クロロフィル誘導体のニッケル錯体における脱ビニル化反応

（立命館大生命科学）民秋 均 ○久安巧巳・土井麻里江・木下雄介

Removal of a vinyl group in nickel complexes of chlorophyll derivatives

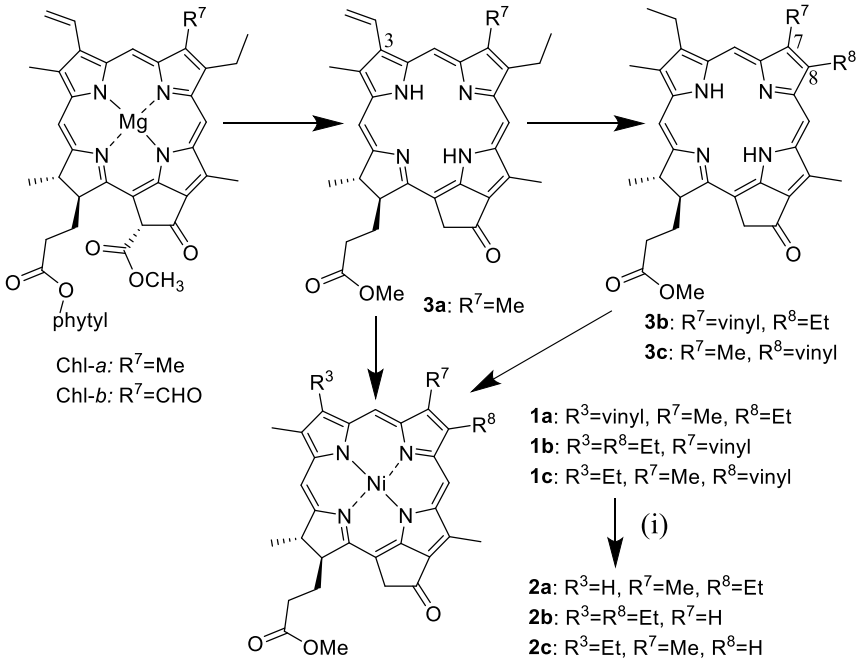
(*College of Life Sciences, Ritsumeikan University*) Hitoshi Tamiaki, ○Takumi Hisayasu, Marie Doi, Yusuke Kinoshita

It is known that some of the chlorophyll pigment molecules contained in photosynthetic organisms are degraded and their stable derivatives are found in sediments. We have already reported the removal of a vinyl group at the 3-position of a chlorophyll-*a* derivative by the action of an acid. In this study, we report the successful synthesis of compounds in which a vinyl group is situated at several peripheral positions of nickel chlorophyll derivatives, and removal of the vinyl group under acidic conditions.

Keywords: Chlorophyll; Elimination; Fossil porphyrin; Nickel complex; Vinyl group

光合成生物に含まれているクロロフィル(Chl)色素分子の一部は、分子骨格の環状テトラピロール骨格を保持したまま堆積物に残留し、化石ポルフィリンとも呼ばれる安定な分子に変化する。我々はこれまで、中心金属としてNiを配位させることでChl-*a*誘導体**1a**(下図参照)の3位のビニル基の脱離反応を報告してきた[1]。本研究では、中心金属としてNiを配位させたChl誘導体の様々な位置にビニル基を導入し、それらの脱ビニル化反応を検討したので報告する。

天然産のChl-*a*/*b*を改変して、3,7,8位にビニル基を有するメチルピロフェオフォルバイト**3a**–**c**を合成し、Niを配位させて化合物 **1a**–**c**を合成した(下図)。ビニルクロリンのNi錯体**1a**–**c**をベンゼンとトルエン混合溶媒中、*p*-トルエンスルホン酸一水和物の存在下で加熱還流すると[左図のstep (i)]、ビニル基が脱離した化合物**2a**–**c**が得られた。**1a**–**c**のフリーベース体**3a**–**c**では脱ビニル化反応が進行せず、この脱離反応にはNiを配位させることが必須であることが分かった。



[1] M. Doi, H. Tamiaki, *Chem. Lett.*, **49**, 287-289 (2020).

© The Chemical Society of Japan