

日本化学会第 98 春季年会 に参加して

鋒 山 稜 太

Ryota HOKOYAMA

物質化学専攻修士課程 2 年

1. はじめに

2018 年 3 月 20 日から 23 日まで日本大学船橋キャンパスにおいて開催された日本化学会第 97 春季年会に参加し、「両親媒性および脂溶性亜鉛クロロフィル誘導体の共集合体のナノ構造」という題目で口頭発表を行った。

2. 発表内容

2.1 研究背景

光合成生物は光合成を行うために光吸収機能を持つ集光アンテナと呼ばれる器官を有している。中でも緑色細菌には 3' 位にヒドロキシ基を有するバクテリオクロロフィル (BChl)-*c* 分子が多数自己会合し多量体 (図 1) を形成したクロロゾームと呼ばれる棒状の集光アンテナが存在しており、光捕集に重要な役割を果たしている。その BChl-*c* 分子のモデル分子である 3' 位にヒドロキシ基を有し、17 位の側鎖に PEG 鎖をもつ両親媒性の亜鉛クロリンを水中に分散すると二量体しか与えないが、3' 位がメトキシ基の両親媒性の亜鉛クロリンは水中において多量体を形成することが報告されてきた。そこで、これらの分子集合体の形状を透過型電子顕微鏡 (TEM) による観察を行ったが、BChl-*c* 分子のような秩序だった棒状の分子集合体の構造は観察できず、分子集合体の構造を制御するには至っていなかった。

そこで、分子集合体の構造を制御することはソフトマテリアルの分野への応用が期待できることから、亜鉛クロリンの分子集合体の構造を制御するために脂溶性のモデル分子として 17 位の側鎖にメチルエステルまたはドデシルエステルを有する亜鉛ク

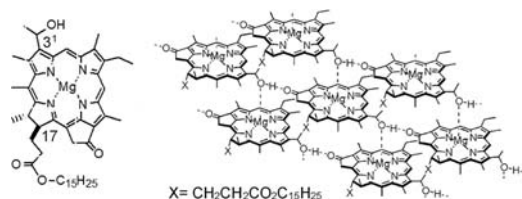


図 1 バクテリオクロロフィル-*c* 分子の構造 (左) およびその自己会合体の構造 (右)

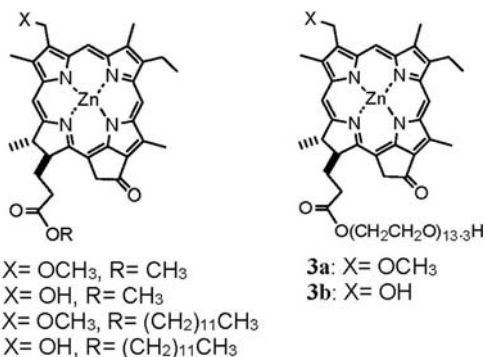


図 2 亜鉛クロロフィル誘導体の構造

ロリン **1** および **2** ならびに両親媒性の亜鉛クロリン **3** (図 2) を合成し、**1** または **2** および **3** の混合物からなるマイクロエマルジョン様のクロロフィル共集合体を形成させることで BChl-*c* 分子集合体のような秩序だった構造を構築し、かつ混和条件を変えることで比較的簡易に亜鉛クロリンの分子集合体の構造制御を試みた。

2.2 実験方法

まず、クロロフィル *a* を原料とし、3' 位にメトキシ基 (**a**) およびヒドロキシ基 (**b**) をもつメチルエステル体 (**1**) ならびにドデシルエステル体 (**2**)、PEG エステル体 (**3**) の亜鉛クロリンをそれぞれ合成した。つぎに、メチルエステル体の **1** ならびにドデシルエステル体 **2** と PEG エステル体の **3** それぞれのモル比を変えてメタノール中において混和し溶媒を留去した後、これらに水を加えボルテックスミキサーで攪拌することで均一な溶液を得た。そして、それぞれのサンプルの紫外可視吸収スペクトルを測定した。つぎに、脂溶性および両親媒性の

亜鉛クロリン共会合体水溶液をコロジオン膜上に滴下し1 wt%の四酸化オスミウム水溶液によって染色した後、蒸留水で洗浄を行った。そして、3日間デシケーターにおいて乾燥させてからTEMによる観察を行い亜鉛クロフィル誘導体の分子集合体の構造を調べた。

2.3 結果と考察

まず、3'位メトキシ体のメチルエステル体の**1a**およびPEGエステル体の**3a**をそれぞれのモル比を変えて調製したそれぞれの水溶液の紫外可視吸収スペクトルを測定したところ、両親媒性の亜鉛クロリンの割合の上昇に伴い、会合体由来の吸収である727 nmの吸収帯が増大した(図3. 左)。また、両親媒性の亜鉛クロリンの割合に対して727 nmの吸収帯をプロットすると(図3. 右)、両親媒性のものと脂溶性のものとのモル比が8/2のときに一定量の共会合体を与えるということが示唆され、共会合体の調製に成功した。

つぎに、TEMの観察結果より3'位メトキシ体(**a**)のメチルエステル型**1**およびPEGエステル型のもの**3**の20 μ Mの混合水溶液では径が約20~50 nmの球形の形状が観察でき、試料の色素濃度を10 mMまで高くすると幅が約50 nmの繊維状の形状に変化することがわかった。また、混和する脂溶性の亜鉛クロリンの17位の側鎖をドデシルエステル基へと変えると超分子構造はチューブ状の構造になったことが示唆された。さらに、3'位ヒドロキシ体(**b**)のメチルエステル体**1**およびPEGエステル体**3**の混合水溶液では幅が約10 nmの繊維状の分子集合体の形状が観察された。よって、脂溶性お

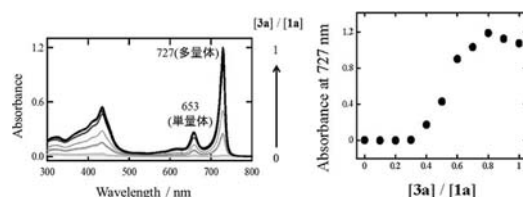


図3 両親媒性亜鉛クロリンの色素濃度の割合を変えた水溶液の紫外可視吸収スペクトル(左)、両親媒性亜鉛クロリンの割合と会合体由来の吸収の相関(右)

よび両親媒性の亜鉛クロフィル誘導体の色素濃度や混和する疎水性の亜鉛クロフィルの17位の側鎖または3'位の置換基を変えて脂溶性および両親媒性の亜鉛クロフィル誘導体の共会合を形成させることによってBChl-c分子集合体同様に秩序だった形状の構築に成功し、分子集合体の構造を制御することができた。

3. おわりに

今回、日本化学会第97春季年会において初めての口頭発表を行って、緊張感のある中でも無事に発表を終えることができたので貴重な体験になったと感じた。また、今学会においていただいたご指導やアドバイスを今後の研究に活かしていきたい。さらに、今後参加する学会において今回の学会よりも素晴らしい発表が行えるように日々精進していきたい。

4. 謝辞

最後に、研究を行うにあたりご指導いただいた宮武教授ならびに透過型電子顕微鏡のご指導をいただいた今井先生に厚く御礼申し上げます。