

## フェロセニル基を3位に有するクロロフィル誘導体の合成とその物性

(立命館大生命科学) 民秋 均・○清水 悠吏・松川 裕太

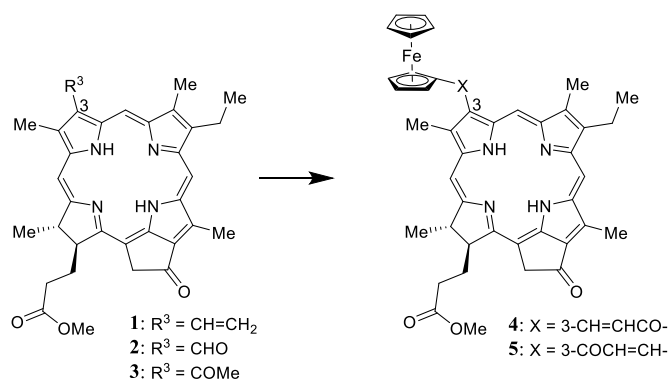
Synthesis and physical properties of a chlorophyll derivatives bearing a ferrocenyl group in the 3-substituent (*College of Life Sciences, Ritsumeikan University*) Hitoshi Tamiaki, ○Yuri Shimizu, Yuta Matsukawa

The 3-vinyl group of methyl pyropheophorbide-*a* prepared from naturally occurring chlorophyll(Chl)-*a* was converted into the formyl and acetyl groups. The synthetic 3-formyl- and acetyl-chlorins were subjected to cross-aldol condensations with acetyl- and formyl-ferrocenes, respectively, to give Chl derivatives conjugated with a ferrocenyl group at the 3-position through a CO-CH=CH linker. The physical properties including optical and electrochemical data of the Chl-ferrocene conjugates were investigated in a solution.

**Keywords:** Aldol condensation, Chalcone, Optical spectrum, Electrochemistry, Substitution effect

クロロフィル(Chl)分子は、光合成反応中心において光励起電子移動(電荷分離)過程に関与しており、一電子酸化や還元を起こしやすいことが知られている。今回 Chl-*a* 誘導体の3位上に酸化還元活性なフェロセニル基(Fc)を導入した化合物を新たに合成し、その電気化学的・分光学的分析を行ったので報告する。

天然産の Chl-*a* を化学修飾することで、メチルピロフェオフォルバイド-*a*(**1**, Scheme 1 左)を合成し、その 3-ビニル基をホルミル基(**2**)とアセチル基(**3**)に変換した後に、それぞれアセチルフェロセンとホルミルフェロセンとの交差アルドール反応を行うことで、フェロセン-クロリン連結体 **4** と **5** を得た (Scheme 1 右)。リンカー(X)が、可視吸収スペクトルや酸化還元挙動に影響を与えたので、あわせて発表する。



**Scheme 1.** Synthesis of ferrocene-chlorin conjugates **4** and **5** by cross-aldol condensations of **2** and **3** with acetyl- and formyl-ferrocenes in the presence of sodium methoxide.

1) K. Ohashi, Y. Kinoshita, H. Tamiaki, *Tetrahedron* **2018**, 74, 2703; K. Ohashi, Y. Kinoshita, H. Tamiaki, *Photochem. Photobiol.* **2019**, 95, 755.