

題名

ジオキソ置換クロロフィル類の合成と反応性と物性

全体要旨

光合成初期過程は、光捕集とそのエネルギーの移動、光エネルギーを電気エネルギーへ変換する過程である。クロロフィル(Chl)色素分子はこの過程で重要な役割を担っている。クロリン環周辺に様々な置換基を有しており、特に環に直結した置換基は、大環状 π 共役系に影響を与える。Chl 分子は、長波長と短波長領域にそれぞれ Q 帯と Soret 帯と呼ばれる特徴的な吸収帯を有している。最長波長吸収帯の Q_y 帯は、3 位の置換基によって大きくシフトする。3 位の置換基の反応性は非常に高く、有機化学的手法を用いて、天然から抽出・単離された Chl 分子の 3 位に様々な置換基が導入され、その合成や物性が報告されている。

1,3-ジオキソプロパン類縁体は、 β -ジケトン化合物とも呼ばれ、非常に反応性が高く、ケト-エノール互変異性を持つ。アミン類と反応しイミンとヘミアミナルを形成する。また錯体分野では、遷移金属の配位子として用いられている。3 位に β -ジケトナート基を有する Chl 誘導体類の合成と反応性と物性について研究を行った。

クライゼン縮合反応を用いて 3 位にトリフルオロ β -ジケトナート基を有する Chl 誘導体類を合成した。導入されたトリフルオロ β -ジケトナート基は、¹H-NMR スペクトルと X 線結晶構造解析からそれぞれ溶液状態と単結晶固体状態とともにエノール体であることが判った。ジクロロメタン中の紫外可視吸収スペクトルにおける Q_y 吸収帯は、クロリン環に直結した β -ジケトナート基の電子求引性によって 700 nm 付近に位置した。

ジクロロメタン中で 3 位にトリフルオロ β -ジケトナート基を有するクロロフィル誘導体にブチルアミンを添加すると、トリフルオロ β -ジケトナート基の末端のトリフルオロアセチル基がブチルアミンと位置選択的に反応し、もう一方のケトン基は添加ブチルアミン濃度の増大とともにエノール体へと変換された。

ジケトナート基をルテニウムビスピリジン錯体に金属配位させ、クロリン環外に遷移金属を有する化合物類を合成した。さらにクロリン環内に亜鉛を有する二核錯体も合成した。ルテニウム錯体部によってジケトナート基はクロリン環平面に対しわずかにねじれた。電気化学測定の結果、ルテニウム-クロロフィル連結体の酸化還元電位は、ルテニウム部とクロロフィル部のそれぞれの近接した置換基によって影響を受けるが、遠位のものには影響されなかった。

