7 位に親水基を有する亜鉛 3-ヒドロキシメチルクロリンの合成と物性

林　　佳　輝
Yoshiki HAYASHI
物質化学専攻修士課程　1 年

1. はじめに

私は 2023 年 3 月 22 日から 25 日にかけ，東京理科大学野田キャンパスで開催された「日本化学会第 103 春季年会」に参加し，『7 位に親水基を有する亜鉛 3-ヒドロキシメチルクロリンの合成と物性』をテーマにポスター発表を行った．本稿では，発表の内容ならびに学会発表の様子について述べる．

2. 研究内容

2.1　研究背景

光合成生物は光合成を行うために光吸収機能を担う集光アンテナと呼ばれる器官を有している．中でも天然に存在する緑色光合成細菌のバクテリオクロロフィル（BChl）-*c* は 3^1 位の水酸基，13 位のカルボニルそして中心に Mg を有しており，この 3 点による配位結合，水素結合によってクロロゾーム内で自己会合体を形成する（図 1）．この会合体形成において，可視吸収スペクトルの変化がみられ，MeOH 中の BChl-*c* の単量体は 669nm に極大吸収を示すが，生体内での BChl-*c* の会合体は 740nm へと光吸収帯が長波長シフトすることが知られている．また，この会合体の構造モデルとしては，17 位の長鎖アルキルを外側に向けた円柱状の構造が提唱されている．そこで本研究では，17 位のアルキル鎖を短くし，テトラピロール骨格上で 17 位の対角線上に位置する 7 位に親水性のオリゴオキシエチレン鎖を付与した亜鉛クロロフィル誘導体（図 2）を合成し，水中で 7 位を外側に向けた会合体を形成させることを目的とし，その物性を評価した．

2.2　実験方法

まず，ほうれん草粉末から抽出したクロロフィル-*b* を原料とし，3^1 位にヒドロキシ基，7 位に長さの異なるオリゴオキシエチレン鎖（n＝2, 8）を持つ亜鉛クロリンを合成した．つぎに，それぞれをメタノール中に溶解させたのちに，水中に分散させることで，これらの亜鉛クロロフィル誘導体の会合体溶液を作成し，可視吸収スペクトルを測定した．

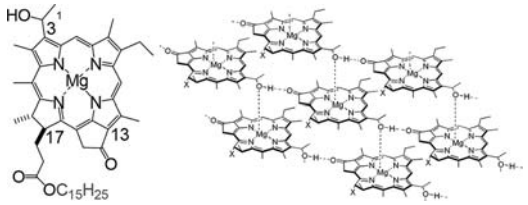

図 1　バクテリオクロロフィル-*c* の構造（左）およびその会合体の構造（右）

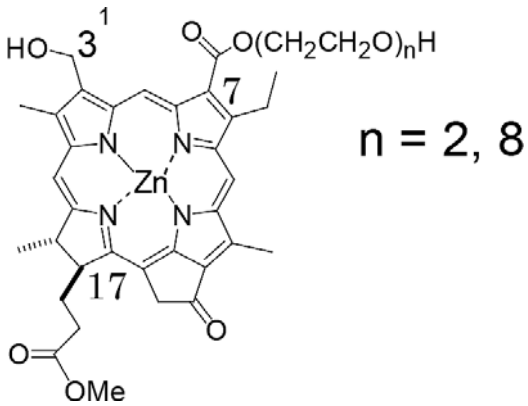

図 2　亜鉛クロロフィル誘導体の構造

2.3　結果と考察

まず，7 位のオキシエチレン基の数が n＝2, n＝8 である亜鉛クロロフィル誘導体の MeOH 中の可視吸収スペクトルはいずれも 637nm に吸収帯が確認できた．続いて，亜鉛クロロフィル誘導体（n＝2）の会合体溶液は 649nm に吸収帯を示し，これは，単量体の吸収帯から 290cm^{-1} のみ長波長移動しており，天然の BChl-*c* のような大きな吸収帯の変化を示さず，この分子は大きな会合体を形成していないことがわかった．また，亜鉛クロロフィル誘導体

（n＝8）の会合体溶液は，713nm に吸収帯が確認できた．これは単量体の吸収帯から 1670cm^{-1} の長波長移動となり，この分子は多くの分子が集まった J 会合体を形成したものと考えられる．これまでの研究から，17 位の長鎖アルキル鎖を外側に向けるように天然の BChl-*c* を模して会合したクロロフィル類は 1900～2000cm^{-1} の長波長シフトを示していたのに対し，亜鉛クロロフィル誘導体（n＝8）は 1670cm^{-1} と吸収帯の移動幅が小さく，これは 7 位の親水性基を外に向けながら天然型とは異なる会合体を形成したためと考えられる．また，調製した会合体溶液は室温で放置することによって吸収帯が変化した．亜鉛クロロフィル誘導体（n＝2）の会合体溶液を 6 時間放置すると 649nm の吸収帯が減少し，新たに 688nm の吸収帯が確認できた．これは単量体の吸収帯から 1160cm^{-1} の長波長移動であり，このクロロフィル誘導体は，その会合数が小さい分子集合体を形成したと考えられる．続いて亜鉛クロロフィル誘導体（n＝8）ではその会合体溶液を二日間室温で放置すると 713nm の吸収帯が減少し，660 nm に新たに吸収帯が現れた．この新たな吸収帯は単量体の吸収帯から 550cm^{-1} の長波長移動しており，二量体が形成されたものと考えられる．このような二量体を形成するメカニズムを図 3 に示す．クロロフィル分子は会合体を形成する際に同じ向きに重なりながら多量体を形成しているが，親水性基を有するクロロフィル分子では親水性基を反対に向けるように配置した二量体（closed）を形成することが過去の研究から確認されており，本研究でも親水性基が長い n＝8 のクロロフィルではこのような二量体を優先的に形成したものと考えられる．

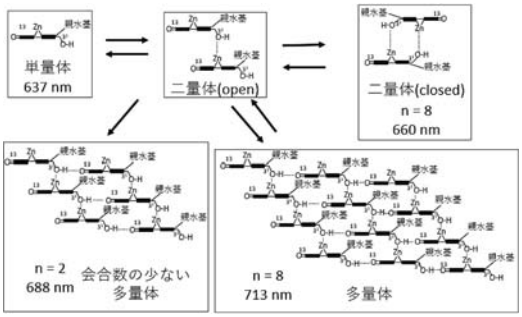

図 3　7 位に親水基を有する亜鉛クロロフィル誘導体の会合挙動

よって，7 位に親水性基を導入した亜鉛クロロフィル誘導体では水中で 7 位を外に向けた天然の BChl-*c* とは異なる会合体が形成されることを確認でき，親水性基の長さによって会合体の大きさを制御することに成功した．

3. おわりに

今回の学会発表は初めての経験で，他大学の研究内容や，発表者の研究に対する熱意などを実際に見ることができ，とても良い刺激となった．ポスター発表した際には他大学の学生と教授に貴重なご意見をいただきとても有意義な意見交換ができたため，これを今後に活かしてよりよい成果を出せるように研究に励もうと思う．そして，また機会があればこのような学会には積極的に参加したいと考えている．また，発表準備においては計画的に行えなかったため今回の反省とし，次に活かしたい．

謝辞

最後に，研究を行うにあたり懇切丁寧にご指導いただいた宮武智弘教授ならびに立命館大学の民秋均教授に厚く御礼申し上げます．