

アミノ化オキソクロリン亜鉛錯体によるヒスチジン誘導体の多点認識

(立命館大生命科学) 民秋 均・○湯浅 三緒

Multi-point interaction of histidine derivatives with synthetic zinc complex of amino-oxochlorin (*College of Life Sciences, Ritsumeikan University*) Hitoshi Tamiaki, ○Mio Yuasa

In natural photosynthesis, efficient absorption of sunlight and successive rapid excited energy migration followed by ultra-fast charge separation are performed in various complexes of pigments with proteins. Herein was successfully synthesized the zinc complex of 13/12-(*N,N*-diethylaminomethyl)-3,3,7,8,12/13,17,18-heptaethyl-2-oxochlorin possessing a similar cyclic tetrapyrrole as chlorophyll-*a* which is most important among oxygenic photosynthetic pigments. The synthetic model formed a 1:1 complex with a *N*-protected histidine with a high recognition ability.

Keywords: Amino acid; Molecular recognition; Photosynthesis; Porphyrin

天然光合成では、色素分子とタンパク質との複合体によって太陽エネルギーの吸収と励起エネルギーの伝達ならびに電荷の分離が行われている。これまでのそのような色素-タンパク質のモデル系として、光合成色素の中で最も重要なクロロフィル(Chl)-*a* の誘導体としてヒスチジン類との複合体について検討を行ってきた[1]。今回、Chl-*a* と同じ環状テトラピロール骨格であるクロリン環を有した化学的に安定なオキソクロリンをオクタエチルポルフィリンから合成し、その周辺位と中心部にジエチルアミノメチル基と亜鉛をそれぞれ導入し、アミノ化オキソクロリン亜鉛錯体(図 1 右下)を得た。この合成化合物のクロロホルム溶液にアミノ基とイミダゾリル基の窒素原子が保護されたヒスチジン(His)類の Boc/Fmoc-His(Trt)-OH(図 1 右上)を滴下すると、複数の等吸収点を示しつつ可視吸収帯が長波長にシフトし(図 1 左)、1:1 の複合体形成が示された。他の保護ヒスチジン類との複合体形成挙動と比較することで、His のイミダゾリル基の中心亜鉛への配位と His のカルボキシル基の周辺アミノ基との静電相互作用の二点認識が確認された。

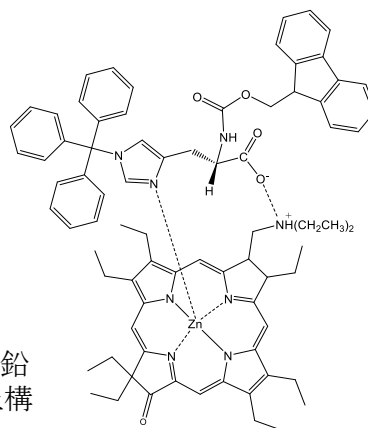
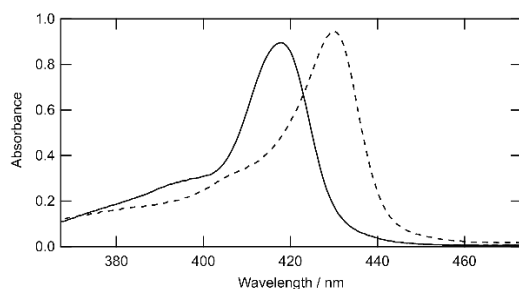


図 1. クロロホルム中でのアミノ化オキソクロリン亜鉛錯体(右下構造式・左実線)と Fmoc-His(Trt)-OH(右上構造式)添加後の可視吸収スペクトル(左点線)

[1] H. Tamiaki, Y. Kamatani, S. Nakamura, *Chem. Lett.*, **48**, 982-984 (2019).