

13² 位二置換クロロフィル類の合成とその自己会合

(立命館大生命科学) 民秋 均、○橋本 大和

Synthesis and self-aggregation of 13²-disubstituted chlorophylls

(College of Life Sciences, Ritsumeikan University) Hitoshi Tamiaki, ○Yamato Hashimoto

Chlorosomes are the main light-harvesting antenna systems of photosynthetic green bacteria, and consisted of bacteriochlorophyll(BChl)-*c/d* self-aggregates in the core part. In this study, zinc 3-hydroxymethyl-13¹-oxo-chlorins bearing two substituents at the C13²-position were prepared by chemical modification of chlorophyll-*a* extracted from cyanobacterial cells. The self-aggregation of the synthetic BChl-*d* models was examined in non-polar organic solvents or an aqueous micellar solution.

Keywords: Aldol condensation; Bacteriochlorophylls; Chlorosome; Cyclopropyl group; Self-assembly

光合成における膜内集光アンテナは色素タンパク質複合体によって構成されているが、クロロゾームと呼ばれる緑色嫌気性光合成細菌の膜外アンテナでは、バクテリオクロロフィル(BChl)-*c/d* 色素分子のみが自己会合して形成されていることが知られている¹⁾。本研究では、スピルリナから抽出したクロロフィル(Chl)-*a* を化学修飾して、C3位にヒドロキシメチル基と C13¹ 位にオキソ基と C13² 位に二つの置換基を有するクロリン誘導体の亜鉛錯体 **1a/b** と **2** (Fig. 1 右)を合成し、これらの BChl-*d* モデル分子の自己会合挙動を検討したので報告する。

Chl-*a* 誘導体のメチルフェオフォルバイド-*a* (Fig. 1 左, E=COOMe)の 13²位メチル化²⁾を介して、**1a/b** を合成した。また別の Chl-*a* 誘導体のメチルピロフェオフォルバイド-*a* (Fig. 1 左, E=H)の 3-ビニル基を有機化学的に修飾することで、3-ヒドロキシメチル基に変換し、その後 13²位へのメチレン基の導入³⁾とそのシクロプロパン化⁴⁾を介して、**2** を合成した。THF 溶液中では、化合物 **1a/b** と **2** のいずれもが単量体であった。一方、Triton X-100 ミセル水溶液中で、化合物 **1a/b** は会合体を形成しなかったが、同じく 13² 位に二つの置換基をもつ化合物 **2** は自己集積して、単量体よりも幅広く赤色シフトした可視吸収帯を有するクロロゾーム型の自己会合体を与えた。

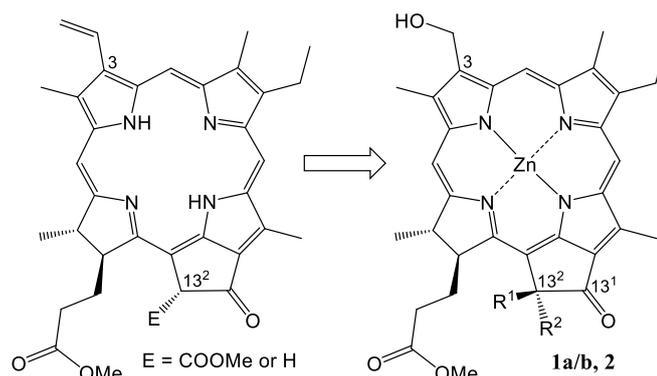


Figure 1. Synthesis of Zn-BChl-*d* analogs (right), **1a** (R¹=Me, R²=COOMe), **1b** (R¹=COOMe, R²=Me), and **2** (R¹,R²=CH₂CH₂), from methyl (pyro)pheophorbides-*a* (left).

1) S. Matsubara, H. Tamiaki, *J.*

Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev. **2020**, *45*, 100385.

2) S. Ogasawara, H. Tamiaki, *Tetrahedron Lett.* **2014**, *55*, 3618.

3) Y. Fujiwara, T. Takeda, S. Ogasawara, H. Tamiaki, *Tetrahedron Lett.* **2020**, *61*, 152167.

4) A. N. Kozyrev, J. L. Alderfer, B. C. Robinson, *Tetrahedron* **2003**, *59*, 499.