

## クロロフィル二量体の合成とそのクロロゾーム型自己会合

(立命館大生命科学<sup>1</sup>・九大 K-NETs<sup>2</sup>) 民秋 均<sup>1</sup>・○久原 悠真<sup>1</sup>・中野 健央<sup>1,2</sup>

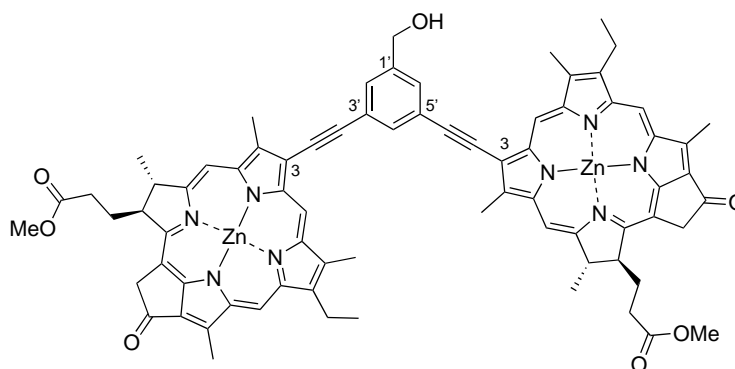
Synthesis of chlorophyll dimers and their chlorosomal self-aggregation (<sup>1</sup>College of Life Sciences, Ritsumeikan University, <sup>2</sup>Research Center for Negative Emissions Technologies, Kyushu University) Hitoshi Tamiaki,<sup>1</sup> ○Yuma Hisahara,<sup>1</sup> Takeo Nakano<sup>1,2</sup>

The main photosynthetic antenna (chlorosome) of green bacteria is formed by the self-assemblies of bacteriochlorophyll-*c/d* molecules possessing a chlorin  $\pi$ -skeleton. As the model compounds, chlorophyll(Chl)-*a* derivatives possessing a hydroxy group in the 3-substituent have been already prepared. In the present work, we synthesized some new model pigments and investigated their self-assembly behavior in an aqueous micellar solution. Chl-*a* was extracted from *Spirulina* and chemically modified to give a 3-ethynyl-chlorin. Its double Sonogashira coupling with 3,5-dibromobenzyl alcohol led to Chl dimers linked with a 1-hydroxymethyl-3,5-diethynylbenzene moiety. After zinc metalation at the central position, its self-aggregation was examined.

**Keywords** : Bacteriochlorophyll; Photosynthetic antenna; Self-assembly; Sonogashira coupling

緑色光合成細菌の主たる光収穫アンテナ(クロロゾーム)は、クロリン  $\pi$  系骨格を有するバクテリオクロロフィル-*c/d* 分子の自己会合体によって形成されている。クロロゾームを模倣して、合成モデル化合物を利用した人工アンテナ創製の研究が行われてきた<sup>1</sup>。これまでの研究で、ヒドロキシメチル基とクロリン環の間へのエチニレン基および *p*-フェニレン基などの剛直なリンカーの挿入は、自己会合体におけるクロリン環同士の距離、並びに超分子構造の制御に有用であることが示されている<sup>2</sup>。今回 *m*-フェニレン基を用いて、亜鉛クロリン二量体型のモデル分子を合成し、その自己会合挙動を検討したので報告する。

スピリリナから抽出したクロロフィル-*a* を化学修飾することによって C3 位にエチニル基を有するクロロフィル誘導体を合成した。その 3 位アセチレン末端での 3,5-ジブロモベンジルアルコールとの菌頭カップリングによって、1-ヒドロキシメチル-3,5-ジエチニルベンゼンをリンカーとしたクロロフィル二量体の合成に成功した (Figure 1)。これらのクロリン環の中心金属として亜鉛(II)イオンを導入し、ミセル水溶液中における分光スペクトルを検討したところ、クロロゾーム型の *J* 型自己会合体を形成することが判明した。



**Figure 1.** Molecular structure of a dimeric Chl-*a* derivative.

- 1) S. Matsubara, H. Tamiaki, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* **2020**, *45*, 100385.
- 2) T. Nakano, H. Tamiaki, *ChemPhotoChem* **2020**, *4*, 338.