

安定酸素同位体で標識したクロロフィル誘導体の合成に関する研究

森下 秀直

天然由来の光合成色素であるクロロフィル類は、光合成初期過程において、光収穫部の形成から光エネルギーの輸送、そして化学エネルギーへの変換に至る全ての場面に必須である。その分子構造は、大環状 π 電子共役系を有したテトラピロール骨格にMgが配位し、ケト基を含むエキソ五員環が13位に配置され、さらに種類によって、3位にビニル基、ケト基、水酸基を有している。131位のカルボニル酸素、および31位の酸素原子は、クロロフィル色素の光学特性に影響し、光励起エネルギーの輸送に関与する。また、そのような官能基は光合成器官内で、配位・水素結合によって周囲環境と相互作用し、クロロフィル色素の空間配置・光学特性を制御している。本研究では、有機化学的手法を用いて、この重要な部位である31・131位の酸素原子を、容易にかつ効率的に ^{18}O で標識することを目的とした。

(1)標的のカルボニル基へケタール（アセタール）を導入した後に酸と H_2^{18}O で加水分解する；(2)プロトンの攻撃を受けたカルボニル酸素と過剰量の H_2^{18}O の酸素原子とを交換させるという二通りの ^{18}O 標識法を確立した。目的部位への位置選択的な ^{18}O 標識を、 ^{18}O を95%含有する H_2^{18}O 試薬を用いて、(1)で約92%、(2)で約86%で達成できた。得られた ^{18}O 標識体の ^{18}O は、厳しい酸性条件の反応以外の様々な有機反応に対して耐久性が高く、これを応用することで、31・131位どちらか、あるいは両方を高い ^{18}O 標識率で標識した種々のクロロフィル誘導体を合成することも可能であった。さらに、(2)によって、天然の色素（Bacteriochlorophyll-*e*）の有する7位のホルミル基への選択的な ^{18}O 標識にも成功した。

合成した ^{18}O 標識体の分光特性も検討した。振動分光において、 $\text{C}=\text{O}$ の伸縮振動が ^{18}O で標識することによって、約 30 cm^{-1} 低波数シフトした。 ^{13}C -NMRにおいて、 ^{18}O と直接結合する ^{13}C 共鳴信号のシフト値が、 ^{16}O と比べて約 $0.02\text{-}0.05\text{ ppm}$ 高磁場側へシフトした。この結果より、 ^{18}O 標識体がIR、 ^{13}C -NMRスペクトルで観測可能であることが示された。また、合成した ^{18}O 標識クロロフィル誘導体を、プローブクロロフィルとして用いれば、主に振動分光法を利用することで、光合成器官、あるいはその人工のモデル系の構造解明研究に有用となることも示された。