

令和元年6月10日現在

機関番号：14303

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05749

研究課題名(和文)環状光捕集アンテナモデルのサイズ制御を基盤とする光合成機能の解明

研究課題名(英文)Elucidation of Photosynthetic Functions Based on Controlled Size of Cyclic Light-Harvesting Antenna Model

研究代表者

森末 光彦 (Morisue, Mitsuhiro)

京都工芸繊維大学・分子化学系・助教

研究者番号：40403357

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：光合成光捕集アンテナ錯体の卓越した光合成初期過程は、光と物質が強く相互作用でできるマイクロとナノの境界サイズ領域の構造に特有の現象に起因していると推定されている。本研究では、合成分子が構造あるいは形状制御することが困難であったこの境界サイズ領域に対して、剛直な分子構成ユニットとして二重鎖形成型ポルフィリンアレーを利用して、10 nmを超えるサイズ領域における分子の精密配列する新しい分子科学の開拓に挑戦し、溶液中でマイクロメートルサイズの分子形状を、分子設計により制御可能であることを示した。またこの研究を通じて、非晶質のポルフィリンがエキシマー形成して近赤外波長域で固体発光を示すことを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

合成分子が構造・形状制御できるサイズ領域をマイクロメートルサイズまで拡張することができた。従来結晶性が高いとかがえられてきたポルフィリン金属錯体が、アモルファス状態では極めてユニークな物性を示すことが明らかとなった。とくに一般的に材料も非常に限定される、固体近赤外発光特性は特筆すべき特徴である。また、バルク状態において、巨大な吸収が異常分散を誘起し、バルク状態では屈折率が非常に大きいことが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：The excellent functions of the primary photosynthetic events are considered to arise from the characteristic phenomena in the nanometer-to-micrometer intermediate size region. Synthetic chemistry has involved difficulty in controlling the structures and/or shape in such intermediate size region. This study tackled the synthesis of mesoscopic size molecules by employing a double-strand-forming porphyrin array, and achieved the shape control of the porphyrin array beyond micrometer-scale in solution. Additionally, it was unexpectedly found that amorphous porphyrins formed excimer and exhibited a solid-state near-infrared luminescence.

研究分野：超分子化学

キーワード：ポルフィリン 配位結合 超分子 近赤外発光

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

光合成光捕集アンテナ錯体の効率的な光捕集と励起子伝達機構は未解明であるが、光と物質が強く相互作用できるマイクロとナノの境界サイズ領域の構造に特有の現象に起因していると推定されている(Holmes, *Nat. Mater.* 2014, 13, 669)。紅色光合成細菌の光捕集アンテナ錯体は直径約 10 nm 程度の環状構造であるが、これまでこの境界サイズ領域に対して、合成分子が能動的に制御・設計するのは困難なサイズ領域であった。そこで本研究では、剛直な分子構成ユニットとして二重鎖形成型ポルフィリンアレーを利用して、10 nm を超えるサイズ領域における分子の精密配列する新しい分子科学の開拓に挑戦した。またこの新しい分子構築技術による光合成モデル研究として、卓越した光合成初期過程の分子動作原理の解明を目指した。

### 2. 研究の目的

本研究では効率的な光合成初期過程の分子動作原理を解明し、太陽光エネルギーのより効率的な変換利用に向けて必要な基礎的な学術的知見を得ることを目的として、モデル化合物の合成検討を行った。すでに応募者らが開発した二重鎖形成型ポルフィリンアレーをビルディングユニットとして、分子配列を精密制御しながら積層電子系を階層化してサイズおよび形状制御した光合成環状モデルの構築を行った。とくにこれまで合成分子では困難では、10 nm を超えるサイズ領域で精密に形状制御した光合成モデルの構築が困難であり、未踏サイズ領域の新しい化学を開拓する点でも意義深いと考え研究を推進した。

### 3. 研究の方法

二重鎖形成型ポルフィリンアレーを構築ユニットとして、超分子化学的手法により光合成細菌に見られる光捕集アンテナ錯体モデルの構築を行った。合成した分子は、NMR および MALDI-TOF MS などの定法にしたがって行い、溶液中あるいは薄膜中での高次構造について、放射光施設 SPring-8 における X 線散乱実験により評価を行った。

