを確認し、塩化第一スズニ水和物 2.3 g (10.2 mmol) を加え 1.5 時間攪拌した。反応終了後、水バスで冷やしながらか 1 N アンモニア水を滴下して中和した。析出した固体を濾過し、これをクロロホルムに溶解し水洗した。水洗、抽出をもう一度繰り返し、無水硫酸ナトリウムで乾燥しエバポレーターで溶媒を留去した。クロロホルム、メタノール 98 : 2 を展開溶媒に用いたシリカゲルカラムクロマトグラフィーで分離精製を行い、セカンドフラクションをクロロホルム-ヘキサンの混合溶媒で再結晶を行うと化合物(2)の紫色の結晶 1.8 g (2.9 mmol) が得られた。収率 85% ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) -2.73 (2H, s, NH), 7.06 (2H, d, Ph-*m'*), 7.76 (9H, m, Ph-*m*, *p*), 8.00 (2H, d, Ph-*o'*), 8.22 (6H, m, Ph-*o*), 8.83-8.95 (8H, m, β -Pyrrole)。

2.3.4 化合物(3)の合成

二方コックを付けたナスフラスコに 1.8 g (2.9 mmol), 濃硫酸 80 ml を入れ、アルゴン置換し、バス温 70°C で 2 日間攪拌した。バス温を 25°C とし、さらに 3 日間攪拌した。1 リッターのナスフラスコに移し、水バスで冷やしながらか滴下ロートを用いてアンモニア水を滴下し中和した。冷蔵庫に一晩おいた後、ひだ折れ濾紙で濾過し、固体を回収し水に加えた。80°C に加熱し NaOH 水溶液を加えてアンモニア臭がなくなるまでカチオン交換を行い、ナトリウム塩にした。その後溶液を 200 ml 程度まで濃縮し、Spectra/Pro 6 Membrane で 15 時間透析脱塩を行うと 1.4 g (1.9 mmol) が得られた。収率 66% ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ (ppm) -2.83 (2H, s, NH), 5.62 (2H, s, amino NH₂), 7.09 (2H, d, Ph-*m'*), 7.93 (2H, d, Ph-*o*), 8.06 (6H, d, SO₃-*o*), 8.18 (6H, d, SO₃-*m*), 8.82-8.93 (8H, m, β -Pyrrole)。

2.3.5 化合物(4)の合成

ナスフラスコに化合物(3) 370 mg (0.40 mmol), 水 30 ml を入れ水バスで冷やしながらか攪拌した。0.02 N H₂SO₄ 150 ml に亜硝酸ナトリウム 370 mg (5.4 mmol) を溶かし、滴下ロートで 15 分間かけて滴下した。さらに 30 分間攪拌した後、沸騰水 700 ml に加えた。このとき水の温度が 70°C を下回らないように注意した。pH を 7 に合わせてから、エバポレーターで濃縮し、Spectra/Pro 6 Membrane で透析脱塩を行った。水、メタノール 5.5 : 4.5 混合溶媒を展開溶媒に用いた逆相クロマトグラフィー (RP-18) で分離精製を行うと、ファーストフラクションから 246 mg (0.26 mmol) が得られた。収率 65% ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ (ppm) -2.86 (2H, s, NH), 7.29 (2H, d, Ph-*m*), 8.12 (2H, d, Ph-*o*), 8.20 (6H, d, SO₃-*o*), 8.26 (6H, d, SO₃-*m*), 8.91 (8H, m, β -Pyrrole)。

2.3.6 化合物(5)の合成

二方コック、セプタムを付けた二口ナスフラスコに 350 mg (0.37 mmol), NaOH 444 mg (11.1 mmol) を入れ、アルゴン置換し、Dry DMSO 30 ml をシリンジで加え室温にて攪拌した。溶液の色が濃青紫から緑に変わったなら、1,2-ジプロモエタン 2.1 g (11.1 mmol) をシリンジで加え、さらに 15 時間攪拌した。0.1 N HCl 水溶液を用いて pH を 7 に調整し、Spectra/Pro 6 Membrane で透析脱塩を行った。水-メタノール 4.5 : 5.5 混合溶媒を展開溶媒に用いた逆相クロマトグラフィー (RP-18) で分離精製を行うと、セカドフラクションから 330 mg (0.29 mmol) が得られた。収率 78% ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ (ppm) -2.95 (2H, s, NH), 4.02 (2H, t, Ph-OCH₂CH₂Br), 4.65 (2H, t, Ph-OCH₂CH₂Br), 7.42 (2H, d, Ph-*m*), 8.07 (6H, d, SO₃-*m*), 8.14 (2H, d, Ph-*o*), 8.23 (6H, d, SO₃-*o*), 8.88 (8H, m, β -Pyrrole)。

