

超分子ポリマーを形成するクロフィル二量体

(千葉大工¹・千葉大グローバルプロミネント研究基幹²・立命館大生命科学³) ○高宮祥¹・矢貝 史樹²・民秋 均³

A Chlorophyll dyad that affords supramolecular polymers (¹Faculty of Engineering, Chiba University, ²Institute for Global Prominent Research, Chiba University, ³Graduate School of Life Sciences, Ritsumeikan University) ○Sho Takamiya¹, Shiki Yagai², Hitoshi Tamiaki³

We previously reported that a stilbene dyad self-assembles into helical nanofibers in methylcyclohexane (MCH). Based on the same molecular design, we herein newly synthesized a free-base chlorin dyad **1** from a native chlorophyll by synthetic modification, and investigated its self-assembly behavior. Upon cooling a hot MCH solution, the dyad **1** self-assembles into one-dimensionally elongated nanofibers. UV/vis absorption measurements revealed that these fibers were formed through J-type stacking of chlorin units. The fibers also exhibited strong CD activity, which indicates that chromophores form asymmetric supramolecular configuration. We will discuss the self-assembly mechanism of dyad **1**.

Keywords: Chlorophyll; Self-assembly; Nanofiber; Supramolecular polymer; Supramolecular chirality

当研究室では以前に、アミド基を介してキラル側鎖を有するキシリレン連結スチルベン二量体が、低極性溶媒中で螺旋状超分子ファイバーを形成することを報告した。¹⁾ 本研究では、同分子設計に基づき、天然クロフィルから誘導して得たクロリン化合物²⁾を元にクロフィル二量体 **1** を新規に合成し、その自己集合挙動を調査した (Figure 1a)。

分子 **1** をメチルシクロヘキサン (MCH) に加熱溶解させ 20 °C に冷却すると、一次元状に伸長したファイバーを形成することが原子間力顕微鏡 (AFM) 観察から明らかとなった (Figure 1b)。UV/vis 吸収スペクトル測定より、クロリン環部位が J 会合型のスタッキング様式で積層していることが示唆された (Figure 1c)。また、ファイバーは強度の強い CD シグナルを示し、クロリン環が不斉な立体配置をとっていることが示唆された (Figure 1d)。これらの結果から分子 **1** の自己集合メカニズムを考察する。

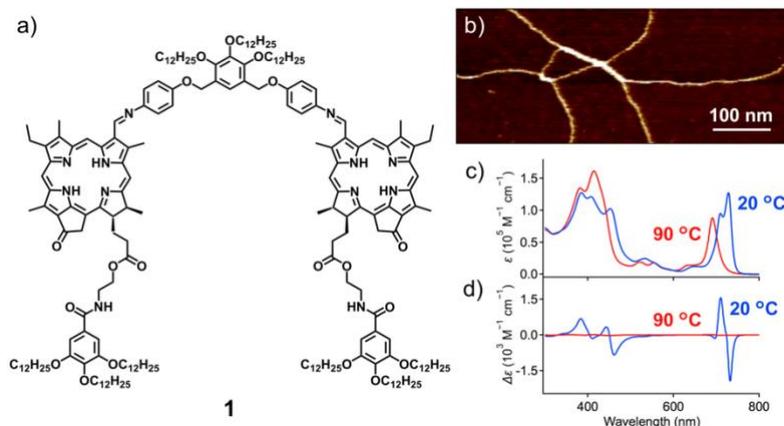


Figure 1. a) Molecular structure of **1**. b) AFM image of nanofibers of **1**. c,d) Temperature-dependent (c) UV/vis and (d) CD spectra of **1** in MCH.

1) a) M. Yamauchi, T. Ohba, T. Karatsu, S. Yagai, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 8936.; b) K. Tashiro, S. Yagai et al., *Chem. Rec.* **2022**, DOI:10.1002/tcr.202100252.

2) T. S. Balaban, H. Tamiaki, A. R. Holzwarth, *Top. Curr. Chem.* **2005**, *258*, 1.