

内環窒素メチル化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・○安宅 理子

Synthesis and physical properties of chlorophyll derivatives methylated at an inner-ring nitrogen atom

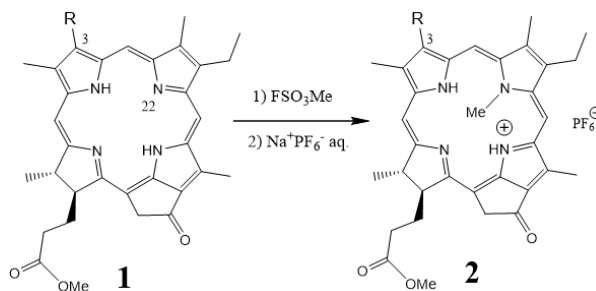
(College of Life Sciences, Ritsumeikan University) Hitoshi Tamiaki, ○Riko Ataka

Chlorophyll(Chl)-*a* is a natural pigment that is engaged in photosynthetic oxygenic organisms, and one of the porphyrinoids possessing a π -conjugated cyclic tetrapyrrole skeleton, called a chlorin. Chemical modification of the inner nitrogen atom in porphyrinoids has been reported so far, and their *N*-substituted compounds attracted much attention from the viewpoints of their specific physical properties including the structural conformation. However, the related *N*-alkyl-chlorins are limited to structurally simple species. In this research, we focus on the reactivity of the 3-substituents in *N*-(un)methyl-Chl-*a* derivatives and report their syntheses and optical properties in a solution.

Keywords: Cation; Chlorin ring; Chlorophyll; *N*-Methylation; Optical properties

クロロフィル(Chl)-*a* は光合成生物が持っている天然色素であり、クロリン(=ジヒドロポルフィリン)と呼ばれる π 共役系環状テトラピロール骨格を有している。ポルフィリンの内環の窒素原子の化学修飾は古くから報告されており、それらの化合物の立体構造を含む特異的な物性は注目されてきた[1]。しかし、*N*-アルキル化クロリンの合成は単純な構造のものに限られていた。本研究では、そのようなクロリン化合物の一つである Chl-*a* 誘導体 **1** の 3 位での官能基の反応性に着目し、3 位に様々な置換基を有するカチオン性 *N*-メチル化 Chl-*a* 誘導体 **2** を合成し、光物性を測定したので報告する。

シアノバクテリアより抽出した Chl-*a* を既知の合成法を用いて誘導体 **1** に変換し、フルオロスルホン酸メチルと反応させた後に、ヘキサフルオロリン酸ナトリウム水溶液で処理することで[2]、内環窒素(N22)原子で位置選択的に *N*-メチル化された Chl-*a* 誘導体 **2** を合成した(Scheme 1)。



Scheme 1. Synthesis of *N*-methyl-Chl-*a* derivatives.

この *N*-メチル化によって、可視吸収スペクトルでの Soret 帯は長波長シフトし、Qy 帯は短波長シフトした。また、R に様々な置換基を導入した場合の *N*-メチル体の吸収スペクトルを測定することで、その置換基効果を検討した。

[1] D. K. Lavalley, *The Chemistry and Biochemistry of N-Substituted Porphyrins*, VCH: New York, (1987).

[2] Y. Kawamoto, Y. Nagano, Y. Kitagawa, H. Tamiaki, *Org. Biomol. Chem.*, **18**, 9800–9804 (2020).