

Pacifichem 2015 に参加して

辻 和 希

Kazuki TSUJI

物質化学専攻修士課程 2015 年度終了

1. はじめに

2015 年 12 月 14 日 (月) から 2015 年 12 月 22 日 (火) にかけて、アメリカ合衆国ハワイ州オアフ島ホノルルで開催された「Pacifichem 2015」に参加し、「Synthesis of Chlorophyll Derivatives Possessing Alkenyl Groups at the Peripheral Positions and Their Photophysical Properties」のテーマでポスター発表を行った。

2. 研究内容

2.1 研究概要

クロロフィルは、天然に存在する π 共役系色素分子として広く知られており、テトラピロール骨格に官能基を有するものが多数報告されている。特に、ビニル基やホルミル基を有するクロロフィル (Chl)-*a* および *-d* が天然に多く存在するが、それらの置換基の効果によって紫外可視吸収などクロロフィルの物性は変化する (Fig. 1)。本研究では、様々な位置にホルミル基を有するクロロフィル誘導体を合成し、それに続く Tebbe 試薬によるメチレン化により新たなクロロフィル誘導体を合成し、その光物性について検討した。

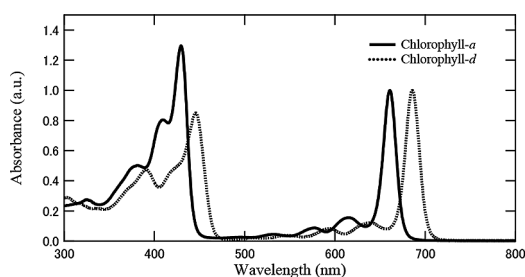
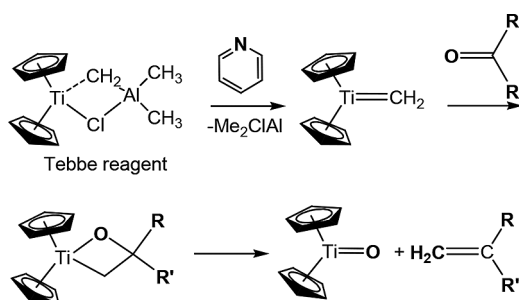


Fig. 1 Et_2O 中での Chl-*a/d* の紫外可視吸収スペクトル

2.2 実験操作

今回、カルボニル基をメチレン基へと変換するのに有用な Tebbe 試薬を用いて種々のホルミル基を有するクロロフィル誘導体のビニル化を行った。その反応の機構は、以下に示す通りである (Scheme 1)。



Scheme 1 Tebbe 試薬によるビニル化

Tebbe 試薬は、ピリジンのようなルイス塩基を加えることで活性種となり、チタンと酸素との強い親和性が反応の駆動力となる Wittig 型の反応である。

スピルリナおよびほうれん草から Chlorophyll-*a/b* を抽出・単離し、既報に従い Methyl pyropheophorbide-*a/b* を得た。これらを出発原料とし化合物 1-5 *a* を合成した。得られた 1-5 *a* を無水 THF に溶かし、この溶液を -20°C まで冷却、遮光、アルゴン雰囲気下にした。その後、触媒量のピリジン、0.5 M Tebbe 試薬のトルエン溶液 (10 eq) を加え、10 分間攪拌した。低温のままの反応溶液に常温の飽和 NaHCO_3 水溶液を加え反応を停止した。反応溶液を分液ロートに移し、ジクロロメタンを加え、蒸留水で 3 回洗浄し、無水硫酸ナトリウムで脱水した。溶媒を減圧留去し、残渣をシリカゲルカラムで精製した。その後、少量のジクロロメタンに溶解させて、ヘキサンで再沈殿を行い対応する化合物 1-5 *b* を得た (Fig. 2)。

2.3 結果と考察

得られた化合物 1-5 *b* は、HRMS 及び ^1H NMR から同定し、合成が成功していることを確認した。またこの Tebbe 試薬によるメチレン化反応において

