

シクロフェオフォルバイド類の錯体の合成と物性

(立命館大生命科学) 民秋 均・○石川 陽紀・出店 純香・篠崎 喜脩・木下 雄介

Synthesis and physical properties of $^{13^2,17^3}$ -cyclopheophorbides and their complexes

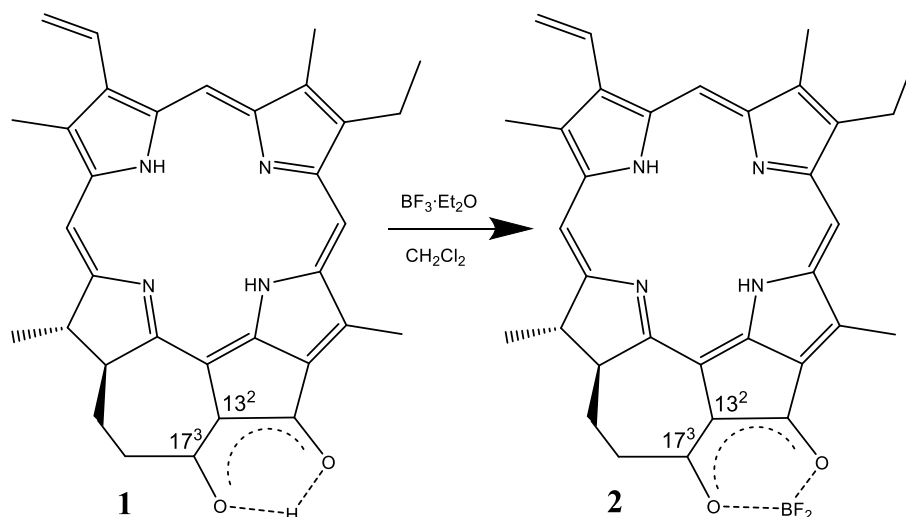
(College of Life Sciences, Ritsumeikan University) Hitoshi Tamiaki, ○Haruki Ishikawa, Ayaka Demise, Yoshinao Shinozaki, Yusuke Kinoshita

Natural chlorophylls (Chl) are cyclic tetrapyrroles coordinated by magnesium (Mg^{2+}) or zinc (Zn^{2+}) at the central position. A number of similar complexes coordinated with the other metal ions have been already reported. By contrast, limited Chl complexes coordinated of at the peripheral positions are available. In this study, we report the synthesis and characterization of a BF_2 complex of the peripheral diketone group in $^{13^2,17^3}$ -cyclopheophorbide-*a* enol.

Keywords: Chlorophyll; Cyclopheophorbide; Fluorescence emission; Metal complex; Ultraviolet-visible absorption

天然のクロロフィル(Chl)は、環状テトラピロールの環内にマグネシウム(Mg^{2+})や亜鉛(Zn^{2+})イオンを配位させた錯体である。またこれまでに、Chl 環内に他の金属イオンを配位させた様々な金属錯体が多数報告されている[1]。それに比べて、Chl 環外に金属イオンを配位させた例は、ほとんど報告されていない[2]。そこで今回、 $^{13^2,17^3}$ -シクロフェオフォルバイド-*a* エノール **1** (Scheme 1 左)の環外で強く共役したジケトナート基に、 BF_2 イオンを配位させた錯体 **2** (Scheme 1 右)を合成し、その物性について検討したので報告する。

既報に従って、Chl-*a* を化学修飾することで化合物 **1** を合成した[3]。アルゴン気流下でジクロロメタン中の **1** に、三フッ化ホウ素エーテル錯塩を加え室温下で反応させて、環外に BF_2^+ を配位させた $^{13^2,17^3}$ -シクロフェオフォルバイド-*a* 錯体 **2** を得た。単離精製した **2** は、 1H NMR、MS、および X 線結晶構造解析によって同定した。ジクロロメタン中での **2** の紫外可視吸収スペクトルは、**1** に比べて、ブロード化した吸収スペクトルを示した。



Scheme 1. Synthesis of BF_2 complex **2** of $^{13^2,17^3}$ -cyclopheophorbide-*a* enol **1**.

[1] Y. Kawamoto, Y. Kinoshita, H. Tamiaki, *Tetrahedron*, **76**, 130948 (2020).

[2] Y. Kinoshita, Y. Kitagawa, H. Tamiaki, *Chem. Eur. J.*, **22**, 9996-10000 (2016).

[3] Y. Kinoshita, M. Kayama, Y. Kashiwayama, H. Tamiaki, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **28**, 1090-1092 (2018).