

合成亜鉛クロロフィル類の分子内不斉配位

(立命館大生命科学) 民秋 均・○大八木 燎・小笠原 伸

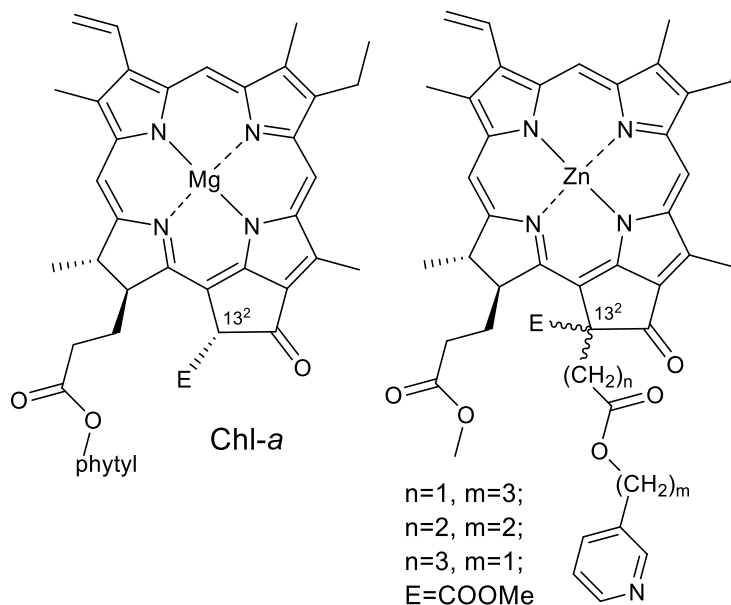
Intramolecular asymmetric coordination of synthetic zinc chlorophylls

(College of Life Sciences, Ritsumeikan University) TAMIAKI, Hitoshi, ○OYAGI, Kagari, OGASAWARA, Shin

The central metal atoms of naturally occurring chlorophylls (Chls), Mg or Zn complexes, take five-coordinated states. Since Chls are asymmetric molecules, the fifth ligand can axially coordinate to the central metal atom either from the chlorin macrocycle side where the C13²-methoxycarbonyl moiety protrudes (denoting as the α -side) or from the other side (the β -side). In natural Chl-peptide complexes, the α -coordination is observed more than the β -coordination¹⁾, but, their functional difference has not been revealed. Therefore, in order to address the problem, a pyridyl group was introduced to the terminal of a 13²-substituent in methyl pheophorbide-*a* as one of the chlorophyll-*a* derivatives. After zinc metalation of the resulting free base, the 13²-epimers of the zinc complexes were separated by HPLC to give their pure stereoisomers. Both the epimerically pure samples were characterized by a variety of spectroscopies, and their optical properties were compared in a solution. Furthermore, the intramolecular coordination of the terminal pyridyl group to the central zinc was reported.

Keywords: Chlorophyll; Circular dichroism; Intramolecular asymmetric coordination; High performance liquid chromatography; Stereoisomer

クロロフィル(Chl)の中心金属原子(Mg または Zn)は 5 配位の状態をとる。Chl 分子は不斉分子であるため、5 番目の配位子は、13² 位のメトキシカルボニル部位と同じ側(α 配位)またはその反対側(β 配位)のいずれかから中心の金属原子に配位できる(下左図参照)。天然中では α 配位が β 配位よりもよく見られることが示されてきたが¹⁾、これら 2 つの不斉配位による機能の違いについてはほとんど判っていない。そこで、これらの機能を検討するために、Chl-*a* 誘導体であるメチルフェオフォルバイド *a* の 13² 位の末端にピリジン基を有する置換基を導入し、中心に亜鉛を配位させた錯体を新たに合成した。13² 位の立体異性体を HPLC によって分離・精製後、各立体異性体の光学物性を溶液中で評価した。この際に、末端ピリジン基と中心亜鉛との分子内配位挙動について検討したので、報告する。



- 1) T. Oba, H. Tamiaki, *Bioorg. Med. Chem.*, **13**, 5733-5739 (2005).