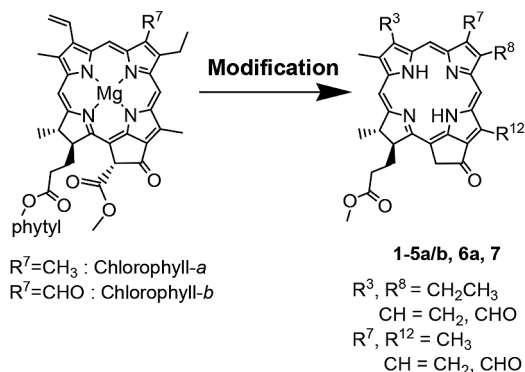


Fig. 2 クロロフィルのモデル化

は、ホルミル基と13'位のケト基の2つの反応点がある。まずこの反応が、ホルミル基とケト基のどちらに起こるかを検討した。用いるTebbe試薬を1当量に減らし、TLCで反応を追跡した。新たにスポットが生成した時点で反応を停止し、生成物を¹H NMRで分析した。その結果ホルミル基が優先的にビニル基へ変換されていることが確認され、ホルミル基は位置に関係なく13'位のケト基よりも反応性が高いことがわかった。この反応性の差は、主に次の2つの理由によると考えられる。まずは立体的な理由である。アルキル基を2つ持つケトンのカルボニル炭素は、ホルミルのカルボニル炭素よりも、立体的に混み合っている。そこへ求核付加反応が起こると、これらの置換基は、互いにさらに接近することになる。これは、反応中間体を経由するとき、カルボニル炭素がsp²混成からsp³混成へと変化し、炭素原子と酸素原子との結合角が120°から109.5°に減少するからである。このことから置換基の1つが小さな水素原子であるホルミルへの付加の方が、ケトンよりも立体的な障害が小さく有利である。そして、もう1つは電子的な理由である。基本的にアルキル基は水素よりも電子供与性の高い置換基であり、カルボニル部では、アルキル基が炭素上の部分正電荷を中和することにより、求核剤に対する反応性が減少してしまう。13'位のケトンにはこのようなアルキル基が2つあり、アルデヒドには1つだけ

表1 クロロフィル誘導体の光物性

Compound	Absorption maximum (nm)		Emission	
	Soret	Qy	Φ (%)	τ (ns)
1a (3-Vinyl)	414	667	26	6.3
2a (7-Vinyl)	418	655	19	6.3
3a (8-Vinyl)	417	657	21	5.1
4a (12-Vinyl)	402	670	25	5.4
5a (3,7-DiVinyl)	425	665	21	6.3
6a (3,8-DiVinyl)	422	667	22	6.2
7 (3-Ethyl)	410	656	23	5.7
1b (3-Formyl)	429	694	20	5.5
2b (7-Formyl)	434	646	12	5.1
3b (8-Formyl)	434	660	13	5.8
4b (12-Formyl)	406	681	17	4.0
5b (3-Vinyl, 7-Formyl)	439	656	14	5.1

※Φ 蛍光量子収率 (Soret 極大で励起) ; τ, 蛍光寿命 (403 nm で励起)

ある。したがって、求核剤に対する反応性は、ケトン<ホルミルの順となると考えられる。

今回合成したクロロフィル誘導体の吸収極大波長、蛍光量子収率、蛍光寿命は、表1に示すとおりで、特に蛍光量子収率、蛍光寿命の値は、ホルミル基を有するものよりビニル基を有するものの方が高い値となった。

3. おわりに

今回参加したPacifichemは、日米中韓豪など、太平洋を取り囲む各国の化学者が大挙してハワイに結集し、一週間に渡って発表と討議を繰り返す化学界の一大イベントである。国際会議での発表は今回で3回目となるが、5年に一度しか開催されないPacifichemという最高の舞台上で成果を発表する機会を得たことを嬉しく思う。様々な考え方をもつ研究者たちとの議論や頂いた意見をもとにこれからの研究に挑んでいきたい。また、他分野の研究発表も積極的に聞くことで更なる知見を得られ、良い刺激になった。この経験は今後の研究者としての人生に必ず活かしていきたい。最後になりましたが今回の学会参加に際し、ご助言とご指導頂いた、宮武智弘教授、立命館大学民秋均教授および研究室の方々に深く御礼申し上げます。