2.3.7 β -シクロデキストリン誘導体の合成¹²⁾

二方コック、セプタムを付けた二口ナスフラスコに β -シクロデキストリン 1.5 g (1.3 mmol), NaOH 520 mg (13 mmol) を入れ、反応容器内をアルゴン置換しバス温を 55°C に保った。dry DMSO 24 ml をシリンジで加え、シクロデキストリンがゲル状になる寸前まで攪拌した。これに dry DMSO 7 ml に溶かした 135 mg (0.13 mmol) の化合物(5)を加えてさらに 15 時間攪拌した。0.1 N HCl 水溶液を用いて pH を 7 に調整し、Spectra/Pro 6 Membrane で透析脱塩を行った。展開溶媒に水、メタノール 6 : 4 の混合溶液を用いた逆相クロマトグラフィー (RP-18) で分離精製を行ない、ファーストフラクションを分取した。これをエバポレーターで濃縮し、酢酸亜鉛二水和物 200 mg (0.9 mmol) を加え 2 時間提拌した。ポルフィリンへの亜鉛の配位状態を可視吸収スペクトルで確認した後、Spectra/Pro 6 Membrane で透析を行い余剰の酢酸亜鉛を除外した。展開溶媒に水、メタノール 6 : 4 の混合溶液を用いた逆相クロマトグラフィー (RP-18) で分離精製

を行なうと, 12.44 mg (0.02 mmol) が得られた。収率 15% ^1H NMR (400 MHz, DMSO-d_6) δ (ppm) 3.16–3.90 (42H, m, other H of CD), 4.12–4.30 (2H, m, $\text{Ph-OCH}_2\text{CH}_2\text{O-}$), 4.42 (2H, br, $\text{Ph-OCH}_2\text{CH}_2\text{O-}$), 4.49 (7H, br, CD-OH^6), 4.79 (5H, br, CD-H^1), 4.91 (1H, d, $\text{CD-H}^{1'}$), 5.18 (1H, d, $\text{CD-H}^{1'}$), 5.71–6.11 (13H, br, CD-H^2 , H^3), 7.39 (2H, d, $\text{Ph-}m$), 8.03 (6H, d, $\text{SO}_3\text{-}m$), 8.12 (2H, d, $\text{Ph-}o$), 8.15 (6H, d, $\text{SO}_3\text{-}o$), 8.79–8.85 (8H, m, β -Pyrrole). ^{13}C NMR (125 MHz DMSO-d_6) δ (ppm) 60.80 (CD-C^6), 68.27 ($\text{Ph-OCH}_2\text{CH}_2\text{O-}$), 71.26 ($\text{Ph-OCH}_2\text{CH}_2\text{O-}$), 72.93 (CD-C^5), 73.30 (CD-C^2), 73.92 (CD-C^3), 82.40 (CD-C^4), 83.03 ($\text{CD-C}^{2'}$), 101.19 ($\text{CD-C}^{1'}$), 102.83 (CD-C^1), 113.75–158.85 (Porphyrin). Anal. Calcd. for $\text{C}_{88}\text{H}_{97}\text{O}_{45}\text{N}_4\text{S}_3\text{Na}_3\text{Zn} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: C, 46.58; H, 4.84; N, 2.47. Found: C, 46.58; H, 4.99; N, 2.13.

3. 化合物の構造

構造決定は ^1H , ^{13}C NMR, DEPT135 スペクトルで行った。**Fig. 3** に DMSO-d_6 で測定した化合物の ^1H NMR スペクトルを示す。

ポルフィリン部位のシグナルは, 7.4 から 9.0 ppm 付近に観測され, 側鎖の導入されたフェニル基の *o* 位および *m* 位のプロトンは 7.4, 8.1 ppm の各々積分値 2 の二重線に帰属した。また, ホスホフェニル基の *o* 位および *m* 位のプロトンは各々積分値 6 の二重線に帰属した。このことは, フェニル基の *p* 位がスルホ化されたことを示唆しており, 分子の対称性とフェニル基の積分値から 3 つのフェニル基がスルホ化されていると考えられる。

