１３^{2},１７^{3}-シクロフェオフォルバイドエノール類縁体の合成とその物性

（立命館大院生命科学）○木下 雄介・出店 純香・石川　陽紀・民秋　均

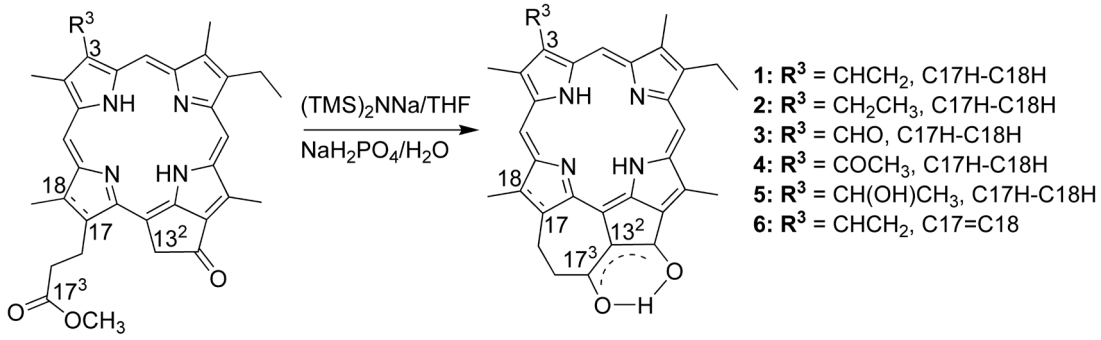
Synthesis of 13^{2},17^{3}-cyclopheophorbides enol and their optical properties (*Graduate School of Life Sciences, Ritsumeikan University*) ○Yusuke Kinoshita, Ayaka Demise, Haruki Ishikawa, Hitoshi Tamiaki

Chlorophyll is a kind of porphyrinoids and plays an important role in the initial process of photosynthesis. In the metabolism of chlorophyll-*a*, 13^{2},17^{3}-cyclopheophorbide-*a* enol was observed in an aquatic environment, which was produced by intramolecular cyclization at the 13^{2}- and 17^{3}-positions in the peripheral substituents of the chlorin ring. In this study, we report synthesis of 13^{2},17^{3}-cyclopheophorbides with various substituents at the 3-position and their 17,18-dehydrogenated porphyrin analog using organic synthetic procedures, and their optical properties in a solution.

Keywords: Chlorophyll; Cyclization; Non-fluorescence

クロロフィルは、光合成初期過程において重要な役割を果てしているポルフィリン類の一種である。クロロフィル-*a* の代謝過程において、クロリン環が分子内環化された 13^{2},17^{3}-シクロフェオフォルバイド-*a* エノール **1** (Scheme 1 右)が見い出されている[1]。本研究では、有機合成化学的手法を用いて、3 位に様々な置換基を有する 13^{2},17^{3}-シクロフェオフォルバイド類やそのポルフィリン類縁体を合成し、それらの光学物性を検討したので報告する。

Spirulina から抽出したクロロフィル-*a* を原料として、既に報告されている有機化学的手法を用いて、3 位にエチル、ホルミル、アセチル、1-ヒドロキシエチル基を有するクロロフィル誘導体類を合成した(Scheme 1 左)。また、3 位にビニル基を有し、クロリン環の 17, 18 位が酸化されたポルフィリン誘導体も合成した（Scheme 1 左)。これらの(プロト)クロロフィル誘導体に、塩基として$(TMS)_2Na$ を加え室温下で撹拌し、13^{2},17^{3} 位間で分子内環化反応させて[1]、13^{2},17^{3}-シクロフェオフォルバイド類 **2**–**6** を新たに合成した(Scheme 1 右)。合成した **2**–**6** の物性も併せて報告する。



Scheme 1. Synthesis of 13^{2},17^{3}-cyclopheophorbides **1**–**6**.

1) Y. Kinoshita, *et al.*, *Bioorg. Med. Chem. Lett.,* **2018**, *28*, 1090–1092.

© The Chemical Society of Japan