

13 位にアシルヒドラゾン基を有するクロロフィル類の合成と自己会合

(立命館大生命科学) 民秋 均・○ 藤井 悟

Synthesis of zinc 13-acylhydrazone-functionalized chlorophyll-*a* derivatives and their self-aggregation

(College of Life Sciences, Ritsumeikan University) Hitoshi Tamiaki, ○Satoru Fujii

Chlorosomes are the main light-harvesting antenna systems of photosynthetic green bacteria, and consisted of bacteriochlorophyll(BChl)-*c/d* self-aggregates in their major part. Zinc BChl-*d* analogs bearing an acylhydrazone moiety at the 13¹-position were synthesized by modifying natural chlorophyll-*a*. The synthetic compounds self-aggregated in an aqueous micellar solution to give large oligomers as a model of chlorosomes. The self-aggregation was dependent on the acyl group of the 13¹-(substituted hydrazone) moiety and the stereochemistry around the C13¹=N bond.

Keywords: Bacteriochlorophyll; Coordination; Hydrogen bonding; Stereochemistry; Substitution effect

光合成における膜内集光アンテナは色素たんぱく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、バクテリアオクロフィル-*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]。今回の報告では天然色素であるクロロフィル(Chl)-*a* を用いて、合成しやすく化学的に安定なモデル分子として、13 位にアシルヒドラゾン官能基を有する亜鉛 Chl-*a* 誘導体を合成し、その自己会合挙動を検討したので報告する。

シアノバクテリアであるスピルリナから抽出した Chl-*a* を有機化学的に修飾することで、3-ヒドロキシメチルピロフェオフォルバイド-*a* (**1**)を合成した。13-カルボニル体 **1** とアシルヒドラジン(RCONHNH₂)をメタノールに溶かし、窒素気流下で遮光しながら加熱還流させ、アシルヒドラゾン誘導体 **2** を得た。さらに、**2** をジクロロメタンに溶かし、酢酸亜鉛二水和物とメタノールを加え、室温・窒素気流下で 14 時間攪拌させて亜鉛化し、生成物を高速液体クロマトグラフィーで分離することで、(13¹*E*)体の **3** とその立体異性の(13¹*Z*)体の **4** を得た。各異性体をミセル水溶液で自己会合させたところ、*Z* 体よりも *E* 体の方が会合しやすく、*R* がかさ高い置換基ほど会合しにくいことが判った。

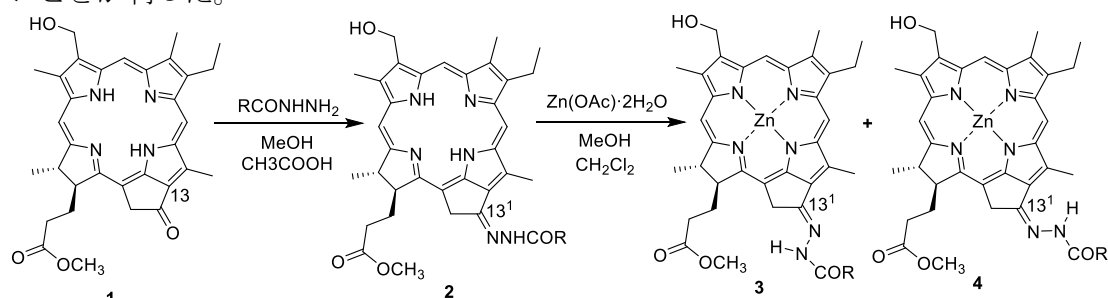


Figure 1. Synthesis of zinc Chl-*a* derivatives **3/4** possessing 3¹-hydroxy and 13¹-acylhydrazone moieties.

[1] S. Matsubara, H. Tamiaki, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.*, **45**, 100385 (2020).