章構成

第一章

はじめに

第二章

3 位に β -ジケトナート基を有するクロロフィル誘導体の合成と物性

第三章

トリフルオロメチル β -ジケトナート基へのアミンの選択的付加

第四章

β -ジケトナート部位にビスピリジンルテニウムが直接配位したクロフィル誘導体類の合成、構造および光・電気化学物性

第五章

本研究の結論

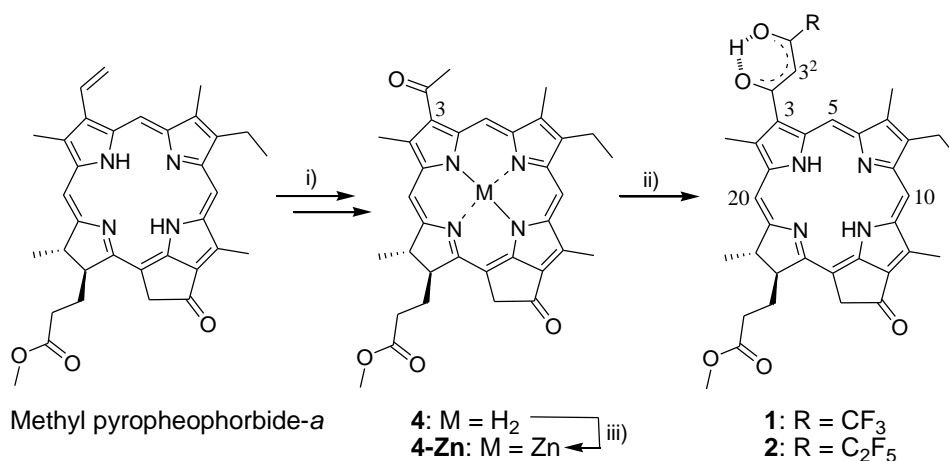
各章要約

第一章要約

本研究では、まずクロフィル誘導体の3位へのジケトナート基の合成と構造決定、さらにジケトナート基がクロリン環へ及ぼす影響について分光学的な手法を用いて検討した。このジケトナート基とアミンとの反応性について検討した。ジケトナート基の配位能を検討するために、もっとも合成が簡便なルテニウムピリジン錯体の導入、単離・精製を行った。得られたクロフィル-ルテニウム錯体の構造解析を行い、分光学的な物性と電気化学的な物性について検討した。

第二章要約

3位にフルオロ化された β -ジケトナート基を有する(バクテリオ)クロフィル誘導体類を合成した(Scheme 1)。クライゼン縮合反応は、バクテリオクロリンおよびクロリン環上のアセチル基に用いることができたが、パーフルオロアルキルカルボン酸のエステル体に限られた。生成物は、溶液および固体中でエノール体を形成した。ジクロロメタン中のジケトナートクロフィル誘導体のQ帯は、アセチル基に比べ長波長シフトした。



Scheme 1. クロフィル誘導体 **1** および **2** の合成: i) HBr/AcOH, H₂O, CH₂N₂/Et₂O, Pr₄NRuO₄-Me(O)N(CH₂CH₂)₂O/CH₂Cl₂; ii) RCOOC₂H₅-NaOCH₃/CH₃OH-CHCl₃; iii) Zn(OAc)₂·2H₂O/CH₃OH-CH₂Cl₂.

第三章要約

クロロフィル誘導体 **1** に $n\text{-BuNH}_2$ を添加したとき、まず、 COCF_3 にアミンが付加し(ケト体へ)、さらに塩基性条件下では、エノール体が安定化する(Figure 1)。これはおそらく 3^1-OH と 3^3-OH/NHBu との水素結合によるためと考えられる。

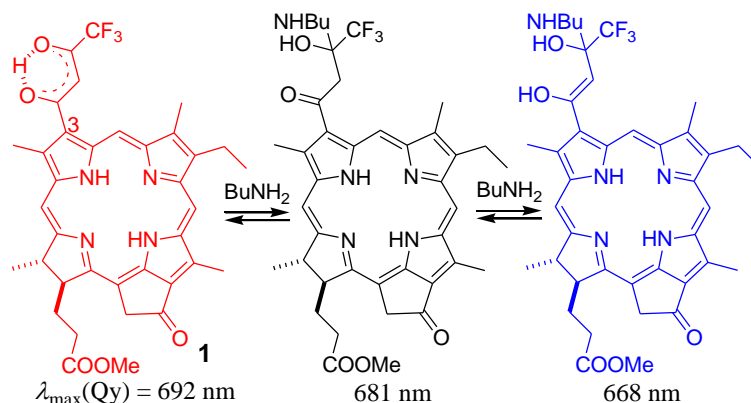
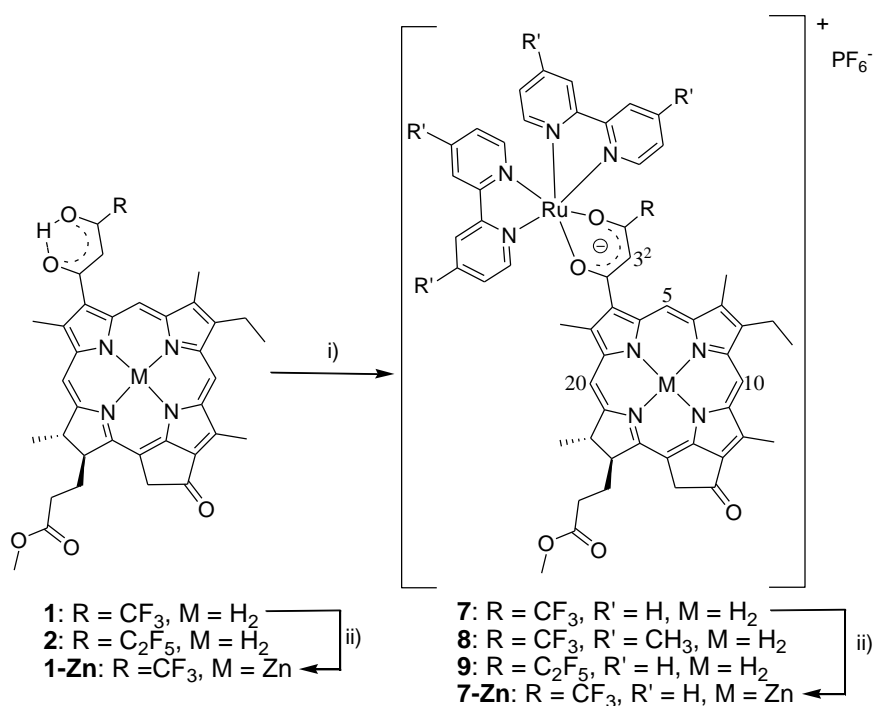


