

3 位にキノン類を有するクロロフィル誘導体の合成と物性

(立命館大生命科学) 民秋 均・○吉島 早紀

Synthesis and physical properties of chlorophyll derivatives possessing a quinone moiety at the 3-position

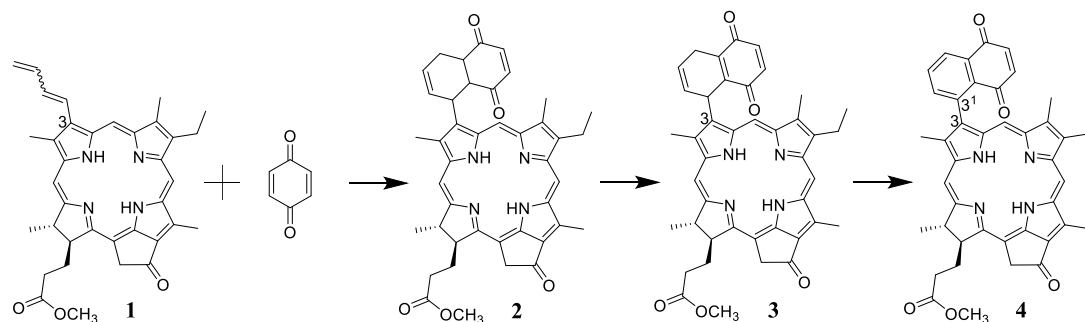
(College of Life Sciences, Ritsumeikan University) Hitoshi Tamiaki, ○Saki Kichishima

Chlorophyll(Chl)-*a* derivatives possessing a cyclohexene moiety at the 3-position were obtained by the Diels-Alder reactions of methyl pyropheophorbide-*a* bearing a 1,3-butadienyl group at the 3-position with quinones. The dehydrogenation of the synthetic adducts led to various quinone-linked Chl-*a* derivatives. The physical properties of the Chl-quinone conjugates have been investigated in a solution.

Keywords: *Atropisomer, Chlorophyll pigment, Diels-Alder reaction, Photoinduced electron transfer, Quinone*

光合成色素であるクロロフィル(Chl)-*a* はクロリン環と呼ばれる大環状 π 共役系を有する分子で、その 3 位ビニル基を修飾することにより吸収スペクトルを変化させることができる¹⁾。Chl-*a* の誘導体であるメチルピロフェオフォルバイド-*a* の 3 位に 1,3-ブタジエン基を導入し(Scheme 1 の化合物 **1**)、ジエノフィルと Diels-Alder 反応させて得られた環化付加体を酸化させることによって、3 位にアリール基をもつ Chl-*a* 誘導体が得られることが報告されている²⁾。本研究では、ジエノフィルとして *p*-ベンゾキノンをを用いた Diels-Alder 反応によって、3 位上にベンゾキノンやナフトキノン類を持つ Chl-*a* 誘導体 **3** や **4** を合成し、その物性を検討したので報告する。

ジエン直結クロリン **1** と 9 当量の *p*-ベンゾキノンを、クロロベンゼン中で 72 時間還流すると、3 位にナフトキノンを有するクロリン **4** を 74% の収率で得ることができた。生成物 **4** は、C3-C3' 結合の回転障害によって生じるアトロプ異性体の混合物であった。また *p*-ベンゾキノンの当量を減らし、反応時間を短くすることで、3 位上にベンゾキノンを有するクロリン **3** を単離することもできた。キノン-クロリン連結体 **3/4** における分子内電子移動過程を含む物性についてもあわせて発表する。



Scheme 1. Synthesis of Chl-*a* derivatives **3** and **4** bearing a quinonoid moiety at the 3-position by Diels-Alder reaction of **1** with *p*-benzoquinone and dehydrogenation of adduct **2**.

1) H. Tamiaki, M. Kunieda, *Handbook of Porphyrin Science* **2011**, 11, 223–290.

2) N. Funayama, H. Tamiaki, *Tetrahedron Lett.* **2019**, 60, 63–67.