クロロフィル類の 13^2 位でのマイケル付加反応体の合成と物性

（立命館大生命科学）民秋 均・○吉村 康大・小笠原 伸

Synthesis and physical properties of Michael addition products of chlorophylls at the 13^2-position

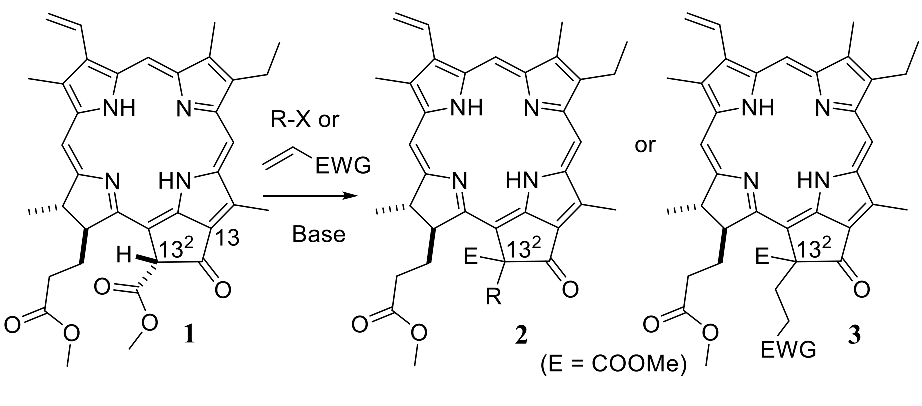
(*College of Life Sciences, Ritsumeikan University*) Hitoshi Tamiaki, ○Koudai Yoshimura, Shin Ogasawara

Michael addition reactions at the 13^2-position of methyl pheophorbide-*a*, one of the chlorophyll(Chl)-*a* derivatives, were examined. While some of the retro-Michael reactions were preferable, the other Michael reactions gave desired products as the 13^2-epimeric mixtures. The physical properties of the obtained adducts were investigated by using visible absorption and fluorescence emission spectroscopy.

Keywords: Adduct; Chlorophyll; Deprotonation; Epimerization; Michael addition

クロロフィル(Chl)は光合成系で機能する重要な色素であるが、多くの 13^2 位炭素はβ-ケトエステルの α 位であるので、脱プロトン化を受けやすく(13-COC**H**COOMe → 13-COC⁻COOMe)、化学反応性に富んでいる。そこでこの高い反応性を利用して、Chl-*a* 誘導体の一つであるメチルフェオフォルバイド-*a*(**1**, スキーム 1 左)を出発原料として、マイケル付加反応によりその 13^2 位に新たな置換基の導入を試みたので報告する。

市販のスピルリナ粉末から抽出した Chl-*a* を化学修飾して得た化合物 **1** は、Chl-*a* と同様に β-ケトエステル構造を有しており、13^2 位炭素はその α 位にあたることから酸性度が非常に高く、塩基性条件下で容易に脱プロトン化される。既にこのアニオン種とアルキルハライド類(R–X)との求核二分子置換反応によって、13^2 位に様々な置換基を導入することに成功してきたが(**2**, スキーム 1 中)[1)]、今回はマイケル付加反応について検討を行った。塩基性条件下で化合物 **1** に対して種々のマイケル受容体(CH_2=CH–EWG)を作用させたところ、逆マイケル付加が起こりやすかったが、アクリロニトリル(EWG = CN)を含む幾つかのマイケル受容体は、目的化合物を 13^2 位の立体異性体混合物(**3**, スキーム 1 右)として与えた。合成されたマイケル付加体 **3** の光学的性質をはじめとする物性について検討したので報告する。



Scheme 1. Nucleophilic substitution and Michael addition of methyl pheophorbide-*a* (**1**) with R–X and CH_2=CH–EWG to give 13^2-substitutes **2** and **3**, respectively.

1) S. Ogasawara, H. Tamiaki, *Tetrahedron Assym.* **2015**, *26*, 46–52; S. Ogasawara, Y. Egami, M. Hirose, H. Tamiaki, *Bioorg. Chem.* **2020**, *94*, 103383; K. Oyagi, S. Ogasawara, H. Tamiaki, *Org. Biomol. Chem.* **2022**, 20, 6339–6350.

© The Chemical Society of Japan