

3 位において π 共役スパーサーで連結したクロロフィル二量体の合成とその物性

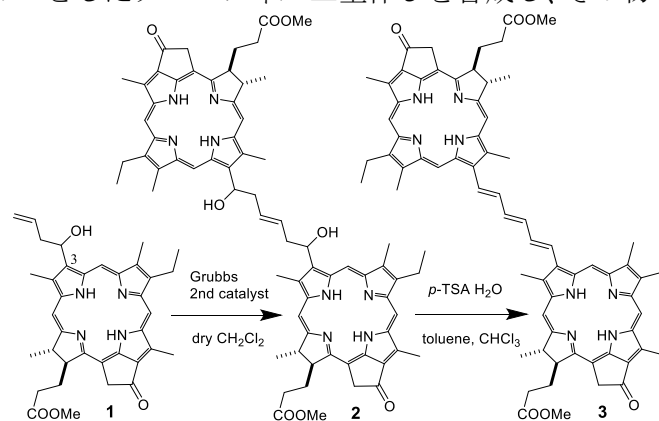
(立命館大生命科学¹・北大 WPI-ICReDD²) 民秋 均¹・○笹倉 雛子¹・木下 雄介^{1,2}
 Synthesis and Physical Properties of Chlorophyll Dimers Linked with a π -Conjugated Spacer at the 3-Position (¹College of Life Sciences, Ritsumeikan University, ²WPI-ICReDD, Hokkaido University) Hitoshi Tamiaki,¹ ○Hinako Sasakura,¹ Yusuke Kinoshita^{1,2}

Chlorophyll-*a* extracted from spirulina was chemically modified to synthesize a chlorin possessing a vinyl group in the 3-substituent. The vinylated chlorin was successfully dimerized via olefin metathesis using the second-generation Grubbs catalyst to give the corresponding chlorophyll dimer linked with an all-*trans* hexatriene spacer at the 3-position. In a solution, the synthetic dimer gave a large red-shifted Qy absorption band comparing with that of the related monomer, due to the intramolecular π -conjugation of the chlorin moieties.

Keywords : Chlorin ring; Dimerization; Metathesis reaction; π -Conjugation; Peripheral substituent

クロロフィル(Chl)色素分子のサイトエネルギーは、光合成集光アンテナシステムでの光吸収・励起子エネルギー移動プロセスにおいて最も重要な要素の 1 つである。サイトエネルギーは一重項励起エネルギー準位に対応し、これは最長波長での電子吸収極大波長、すなわち Qy ピーク位置によって推定される。Qy 吸収極大値は主に、環状テトラピロールの π 共役度や、 π 系に直接連結する周辺置換基の構造や位置に依存する。Chl 色素と環境タンパク質および他の分子種との分子間相互作用は、共役官能基のコンフォメーションだけでなく、 π 電子の分布の変化を通じてサイトエネルギーを制御する。さらに、Chl 分子同士の相互作用もそのサイトエネルギーに大きな摂動を与える。本研究では、オレフィンメタセシス反応を用いて¹⁾、C3 位において全トランス型のヘキサトリエンを共役リンカーとしたクロロフィル二量体 **3** を合成し、その物性を検討したので報告する。

既報に従い²⁾、Chl-*a* から 3 位上にビニル基を有する化合物 **1** を合成し、グラブス第 2 世代触媒によって二量化し(**2**)、酸触媒で脱水して **3** を合成した(Scheme 1)。二量体 **3** のジクロロメタン中での最長波長(Qy)吸収帯は、単量体よりも大きく赤色移動することが判明し、クロリン環同士の分子内での相互作用が明らかになった。



Scheme 1. Synthesis of hexatriene-linked Chl-dyad **3**.

1) H. Tamiaki, H. Takebe, S. Sasaki, Y. Kataoka, *Photosynth Res.* **2012**, *111*, 1–8.

2) H. Tamiaki, Y. Kimura, H. Watanabe, T. Miyatake, *Tetrahedron* **2016**, *72*, 3477–3489.