### 4. 研究成果

**二重鎖形成型ポルフィリンを基盤とするメソスコピックサイズ領域での分子形状制御：**ポルフィリン剛直な二重鎖構造を構築ユニットとして、一次元の超分子ポリマーへと展開した。このポルフィリンアレーはトルエン中で、構成ユニットの剛直性を反映してほぼ一直線状に形状制御できた(図1)。この一次元鎖の評価において課題として浮かび上がった点は、従来の分子の観察・評価手法では、このように大きな構造を有効に評価できる方法が非常に限定されることである。高分子鎖の溶液中での構造は静的・動的な光散乱による評価手法が確立されているが、本研究での構造は非常に強い吸収のため光が透過せず、光散乱に手法での評価は困難であった。X 線散乱での評価も構造が巨大すぎて妥当な評価を行うための観察レンジでの実験環境が整わなかった。このように、従来あまり観察対象とされてこなかったサイズ領域での構造評価には、かなりの困難が伴うことが明らかとなった。(発表論文9)

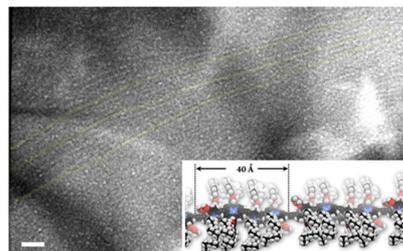


図 1. 二重鎖形成ポルフィリンを構築ユニットとした一次元ポルフィリンアレーのトルエン溶液中における透過型電子顕微鏡写真とモデル構造. スケールバー = 0.1 μm.

**自己相補的なカチオン-双極子相互作用による BODIPY-ポルフィリン連結化合物の二重鎖形成：**相互作用の正の協働性が担保される自己相補的な非共有結合パターンは、非常に微弱な相互作用を構造構築のために利用するために有効である。BODIPY の大きく分極した BF<sub>2</sub> 部位の双極子は、遷移金属であるポルフィリンの中心金属と相互作用可能であると考えた。BODIPY とポルフィリン亜鉛錯体を連結した化合物では、非常に安定な二重鎖構造を形成した(図2)。一方、BODIPY とポルフィリン亜鉛錯体を混合しても相互作用は観察されなかったことから、相互作用の正の協働性が二重鎖形成の駆動力であることがわかった。(発表論文4)

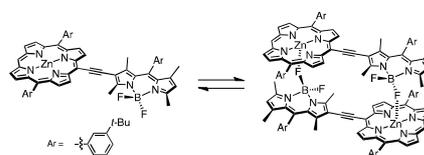


図 2. 二重鎖形成する BODIPY-ポルフィリン亜鉛錯体連結化合物.

**非晶性ポルフィリンの近赤外発光特性：**一連のポルフィリンの物性検討の中で、薄膜化したときだけ通常では考えられない近赤外波長域に非常に長寿命の発光を示すことを見出した。発光機構に関して全く未解明であるが、1000 nm 付近の近赤外発光は生きた生体内を非侵襲で観察するのに最適とされており、材料として興味深い。また発光スペクトルは振動構造を示し、この周期が共鳴ラマン散乱の観察と良い相関を示すことから、励起子とフォノンとのカップリングに由来する発光であると推定している。(発表論文1、3、7、8)

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 10 件)

