

## 3 位に 1-アルケニル基を有するクロロフィル誘導体の合成および物性

木村 雄貴

Yuki KIMURA

物質化学専攻修士課程 2年

### 1. はじめに

私は 2015 年 9 月 24 日から 26 日にかけて愛媛県、松山市の愛媛大学・松山大学で開かれた、第 26 回基礎有機化学討論会に参加し、「3 位に 1-アルケニル基を有するクロロフィル誘導体の合成および物性」というテーマでポスター発表を行った。

### 2. 研究背景

天然に存在するクロロフィル誘導体には様々な構造のものが存在しており、中にはオレフィン系の置換基を有しているものがある。しかし、天然に存在するクロロフィル誘導体の 3 位と呼ばれる部分は全て、ビニル基に限定されている。本研究についてはビニル基以外のオレフィン系の置換基を有するクロロフィル誘導体 (Fig. 1) を合成し、y 軸方向の吸収波長を測定することにより、ビニル基とそれ以外のオレフィン系の置換基ではクロロフィルの光吸収にどのように影響を与えるのかを比較、検討をし

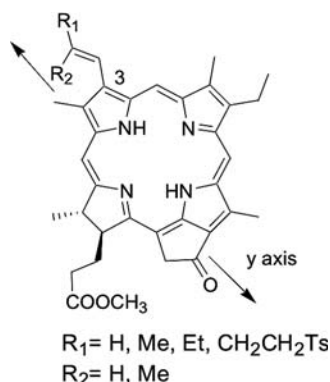


Fig. 1 3 位に様々なオレフィン系の置換基を有するクロロフィル誘導体

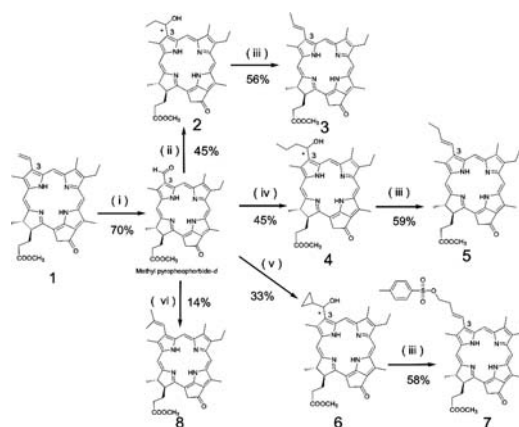
た。

### 3. 発表内容

本研究では天然に存在しない 3 位にオレフィン系の置換基を有するクロロフィル誘導体の合成を目的とし、それらを 31 に水酸基を有するクロロフィル誘導体を酸触媒脱水反応による合成と 3 位にホルミル基を有する methyl pyropheophorbide-d とリンイリドを用いた Wittig 反応によって、それぞれ以下のような収率で合成した (Scheme. 1)。

また、得られた 3 位にオレフィン系の置換基を有する化合物 1, 3, 5, 7, 8 の紫外可視吸収スペクトルをジクロロメタン中で測定し、天然に存在する 3 位がビニル基の化合物 1 の Qy 吸収帯との比較を行ったところ、化合物 3, 5, 7 の Qy 吸収帯は 666 nm と化合物 1 と同じであったのに対し、化合物 8 の Qy 吸収帯は 662 nm と短波長シフトしていることが分かった (Fig. 2)。

化合物 8 の紫外可視吸収スペクトルが他のものと比べ、短波長シフトした理由としては、化合物 8 が有しているかさ高い置換基により、3-アルケニル基



Scheme. 1. 3 位に様々なオレフィン系の置換基を有するクロロフィル誘導体の合成: (i) OsO<sub>4</sub>, NaIO<sub>4</sub>/THF, HOAc, H<sub>2</sub>O; (ii) ethylmagnesium bromide/THF; (iii) PTSA/toluene, reflux; (iv) propyl magnesium bromide/THF; (v) cyclopropylmagnesium bromide/THF; (vi) Isopropyltriphenylphosphonium iodide, potassium *tert*-butoxide/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

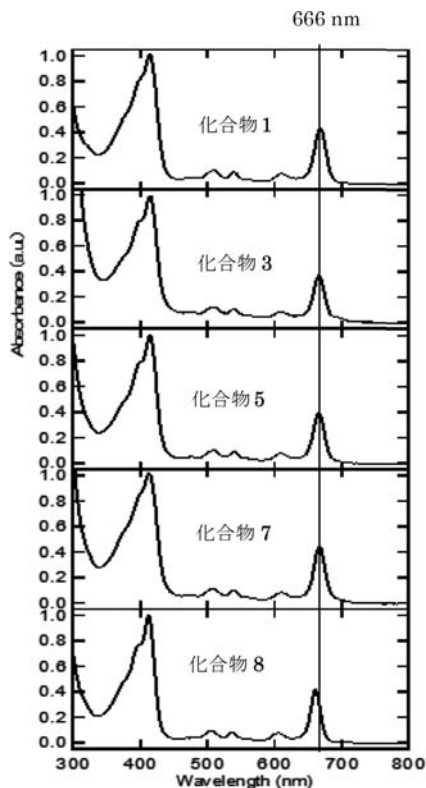


Fig. 2 a. 3 位に様々なオレフィン系の置換基を有するクロロフィル誘導体 1, 3, 5, 7, 8 の  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  中での紫外可視吸収スペクトル

の  $\pi$  系とクロリン  $\pi$  系表面とが大きくねじれたためと考えられる。

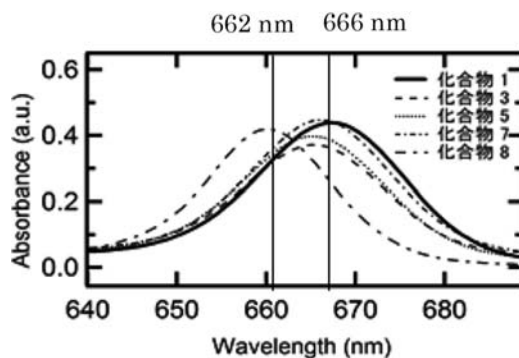


Fig. 2 b. 3 位に様々なオレフィン系の置換基を有するクロロフィル誘導体 1, 3, 5, 7, 8 の  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  中での  $\text{Q}_y$  帯付近の可視吸収スペクトル

#### 4. 学会発表を終えて

今回の学会が修士課程で私が最後に参加させていただく学会でありました。学会では多くの方と議論を行うことができ、今後の研究についての違った目線からの多くのアドバイスを頂くことができました。最後の学会にふさわしい、非常に有意義な時間を送らせていただくことができました。大学院修了までに頂戴した意見を基に、より一層、研究に取り組んでいきたいと考えております。

また、今回の発表を行うにあたって、ご指導をいただいた宮武智弘教授をはじめ研究室の皆様、共同研究者も立命館大学の民秋均教授をはじめ生物有機化学研究室の皆様には大変お世話になりました。この場を借りてお礼申し上げます。