Figure 1. 化合物 **1** とアミン付加体の構造.

第四章要約

クロロフィル誘導体 **1** および **2** の 3 位のジケトナート基にルテニウムビピリジン(bpy)錯体を導入することが可能であり、クロリン-Ru 連結型錯体 **7** と **9** をそれぞれ単離・精製できた (Scheme 2)。 **7** の bpy にジメチル基を導入した **8** や、 **7** のクロリン環内に亜鉛を導入した **7-Zn** も安定な錯体として入手できた。これらの連結体はいずれもクロロフィル部と Ru 錯体部に由来するそれぞれの可視吸収帯を有し、両部位の大きな相互作用は溶液中では見られなかった。クロロフィル部に由来する蛍光発光はルテニウムの配位によって大きく消光された (近接重原子効果のため)。ルテニウム-クロロフィル連結体の酸化還元電位は、ルテニウム部とクロロフィル部のそれぞれの近接した置換基によって影響を受けるが、遠位のものには影響されなかった。例えば、Ru(II)/(III)の酸化は、(bpy)₂型ではクロリン環上の酸化とほぼ同時におこるが、bpy へのジメチル基の導入によってクロリン環よりもおこりやすくなり、クロリンの亜鉛化によってクロリン環の酸化よりも起こりにくくなった。



Scheme 2. クロロフィル誘導体のルテニウム錯体 **7-9** および **1/7-Zn** の合成; i) Ru(bpy)₂Cl₂ or Ru(dmb)₂Cl₂/C₂H₅OH-CH₂Cl₂, NH₄PF₆/CH₃OH; ii) Zn(OAc)₂·2H₂O/CH₃OH-CH₂Cl₂.

第五章要約

有機合成や錯体分野で頻繁に用いられているβ-ジケトナート基をクロリン環の3位に導入し、その合成限界や錯体化、アミン類との反応性、錯体化させた化合物の物性について明らかにすることができた。

主な引用文献・参考文献

- [1] Y. Kinoshita, M. Kunieda, Y. Mikata, H. Tamiaki, "Synthesis, crystal structure and electronic absorption of chlorophyll derivatives possessing a β-diketonate moiety at the C3 position," *Tetrahedron Letters*, **54**, 1243–1246 (2013).
- [2] Y. Kinoshita, Y. Yamamoto, H. Tamiaki, "Synthesis, structure, and optical and redox properties of chlorophyll derivatives directly coordinating ruthenium bispyridine at the peripheral β-diketonate moiety," *Inorganic Chemistry*, **52**, 9275–9283 (2013).
- [3] Y. Kinoshita, H. Tamiaki, "Regioselective addition of amines to the trifluoromethyl-β-diketonate moiety of a chlorophyll derivative," *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, **18**, 471–474 (2014).