15E-anti 立体固定型フィトクロム発色団の効率的合成

(金沢大院・自然科学)○白川 樹里・関澤 遼・添田 貴宏・宇梶 裕 Efficient Synthesis of 1*5E-anti* Sterically Locked Phytochrome Chromophore (Kanazawa University) ○Juri Shirakawa, Ryo Sekizawa, Takahiro Soeta, Yutaka Ukaji

Phytochrome is a photoreceptor present in microorganisms such as plants and bacteria. It consists of photosensory input and regulation output modules, function as bimodal photo switches and play an important role in controlling various light control processes of bacteria and plants. Upon absorption of light, linear tetrapyrrole cofactors contained in phytochromes are known to undergo isomerization via photoconversion. In order to analyze the structure and function of chromophores in phytochrome, we focused on the stereochemistry around the C15 position and studied the synthesis of non-natural bilin chromophores. Among them, 15*E-anti* biliverdin derivatives corresponding to far-red light absorption state (Pfr) is very important for the study on the properties of phytochrome. However, the synthesis of 15*E-anti* biliverdin derivatives required multisteps linier synthetic schemes. Therefore, a simple strategy for synthesis of 15*E-anti* biliverdin derivatives in large scale in shorter steps was expected. In this study, a convergent synthetic method using the Horner-Wadsworth-Emmons reaction was achieved to give a 15*E-anti*-locked CD-ring in good yield.

Keywords: Phytochrome Chromophores, Sterically Locked, Photoconversion

フィトクロムは植物やバクテリア内に存在し、開環型テトラピロール発色団を有する 光受容性のタンパク質である。この発色団部位は特定波長の光を吸収し、可逆的に異性化 することによって植物の成長分化を制御している。しかし、光異性化をはじめとするその 機能は未だに解明されていない。当研究室では、フィトクロムの機能や異性化前後の構造 解明を目的とし、立体を固定した発色団誘導体の全合成を達成している。本研究では機能 解明において非常に重要である、C15 位を E-anti で立体固定した発色団誘導体の簡便合 成法について検討した。

従来は直線的合成法によって CD 環合成を行っていたため,工程数が長くなり全収率が低いという問題点があった。そこで, Horner-Wadsworth-Emmons 反応を利用した収束的合成法について検討したところ,良好な収率で 15*E-anti* 固定型 CD 環の合成を達成することができた。

O=P(OMe)₂

$$O=P(OMe)_2$$
 $O=P(OMe)_2$
 O