

天然クロロフィルをもとにしたバクテリオクロリン類の合成とそれらの単量体・会合体における分光特性

國枝 道雄

バクテリオクロリン類は、天然の光合成における光機能性色素として、非常に重要な役割を果たしている。しかしながら、天然のバクテリオクロリン類は生体外で不安定であるため、その機能解明や人工系への応用上、安定なモデル分子の合成が不可欠である。天然のバクテリオクロリン類は、蛋白質に固定化されることで色素間距離の近接による励起子カップリングをした、いわゆる自己集積状態をとることが知られており、バクテリオクロリン類の自己会合状態を調べることも有意義である。

2章では安定なバクテリオクロリンの合成を報告した。8位にビニル基を有するクロリンとテトラシアノエチレンとのDiels-Alder反応を行うことで、8位にアルキリデン基を有するバクテリオクロリンを合成した。この合成バクテリオクロリンは、その7,8位に水素原子を持たないため、天然型色素分子に比べて化学的に非常に安定であった。また3位に様々な置換基を有するバクテリオクロリン分子が入手でき、それらの可視・近赤外光吸収特性を詳細に検討することもできた。

3,4章では、合成バクテリオクロリンの自己会合性・光吸収特性を検討した。緑色光合成細菌では自己会合性クロリンが、そのアンテナ器官を形成している。自己会合に必須な31位水酸基・中心金属・13位ケト基をバクテリオクロリン骨格に導入することで、自己会合能を付与することができた。3章では、天然BChl-*a*由来の3位に1-ヒドロキシエチル基を有するバクテリオクロリンを合成し、その異性体の分離と立体構造決定に成功した。この自己会合においては、3位の立体化学が大きく影響しており、R体の方が自己会合によってより長波長シフトを示した。また、自己会合体の吸収スペクトルは天然の紅色光合成細菌のアンテナ器官 (LH1) と非常によく似たものであり、本系が紅色光合成細菌のアンテナモデルとしても機能することが判明した。

4章では、安定な自己会合性バクテリオクロリン分子に関して報告した。3章のモデル分子はBChl-*a*由来であるために、7,8位に水素原子を有しており、比較的不安定である。そのため、2章でのバクテリオクロリンの安定化を踏まえて、安定な自己会合性バクテリオクロリン分子を合成した。7,8位にジアルキル基とオキソ基を有するバクテリオクロリン分子が、それぞれの位置異性体に応じて異なる吸収特性を示す自己会合体を与えた。