

## 3 位と 17 位に長鎖 アルキルエステルを有する クロロフィル誘導体の合成と物性

山 田 皓 貴

Koki YAMADA

物質化学専攻修士課程 1 年

### 1. 発表内容

#### 1.1 研究背景

クロロフィルは植物の葉の生体膜内に存在している緑色の色素であり、光合成生物が太陽光エネルギーを効率よく利用するための集光アンテナとして働いていることが知られている。クロロフィル類はピロールが 4 つ環状に連結し共役しているテトラピロールを基本骨格とし、多くのクロロフィル分子は生体内で規則的に配列され組織化されている。これによりクロロフィル類は色素間相互作用を発現し、特異的な光吸収特性を示している。また一般にアルキル鎖を有する環状  $\pi$  共役分子は分子間の  $\pi$ - $\pi$  相互作用を利用しながら安定な分子集積体を構築する。クロロフィル類と同様に  $\pi$  共役系をもった分子の一例として、オリゴチオフェンがあるが、アルキル鎖を付与したオリゴチオフェン分子は分子集合体を形成することや液晶性を有していることが知られている。

#### 1.2 目的

これまでの研究でアミド基を介してアルキル鎖を導入したクロロフィル誘導体は固体状態において加温と力学的刺激を与えることで超分子構造が変化し、その光吸収帯が変化することが明らかになっている。また、長鎖アルキル基を 2 箇所に付与することで、より低い温度で融解することが期待できる。ここでは 3 位および 17 位の 2 箇所に炭素数 18 の長鎖アルキルエステルをもつ **1** および、メチルエステルを有するクロロフィル誘導体 **2** を合成し (図 1)、その分子配列の変化に伴う光物性の変化について検

討した。

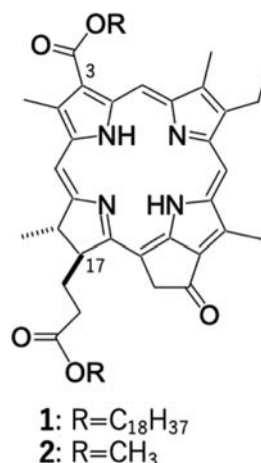


図 1 本研究で用いられたクロロフィル誘導体

#### 1.3 結果と考察

合成したクロロフィル誘導体 **1**, **2** の CHCl<sub>3</sub> 中の可視吸収スペクトルは 685nm に Qy 帯を示した。一方、クロロフィル誘導体 **1**, **2** の CHCl<sub>3</sub> 溶液をガラス板上にキャストして乾燥させたところ、その Qy 帯はクロロフィル誘導体 **2** では 728nm に、クロロフィル誘導体 **1** では 690nm に長波長シフトした。また CHCl<sub>3</sub> 中の **1**, **2** の CD スペクトルは負に小さいシグナルを示したのに対し、キャストフィルムにおける **1**, **2** は S 字のシグナルを与えた。このことから、このクロロフィル誘導体 **1**, **2** はキャストフィルム中で  $\pi$ - $\pi$  相互作用により分子集積体を形成していることがわかった。つぎにクロロフィル誘導体 **1**, **2** の熱分析を行った。クロロフィル誘導体 **2** は 300℃ を超えても融解せず、260~280℃ の間で熱分解した。一方、クロロフィル誘導体 **1** の DSC 測定を行うと、56℃ 付近で融解による吸熱ピークが観測された。これは 3 位と 17 位の 2 本の長いアルキル鎖によって立体障害が増加し、色素分子間の  $\pi$ - $\pi$  相互作用を減少させていることが理由であると考えられる。つぎに、粉末状態のクロロフィル誘導体 **1** をガラス板で挟み、加温により融解させ、冷却させることによりフィルムを作成した。DSC 測定にて

36℃ 付近に相転移とみられる吸熱ピークが観測されたため、相転移前の 24℃、相転移後かつ融解前の 45℃、融解後の 70℃ の 3 点の温度で可視吸収スペクトルと CD スペクトルを測定したところ、いずれも 702nm に Qy 帯を示し、CD スペクトルにも変化は見られなかった。このことからクロロフィル誘導体 **1** はこれらの温度域で分光学的特性の変化はないことがわかった。つぎに、このクロロフィル誘導体 **1** のフィルムに力を加えて可視吸収スペクトルと CD スペクトルを測定した。力の加え方はガラス板同士をまっすぐこすり合わせる、または、ねじりながらこすり合わせる、の 2 通りで行った。まっすぐこすり合わせたときは可視吸収スペクトル、CD スペクトルともに変化しなかったのに対し、ねじりながらこすり合わせたときには、この吸収帯の極大波長を変えないまま CD スペクトルの強度が約 10 倍に増大した。一方でクロロフィル誘導体 **2** のキャストフィルムではねじりながらこすり合わせてもこのような変化は見られなかった。このことより 3 位と 17 位の長鎖アルキルエステル部をもつ **1** においては分子集合体のフィルムをこすることにより分子配列を制御できることが明らかになった。

## 2. 学会発表にあたって

ポスター発表は 2023 年 3 月 22 日から 25 日にかけて東京理科大学野田キャンパスで開催された「日本化学会第 103 春季年会」にて行われ、ポスターボードに発表のデータを展示し、観覧に来られた方にポスター内容を説明するという流れであった。ありがたいことに数名の方が私のポスターに興味を持ってくださり、意見を交わし合い、非常に有意義な時間を過ごせたと感じていると共に様々なご意見をいただいたので以降の研究に役立てていきたいと考えている。他の参加者の発表がパワーポイントの構成から非常にしっかり準備されており内容も含め非常に興味深い内容のものばかりだった。

## 3. おわりに

研究成果の発表を通じて、実験や発表等の改善点など様々なことを学ぶことができた。今回の学会への参加はとても有意義であり、良い刺激になったので今後もこの経験を活かして研究活動に励んでいきたいと考えている。今後はアルキル鎖の長さを変えて同様の検討を行っていきたいと考えている。最後に今回の発表を行うにあたって、懇切丁寧なご指導を頂いた宮武智弘教授をはじめ、宮武研究室の皆様、この場を借りて厚く御礼申し上げます。