8 位脱アルキル化バクテリオクロロフィル *d* 類縁体の合成と自己会合挙動

（立命館大生命科学 [1]・長浜バイオ大 [2]）民秋 均 [1]・○中莖賢吾 [1]・佐々木真一 [2]
Self-aggregation of synthetic 8-dealkylated bacteriochlorophyll-*d* analog
([1]*College of Life Sciences, Ritsumeikan University,* [2]*Nagahama Institute of Bio-Science and Technology*) Hitoshi Tamiaki[1], ○Kengo Nakakuki[1], Shin-ichi Sasaki[2]

Chlorophyll-*a* extracted from Spirulina was chemically modified to give an 8-dealkylated bacteriochlorophyll(BChl)-*d* analog. The synthetic compound readily self-aggregated in an aqueous micelle solution to give red-shifted visible absorption and intense circular dichroism spectra, comparing with those in a polar organic solvent. The present self-aggregation was dependent on the effect of substituents at the 8-position.
Keywords: Chlorosome; Dealkylation; Light-harvesting antenna; Self-assembly; Substituent effect

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π系骨格を有するバクテリオクロロフィル(BChl)-*c*/*d* 分子（図 1 左）の自己会合体によって形成されている [1)]。また、BChl-*c*/*d* における 8 位置換基(R^8)の相互作用により、自己会合体の超分子構造は制御されて、クロロゾームの光捕集及びエネルギー変換効率に影響を与えることが知られている [2)]。そこで今回は、8 位置換基を欠いたモデル分子を新たに合成し、その自己会合挙動を検討したので報告する。

ラン藻からクロロフィル-*a* を抽出し、様々な有機化学反応を用いて 8 位にカルボキシ基を導入し、コリジン還流条件下で脱炭酸させることで、8 位のエチル基を欠いた 3-ヒドロキシメチルクロリン亜鉛錯体 **1**（図 1 右）を合成した。このモデル分子 **1** をミセル水溶液に溶かしたところ、THF 中での単量体での可視吸収帯よりも幅広で長波長シフトした吸収帯を与えた。これはクロロゾーム型の自己会合体形成に特徴的なスペクトルであり、8 位のエチル基を欠いても自己会合することが判明した。8 位にエチル基を有するモデル化合物 **2** と比較すると、自己会合による Qy 帯のピーク波長がブルーシフトするとともに、円偏光二色性スペクトル強度が増強されることも明らかとなった。

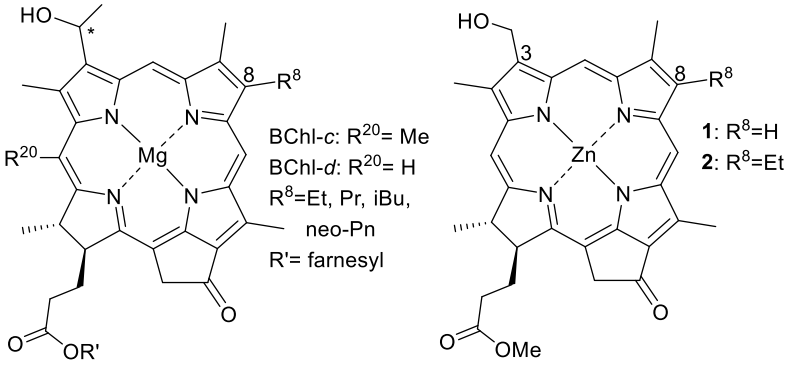

Fig. 1. Natural BChls-*c*/*d* (left) and their synthetic models (right).

1) S. Matsubara, H. Tamiaki, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* **2020**, *45*, 100385.
2) H. Tamiaki, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2005**, *4*, 675.

© The Chemical Society of Japan