更に, β -シクロデキストリン部位のシグナルは 3.4 から 6.0 ppm に観測された。 β -シクロデキストリンの置換されたグルコピラノース $\text{C}^{1'}$ プロトンは 5.19 ppm に帰属され, β -シクロデキストリン環のグルコピラノース C^1 より低磁場シフトして観測された。また, ポルフィリンと β -シクロデキストリンを繋ぐオキシエチレン鎖のピークが 4.38, 4.54 ppm にそれぞれブロードに観測された。更に, ポルフィリン部位と β -シクロデキストリン部位のシグナルの積分比はポルフィリンと β -シクロデキストリンが 1:1 で存在していることを示している。

β -シクロデキストリンの水酸基のアルキル化は 2 位 3 位の二級水酸基か, 6 位の一級水酸基で起こる可能性がある。一般に, β -シクロデキストリンの水酸基の置換位置は, ^{13}C NMR により決定できることが知られている^{13,14)}。即ち, β -シクロデキストリン環を構成するグルコピラノースではアルキル置換された α 位の炭素は 10 ppm 程度低磁場シフトし, β 位の炭素は逆に 3 ppm 程度高磁場シフトすることから, ^{13}C NMR により置換位置の決定が可能である。そこで, CyPorS_3 の ^{13}C NMR および DEPT135 スペクトルを測定し置換位置の確認を行った。測定した ^{13}C NMR および DEPT135 スペクトルの 55

Fig. 3 ^1H NMR spectrum of CyPorS_3

Fig. 4 a) ^{13}C NMR and b) DEPT 135 spectra of CyPorS_3

ppm から 110 ppm までの領域を拡大し, **Fig. 4** に示す。

グルコピラノースの C^1 カーボンは 1.64 ppm の高磁場シフトが観測された。また, DEPT135 スペクトルにより, 68.7 ppm と 71.4 ppm のシグナルが架橋部位の炭素のシグナルと帰属され, C^6 カーボンは低磁場シフトが観測されなかったことから, 水酸基のアルキル化は 3 位二級水酸基および 6 位一級水酸基ではないことが確認できた。グルコピラノースの $\text{C}^{2'}$ カーボンは, 83.2 ppm のシグナルに帰属でき, 約 10 ppm の低磁場シフトが観測された。これらのことから β -シクロデキストリンへのポルフィリン環の導入は, β -シクロデキストリン環の一つのグルコースの 2 位二級水酸基であると考えた。

4. 分子取り込み評価

CyPorS_3 の分子取り込み能を評価するために, Job 法により BrNaqS の取り込み時における化学量論を決定した。更に, ^1H NMR のケミカルシフトから分子の取り込みにおいて空孔内での分子配向に関する検討を行った。サンプル濃度を 0.1 mM (重水) に固定し, BrNaqS と CyPorS_3 のモル比を変えて ^1H NMR 測定を行い, ケミカルシフト変化量から Job plots を行った。その結果を **Fig. 5** に示す。

CyPorS_3 のモル分率, 0.8 以上はピークのプロード化が激しく測定値を得ることができなかったことから, モル分率 0.7 までのプロットとなっている。このプロットの極大値はモル分率 0.5 であることから, CyPorS_3 による BrNaqS の取り込みは, 化学量論比で 1:1 であることが

Fig. 5 Job's plots of BrNaqS:CyPorS₃ system Fig. 6 A titration spectra of BrNaqS with CyPorS₃; a) the concentration of BrNaqS is 0.05 mM. b) the addition of CyPorS₃ (0.5 eq.). c) the addition of CyPorS₃ (1.0 eq.). d) the addition of CyPorS₃ (1.5 eq.).

わかった¹⁵⁾。

次に、重水中で BrNaqS に CyPorS₃ を連続的に添加していき、¹H NMR を測定したところ、Fig. 6 に示すように CyPorS₃ 添加に伴い BrNaqS のプロトンの高磁場シフト及びブロード化が観測された。

また、1 当量の CyPorS₃ を添加した際の BrNaqS (0.05 mM in D₂O) 各プロトンのケミカルシフト変化量を Table 1 に示す。H¹ のケミカルシフトの変化量から BrNaqS と CyPorS₃ の会合定数は、 2.4×10^3 であることが分かった。

この結果からわかるように、H³ のピークは大きく高磁場シフトしており、その両脇の H⁴, H² がそれに続いてシフトしている。H¹ のシフト量は H³, H⁴, H² のほぼ半分で

Table 1 Chemical shifts and calculated $\Delta\delta$ values of BrNaqS:CyPorS₃ system

	H ¹	H ²	H ³	H ⁴
BrNaqS	8.044	7.823	7.685	7.986
Complex	8.009	7.762	7.625	7.922
$\Delta\delta$	0.034	0.061	0.077	0.064