1. Mitsuhiro Morisue,\* Ikuya Ueno, Kunihiko Muraoka, Shun Omagari, Takayuki Nakanishi, Yasuchika Hasegawa, Takaaki Hikima, Sono Sasaki: “Perfluorophenyl-directed Giant Porphyrin J-aggregates”. *Chemistry—A European Journal* (査読有), **2019**, 25(30), 7322–7329. [DOI: 10.1002/chem.201901017]
2. Mitsuhiro Morisue,\* Ikuya Ueno: “Preferential Solvation Unveiled by Anomalous Torsional Equilibration of Porphyrin Dimers: Nucleation-Growth of Solvent-Solvent Segregation”, *The Journal of Physical Chemistry B* (査読有), **2018**, 122(20), pp. 5251–5259. [DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b02558]
3. Mitsuhiro Morisue,\* Shun Omagari, Ikuya Ueno, Takayuki Nakanishi, Yasuchika Hasegawa, Shunsuke Yamamoto, Jun Matsui, Sono Sasaki, Takaaki Hikima, Shinichi Sakurai: “Fully Conjugated Porphyrin Glass: Collective Light-Harvesting Antenna for Near-Infrared Fluorescence beyond 1  $\mu\text{m}$ ”, *ACS Omega* (査読有), **2018**, 3(4), pp. 4466–4474. [DOI: 10.1021/acsomega.8b00566]
4. Mitsuhiro Morisue,\* Shinya Nakano, Masaki Shimizu, Takashi Yumura: “An Antiparallel Double-Stranded BODIPY–Porphyrin Dyad Assembled via a Self-Complementary B–F $\cdots$ Zn Interaction”, *Chemical Communications* (査読有), **2018**, 54(2), pp. 144–147. [DOI: 10.1039/C7CC07049G].
5. Mitsuhiro Morisue,\* Yuki Hoshino, Masaki Shimizu, Shogo Tomita, Sono Sasaki, Shinichi Sakurai, Takaaki Hikima, Ayaka Kawamura, Michinari Kohri, Jun Matsui, Takeshi Yamao: “A Metal-Lustrous Porphyrin Foil”, *Chemical Communications* (査読有), **2017**, 53(77), pp. 10703–10706. [DOI: 10.1039/C7CC06159E].
6. Mitsuhiro Morisue,\* Ikuya Ueno, Masaki Shimizu, Takashi Yumura, Noriaki Ikeda: “Porphyrins Sheathed in Quadrupolar Solvation Spheres of Hexafluorobenzene: Solvation-Induced Fluorescence Enhancement and Conformational Confinement”, *The Journal of Physical Chemistry C* (査読有), **2017**, 121(35), pp. 19407–19413. [DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b04083].
7. Mitsuhiro Morisue,\* Ikuya Ueno, Takayuki Nakanishi, Takafumi Matsui, Sono Sasaki, Masaki Shimizu, Jun Matsui, Yasuchika Hasegawa: “Amorphous Porphyrin Glasses Exhibit Near-Infrared Excimer Luminescence”, *RSC Advances* (査読有), **2017**, 7(37), pp. 22679–22683. [DOI: 10.1039/c7ra02752d]
8. Mitsuhiro Morisue,\* Yuki Hoshino, Masaki Shimizu, Takayuki Nakanishi, Yasuchika Hasegawa, Md. Amran Hossain, Shinichi Sakurai, Sono Sasaki, Shinobu Uemura, Jun Matsui: “Supramolecular Polymer of Near-Infrared Luminescent Porphyrin Glass”, *Macromolecules* (査読有), **2017**, 50(8), pp. 3186–3192. [DOI: 10.1021/acs.macromol.7b00316]
9. Mitsuhiro Morisue,\* Yuki Hoshino, Masaki Shimizu, Shinobu Uemura, Shinichi Sakurai: “A Tightly Stretched Ultralong Supramolecular Multiporphyrin Array Propagated by Double-Strand Formation”, *Chemistry—A European Journal* (査読有), **2016**, 22(37), pp. 13019–13022. [DOI: 10.1002/chem.201602968]
10. Mitsuhiro Morisue,\* Yuki Hoshino, Masashi Nakamura, Takashi Yumura, Shinjiro Machida, Yousuke Ooyama, Masaki Shimizu, Joji Ohshita: “Group 14 Dithienometallore-Linked Ethynylene-Conjugated Porphyrin Dimers”, *Inorganic Chemistry* (査読有), **2016**, 55(15), pp. 7432–7441. [DOI: 10.1021/acs.inorgchem.6b00667]

[学会発表](計 15 件)

