

デンドロン修飾クロロフィル超分子ロゼットの自己集合

(千葉大学工学部¹・千葉大学大学院工学研究院²・立命館大学大学院生命科学研究科³・千葉大 IAAR⁴) ○工藤 稜央¹・花山 博紀²・民秋 均³・矢貝 史樹⁴

Self-assembly of dendron-incorporated chlorophyll supramolecular rosettes (¹*Faculty of Engineering, Chiba University*, ²*Graduate School of Engineering, Chiba University*, ³*Graduate School of Life Sciences, Ritsumeikan University*, ⁴*IAAR, Chiba University*) ○Ryo Kudo,¹ Hiroki Hanayama,² Hitoshi Tamiaki,³ Shiki Yagai⁴

Self-assembly of semi-synthetic chlorophylls has been extensively investigated for applications in artificial photosynthesis and photovoltaic devices.¹ We have been investigating the self-assembly of π -conjugated molecules functionalized with a barbituric acid as a hydrogen-bonding moiety.² In this study, we synthesized free base chlorins **1** and **2** bearing Percec-type alkyl dendrons³ and investigated their self-assembly in nonpolar solvent (Fig. 1a). Upon cooling a hot monomer solution of these molecules in methylcyclohexane, **1** afforded helically elongated nanofibers, while **2** afforded small particles due to steric hindrance of dendron moieties (Figs. 1b,c). We will discuss these different self-assembly behavior in detail. **Keywords** : chlorophyll; self-assembly; barbituric acid; supramolecular polymer; dendron

これまで、人工光合成等への応用を志向した合成クロロフィル誘導体の自己集合が研究されてきた。¹ 一方当研究室はこれまでに水素結合部位であるバルビツール酸で修飾された π 共役分子の自己集合について研究してきた。² 本研究ではバルビツール酸を有し、さらにその自己集合構造の制御を目的として世代が異なる Percec 型のアルキルデンドロン³を修飾したクロロフィル分子 **1** および **2** を合成し、それらの自己集合挙動を調査した (Fig. 1a)。メチルシクロヘキサンに溶解させた各分子の高温モノマー溶液を冷却すると、**1** に対しては螺旋ナノファイバーが、**2** に対してはかさ高いアルキルデンドロンの立体障害の影響により会合が抑制され小さな粒子のみが観察された (Figs. 1b,c)。これらの分子の自己集合挙動について詳細に議論する。

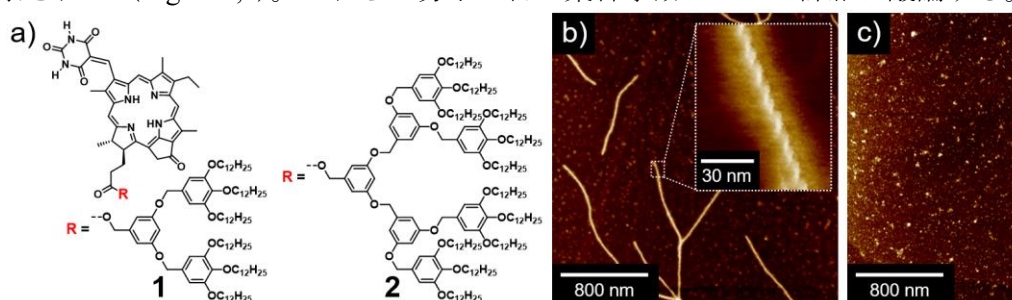


Figure 1. a) Molecular structures of **1** and **2**. b,c) AFM images of b) helical nanofibers of **1** and c) ill-defined agglomerates of **2**.

- 1) S. Matsubara, H. Tamiaki, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* **2020**, 45, 100385.
- 2) S. Yagai *et al.*, *Acc. Chem. Res.* **2019**, 52, 1325; *Acc. Mater. Res.* **2022**, 3, 259.
- 3) B. M. Rosen, V. Percec, *et al.*, *Chem. Rev.* **2009**, 109, 6275.