Fig. 7 Expected structure of inclusion complex for BrNaqS and CyPorS₃

あった。

実際に CyPorS₃ の CPK モデルを作成し BrNaqS の包接について検討したところ、プロモ基やスルホン酸基をもつ側から入れた場合、その高高さにより、シクロデキストリンの空孔内には入らないことが分かった。また、H³ のピークシフト変化量がいちばん大きく、その両脇から順に変化量が小さくなること、スルホ基は親水性が高いことから、BrNaqS はスルホ基が空孔の外に飛び出した、Fig. 7 のような配向で取りこまれていると考えている⁶⁾。

また、包接による CD 誘導体の紫外・可視吸収スペクトル変化はないことも確認した。

5. まとめ

水中で分子やイオンを取りこむ超分子構造体は、近年その分子設計を初め極めて精力的な研究がなされてきている。しかし、化合物の合成を含め、水を溶媒とした超分子集合体の分子設計や合成手法の確立は今後そのイオン（分子）取り込み能の評価と合わせて更に重要になると考えられる。

References

- 1) T. Nagata, A. Osuka and K. Maruyama, *J. Am. Chme. Soc.*, **112**, 3054 (1990).
- 2) A. Harriman, Y. Kubo and J. L. Sessler, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 388 (1992).
- 3) T. Hayashita, *J. Ion Exchange*, **19**, 148 (2008).
- 4) Y. Kuroda, M. Ito, T. Sera and H. Ogoshi, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 7003 (1993).
- 5) T. Kuwabara, *J. Ion Exchange*, **24**, 22 (2013).
- 6) Cyclodextrins, F. Toda and A. Ueno, Sangyotosho (1995) (in Japanese).

- 7) Molecular Recognition and Supramolecules, T. Hayashita, H. Tsukube, Sankyo-shuppan (2007) (in Japanese).
- 8) Supramolecular Chemistry, F. Vögtle, translated by M. Komiyama, M. Yashiro, H. Noguchi, M. Kobayashi, Maruzene (1995) (in Japanese).
- 9) F. Hajjaj, Z. S. Yoon, M. C. Yoon, J. Park, A. Satake, D. Kim and Y. Kobuke, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 4612 (2006).
- 10) G. McDermott, S. M. Prince, A. A. Freer, A. M. Hawthornthwait-Lawless, M. Z. Papiz, R. J. Cogdell and N. W. Isaacs, *Nature*, **374**, 517 (1995).
- 11) J. W. Elder and R. P. Mariella, *Can. J. Chem.*, **32**, 3844 (1967).
- 12) Y. Ishimaru, T. Masuda and T. Iida, *Tetrahedron Lett.*, **38**, 3743 (1997).
- 13) R. D. Bleslow and S. D. Dong, *Chem. Rev.*, **98**, 2005 (1998).
- 14) A. R. Khan, P. Forgo, K. J. Stine and V. T. D'Souza, *Chem. Rev.*, **98**, 1977 (1998).
- 15) Connors, K. A. Binding Constants, Wiley-Interscience, New York, (1987).

Article

Analysis of organic ion inclusion phenomena using β -cyclodextrin derivative; Supramolecular for ion exchanges

Yoshihiro ISHIMARU* and Yutaka NOMURA

Division of Material Science, Graduate School of Science and Engineering, Saitama University,
255 Shimo-ohkubo, Sakura-ku, Saitama, Saitama, 338-8570, Japan

(Manuscript submitted, September 26, 2013; accepted, January 17, 2014)

Abstract

Realizing a synthetic model for a light-harvesting (LH) antenna is challenging from the viewpoint of elucidating electron transfer processes, high efficiency for electron charge separation, and efficient photo energy usage. The crystal structure of the LH antenna complex (LH2) from the *Rhodospseudomonas acidophila strain 10050* shows that the active assembly consists of two concentric cylinders of helical protein subunits enclosing the dimeric pigment molecules. Developing a model compound through noncovalent bonds in water is challenging from the viewpoint of supramolecular architecture. In this study, we successfully prepared a β -cyclodextrin-linked porphyrin zinc complex, and observed the addition of potassium 2-bromo-1,4-naphthoquinone-3-sulfonate to the β -cyclodextrin-linked porphyrin solution and the structure of the complex by means of ^1H NMR spectroscopy. Using Job's method, 1:1 stoichiometry was estimated for the system. Moreover, the inclusion complex was discussed in detail.

Keywords: Molecular structure, Cyclodextrin, Supramolecular architecture