π共役型E環縮環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・○山下 謙真・廣瀬 光了
Synthesis and Physical Properties of Chlorophyll Derivatives Fused by π-Conjugated E-ring
(*College of Life Sciences, Ritsumeikan University*)
Hitoshi Tamiaki, ○Kenshin Yamashita, Mitsuaki Hirose

Chlorophylls (Chls) are composed of a π-conjugated cyclic tetrapyrrole skeleton fused by a cyclopentane moiety, called E-ring. Elongation of the π-conjugation on the E-ring shifted the longest wavelength absorption maxima to far-red and near-infrared regions. Herein, we report on the synthesis of Chl derivatives with a variety of peripheral substituents as well as the π-conjugated E-ring and their physical properties in a solution.
Keywords: Fused ring; π-Conjugation; UV-visible and near-infrared absorption spectrum; *Substitution effect*

光合成初期過程において、クロロフィル(Chl)分子は重要な色素分子の 1 つであり、大環状テトラピロールを基本骨格とし、その骨格内の 1 つピロールに E 環と呼ばれる五員環が縮環している（図 1 左）。酸素発生型光合成生物に見られる Chl-*a*/*a*’分子から得られた methyl pheophorbide(Me-Pheide)-*a*/*a*’（図 1 中）は、可視領域に吸収帯を持っている。Me-Pheide-*a*/*a*’の 13^1 位のオキソ基を脱離させ、E 環上の 13^1–13^2 位を二重結合にした Chl 誘導体（図 1 右, R^3 = CH=CH_2）では、最長波長吸収帯が遠赤から近赤外領域にかけて広がっていると報告されている[1,2]。本研究では、3 位に様々な置換基を有する π 共役型 E 環縮環 Chl 誘導体を合成し、その物性評価を行なったので報告する。

Me-Pheide-*a*/*a*’ を化学修飾することで、3 位をエチル基・ヒドロキシメチル基・ホルミル基に置換した π 共役型 E 環縮環 Chl 誘導体（図 1 右, R^3 = CH_2CH_3, CH_2OH, CHO）を新たに合成した。全ての化合物がテトラヒドロフラン中で、近赤外領域に幅広の吸収帯をもち、その吸収極大が R^3 = CH_2CH_3 < CH_2OH < CH=CH_2 < CHO の順で長波長シフトすることが判った。

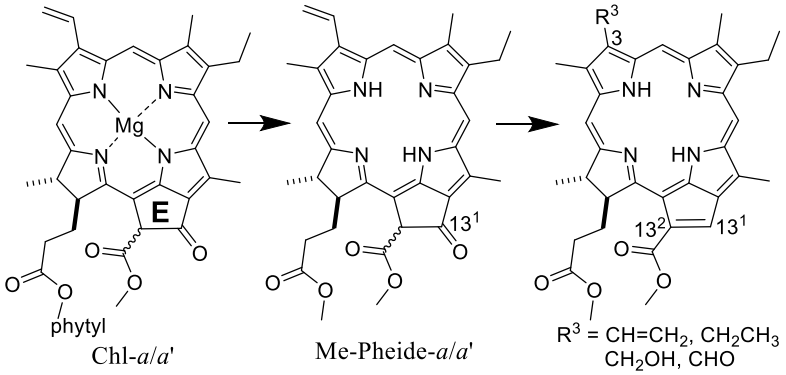

Figure 1. Synthesis of C3-substituted Chl derivatives fused by π-conjugated E-ring from Chl-*a*/*a*’ via Me-Pheide-*a*/*a*’.

1) P. H. Hynninen, M. Mesilaakso, *J. Porphyr. Phthalocyan.* **2016**, *20*, 590.
2) M. Hirose, J. Harada, H. Maeda, H. Tamiaki, *Tetrahedron* **2020**, *88*, 132151.

© The Chemical Society of Japan