

20 位にアリール基を有するクロロフィル誘導体の合成と回転異性

(立命館大生命科学) 民秋 均・○林 菜優

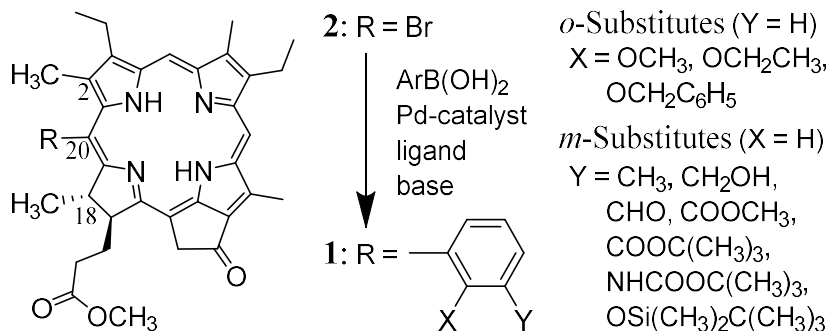
Synthesis and atropisomerism of chlorophyll derivatives bearing a C20-aryl substituent
(College of Life Sciences, Ritsumeikan University) Hitoshi Tamiaki, ○Mahiro Hayashi

Naturally occurring chlorophylls (Chls) play important roles in photosynthesis. Chl derivatives with various peripheral substituents including *p*-substituted aryl groups at the 20-position have been prepared already. Herein, we report the synthesis of Chl derivatives possessing 20-(*o*/*m*-substituted aryl) groups and their rotational isomerism around the C20–C20¹ bond.

Keywords: Porphyrinoid; Rotational isomerization; Substitution effect; Suzuki–Miyaura cross-coupling

天然色素であるクロロフィル(Chl)は、光合成において重要な役割を担っている。これまで Chl 誘導体の 20 位にパラ置換アリール基を含む様々な置換基を導入した化合物に関する物性は調べられてきたが、メタやオルト置換アリール基の導入例はほとんど無い。今回より込み合った置換アリール基を 20 位に有する Chl 誘導体を合成し、その物性を検討したので報告する。

スピルリナから抽出した Chl-*a* よりメチル 20-ブロモメソピロフェオフォルバイド-*a* (**2**)を調製した。臭化物 **2** に対して鈴木-宮浦カップリング反応で²⁾、20 位に様々なアリール基を有する Chl 誘導体 **1** を合成した(スキーム 1)。オルト置換アリール体 (Y=H)では 2 つの異性体が見られ、HPLC での単離や ¹H NMR による同定が可能であった。これらの異性体は 2/18-メチル基と 20-アリール基との立体障害のため生じた C20–C20¹でのアトロプ異性体であった。一方メタ置換アリール体 (X=H)では、同様の



2 つのアトロプ異性体が ¹H NMR で見られたものの、HPLC での単離はできなかった。

Scheme 1. Synthesis of methyl 20-(*o*/*m*-substituted aryl)mesoporphorbides-*a* **1** by Suzuki–Miyaura cross-coupling reactions of 20-bromide (**2**) with arylboronic acids.

- 1) H. Tamiaki, N. Ariki, H. Sugiyama, Y. Taira, Y. Kinoshita, T. Miyatake, *Tetrahedron* **2013**, 69, 8412.
- 2) Y. Hashimoto, H. Suzuki, T. Kondo, R. Abe, H. Tamiaki, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2022**, 426, 113750; R. A. Altman, S. L. Buchwald, *Nat. Protoc.* **2007**, 2, 3115.