1. 中野慎也, 森末光彦, 湯村尚史, 池田憲昭: 「亜鉛ポルフィリン-BODIPY 連結化合物の超分子錯体形成とその発光特性」第 37 回無機高分子研究討論会(東京理科大学, 平成 30 年 11 月 8-9 日)
2. Mitsuhiro Morisue: “Near-infrared luminescent excimer formation of porphyrin glasses”, The 10th International Conference on Porphyrin and Phthalocyanine (ICPP10) (Munich, Germany, 平成 30 年 7 月 1-6 日)
3. Mitsuhiro Morisue: Near-infrared luminescent porphyrin glasses. The 4th International Workshop on Chromogenic Materials and Devices (首都大学東京秋葉原キャンパス, 平成 30 年 1 月 25 日)【招待講演】
4. 森末光彦: 「生体の構造を模倣したポルフィリン積層構造の構築とその多彩な機能」日本技術士会近畿本部化学部会例会(平成 29 年 12 月 9 日)【招待講演】
5. 森末光彦, 上野郁也, 清水正毅, 佐々木園, 松井淳, 大曲駿, 中西貴之, 長谷川靖哉: 「ポルフィリンガラスを基盤とする固体近赤外発光材料の創製」第 36 回無機高分子研究討論会(東京理科大学, 平成 29 年 11 月 9-10 日)
6. 森末光彦: 「二重鎖ポルフィリンアレー精密組織体の構築と機能化」第 66 回高分子討論会(愛媛大学, 平成 29 年 9 月 20-22 日)【依頼講演】
7. 森末光彦, 上野郁也, 清水正毅, 佐々木園, 松井淳, 大曲駿, 中西貴之, 長谷川靖哉: 「アモルファス状態で近赤外エキシマー発光するポルフィリンガラス」2017 光化学討論会(東北大学青葉山キャンパス, 平成 29 年 9 月 4-5 日)
8. 中野慎也, 清水正毅, 湯村尚史, 森末光彦: 「BODIPY から亜鉛ポルフィリンへの相補的配位

- 結合に基づく BODIPY -ポルフィリン超分子錯体の構築」第 15 回ホスト・ゲスト超分子化学シンポジウム(立命館大学琵琶湖草津キャンパス,平成 29 年 6 月 3-4 日)
9. 中野慎也, 清水正毅, 森末光彦:「ポルフィリン-BODIPY 連結分子の自己組織化」第 66 回高分子年次大会(幕張メッセ,平成 29 年 5 月 29-31 日)
  10. Mitsuhiro Morisue, Porphyrin Glasses That Form Near-Infrared Luminescent Excimer. The 2<sup>nd</sup> International Symposium on Polymeric Materials Based on Element-Block(京都工芸繊維大学,平成 29 年 1 月 18-19 日)
  11. 森末光彦, 上野郁也, 清水正毅, 佐々木園, 櫻井伸一, 松井淳, 中西貴之, 長谷川靖哉:「近赤外エキシマー発光を示す共役ポルフィリンガラス」第 65 回高分子討論会(神奈川大学,平成 28 年 9 月 14-16 日)【依頼講演】
  12. 上野郁也, 清水正毅, 大下浄治, 森末光彦:「四極子相互作用によるポルフィリンダイマーの構造制御」第 65 回高分子討論会(神奈川大学,平成 28 年 9 月 14-16 日)
  13. 森末光彦, 星野佑紀, 清水正毅, 上村忍, 櫻井伸一:「二重鎖形成による巨大ポルフィリン超分子アレーの構築」第 28 回配位化合物の光化学討論会(京都工芸繊維大学,平成 28 年 9 月 15-17 日)
  14. 森末光彦:「ポルフィリンが示す新規物性」西日本ナノシート研究会サマーキャンプ 2016(屋久島,平成 28 年 7 月 22-24 日)
  15. 上野郁也, 清水正毅, 大下浄治, 森末光彦:「ヘキサフルオロベンゼンの溶媒和効果によるポルフィリンダイマーの構造制御」第 14 回ホスト・ゲスト化学シンポジウム(高知城ホール,平成 28 年 6 月 4-5 日)

〔図書〕(計 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 1 件)

名称:固体凝集状態で近赤外線発光を示すポルフィリンガラス  
発明者:森末光彦, 佐々木園, 中西貴之, 長谷川靖哉  
権利者:国立大学法人京都工芸繊維大学, 国立大学法人北海道大学  
種類:PCT/JP2017/29705  
番号:PCT/WO 2018/038025 A1  
出願年:2017/8/21  
国内外の別:国際

取得状況(計 件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
取得年:  
国内外の別:

〔その他〕

ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1)研究分担者

研究分担者氏名:

ローマ字氏名:

所属研究機関名:

部局名:

職名:

研究者番号(8桁):

### (2)研究協力者

研究協力者氏名:

ローマ字氏名：

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。