

研究速報

- 1 藤森榮二: クロロフィル誘導体に関する研究
 2 久保慶三郎: プレートガーダーの荷重分担について

- 3 仁木榮次他: オッシロ・ポーラログラフの研究

クロロフィル誘導体に関する研究

藤 森 榮 二

最近クロロフィルが広く利用されるようになったが、クロロフィルとその Na 塩または Cu(Fe)-クロロフィルリン-Na がほとんどで、その他の誘導体はあまり研究されていない。クロロフィル自身特異な光増感性とともに脱臭性・抗菌性を持つことが知られ、さらに活性な置換基をもつ誘導体の研究は意義ありと思われる。筆者は、還元剤ヒドラジン・ヒドラーとの共存でクロロフィル光増感反応を示すことを見出したが、この際新しい誘導体の形成を蛍光および吸収スペクトル変化より推定し、クロロフィル・ヒドラジッド様物質の生成を暗示した⁽¹⁾。この誘導体を単離し、その分光特性その他の性質を研究したので報告する。

ほうれん草または馬鈴薯の新葉 40g を少量の CaCO₃ とアセトンとともにすりつぶし、アセトン 160cc でクロロフィルを抽出し、これをアセトン 4cc を含む石油エーテル 40cc に加え、これに蒸留水を加えて二層に分離し、アセトンと水溶性不純物を含む水層と分離した石油エーテル溶液は蒸留水中をくぐらせて洗う。これを石油エーテルで飽和した 80% メタノール 8cc で 5・6 回洗い、後蒸留水で 3・4 回洗い、無水 Na₂SO₄ で脱水乾燥して水室に保存した。

このクロロフィル石油エーテルの約 4 × 10⁻⁴M 溶液 50cc に濃厚な 16M ヒドラジン・ヒドラー 2cc を加えて暗所に放置すると、クロロフィルはゆっくり反応してヒドラジン層に移り後に黄色の石油エーテル溶液が残る。前者のヒドラジン層の吸収スペクトル (第 1 図 A~10⁻⁵M) は、412, 628 mμ に主な極大を示し、さきに報告したメタノール溶液での反応生成物の 415, 636mμ より僅

かに短波長にある。後者 (第 1 図 B) は紫青領域に吸収を示し混在しているカロチノイド色素と推定される、前者のクロロフィル・ヒドラジン反応混合物より生成物の単離は、酢酸エチル抽出で可能になった。酢酸エチル抽出液の吸収スペクトル (第 1 図 C) は、411, 630mμ 極大を示す。この生成物は、アルコール、アセトン、酢酸エチルに可溶だが石油エーテル・4 塩化炭素・ベンゼンに難溶で極性の強いこと

が分る。

この酢酸エチル溶液に石油エーテルと蒸留水を加えて水層に押出すと、生成物が水溶液として得られ、吸収極大 (第 2 図 D) は 395, 647mμ と短波長極大はさらに短波長へ長波長極大はさらに長波長へ移行してくる。ここで、水溶液での溶解度は過剰のヒドラジン・ヒドラーの存在で増加するとともに、他方水溶液の蛍光も吸収もヒドラジンの添加で増大することが見出された (第 2 図 E~5M ヒドラジン)。しかし始めの反応混合物の吸収と異なっている理由はまだ明らかではない。

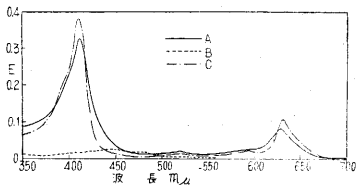
この反応の機作としては、Fischer and Goebel⁽²⁾ と Weller and Livingston⁽³⁾ による ring-V の開裂反応と類似の反応がまず起ると考えられる⁽⁴⁾。その水溶性を得る点よりすれば、Fischer and Haarer⁽⁵⁾ のポルフィリン体の研究より推定されるフィトールおよびメチール・エステルヒドラジッドへの変化まで起るとと思われる。

さらに過剰のヒドラジンの存在で蛍光も吸収も増大するが、これはクロロフィルの Mg とヒドラジンの間の複合体の可逆的の形成によることが暗示され、この見解は Krasnovskii and Brin⁽⁶⁾ と類似したものである。

この単離されたクロロフィル・ヒドラジン反応物単独では光増感反応を示さず、過剰のヒドラジンの存在で起ることが確認され、Mg での配位化合物形成の光増感への役割は大切と考えられる。なおこの新しい誘導体の抗菌性の試験も研究中である。(1955・5・1)

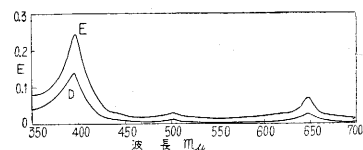
文 献

- (1) E. Fujimori, Report of the Institute of Industrial Science Vol. 4, No. 3 (1955)
- (2) H. Fischer and S. Goebel, Ann. 524, 279 (1936)
- (3) A. Weller and R. Livingston, J. Am. Chem. Soc. 76, 1575 (1954)
- (4) cf. W. Lautsch et al., Angew. Chem. 66, 123 (1954); J. Polymer Sci. 8, 191 (1952)
- (5) H. Fischer and E. Haarer, Z. Physiol. Chem. 229, 55 (1934)
- (6) A.A. Krasnovskii and G. Brin, Doklady Akad. Nauk. S.S.S.R. 89, 527 (1952)



第 1 図

この生成物は、アルコール、アセトン、酢酸エチルに可溶だが石油エーテル・4 塩化炭素・ベンゼンに難溶で極性の強いこと



第 2 図