

平成21年 5月13日現在

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2006～2008

課題番号：18750124

研究課題名（和文）クロロフィルオリゴマーの構造制御と機能発現

研究課題名（英文）Studies on Synthesis and Properties of Chlorophyll Oligomers

研究代表者

佐々木 真一（SASAKI SHIN-ICHI）

長浜バイオ大学・バイオサイエンス学部・講師

研究者番号：50317294

研究成果の概要：光合成の光収穫系アンテナ部に見出される秩序だった色素配列を模倣して、数と空間配置をコントロールしたクロロフィル集積体を構築し、その構造と機能の解明を行った。クロリン骨格にアセチレン部位を導入する手法を開発し直鎖状2量体を合成したところ、共役系の拡張に伴う吸収スペクトルの変化が観測された。また、エステル鎖で架橋された環状の2, 3, 4量体クロリンを合成したところ、4量体が特異的にフラブレンを認識して取り込むことを見出した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	1,700,000	0	1,700,000
2007年度	1,100,000	0	1,100,000
2008年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	240,000	3,840,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：超分子、光合成、分子認識

## 1. 研究開始当初の背景

ポルフィリン化学の膨大な研究に比べて、天然の（バクテリア）クロロフィルを素材とする有機合成的研究は少数である。その理由の一つは合成の立場上、人工ポルフィリンの方が様々な激しい反応条件を利用できる点であると考えられるが、非対称性・不斉面・遷移モーメント・長波長領域での吸収など（バクテリア）クロリン骨格の特性を犠牲にしている。そこでクロロフィルベースの多量体や集積構造の合成法を確立し、より自然に

近い光合成アンテナモデルを作製することで、従来のポルフィリンでは不可能な光化学物性をもつ超分子構造を構築しようと考えた。

## 2. 研究の目的

天然のクロロフィルを有機合成的に変換することで、光合成アンテナの人工モデルや新規な色素超分子構造体を創製し、色素分子の数・配置と集積に伴う機能発現との関係を解明する。

### 3. 研究の方法

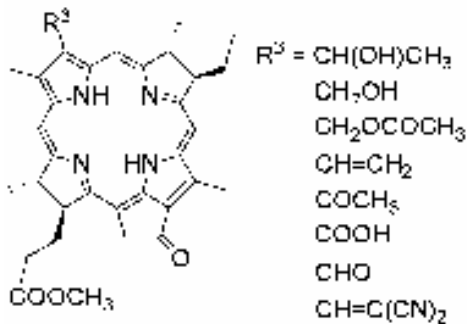
(バクテリア)クロロフィル-*a* を出発原料として次の各段階に沿ったオリゴマーの合成と物性評価を行う。

- (1) クロロフィル単量体での置換基導入など新規色素の開発と特性評価
- (2) カップリング反応などによるクロロフィル2量体の創製と物性評価
- (3) 4量体までの環状クロロフィルオリゴマーの創製と物性評価
- (4) 自己集積機能を有する新規なクロロフィル類の開発と会合による超分子構造の構築および物性評価

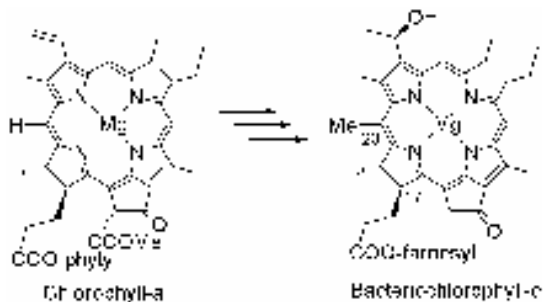
### 4. 研究成果

方法(1)~(4)の各段階に対して次に示すような一定の成果が得られた。

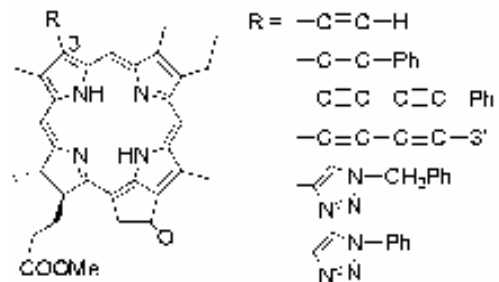
- (1) バクテリオクロリン環の3位に様々な置換基を有する一連の誘導体の合成ルートを確認した。比較的不安定とされるバクテリオクロリン環に対しても、酸化反応などが適用できることが明らかとなった。また3位置換基を変換することにより、最長波長ピーク(Q<sub>y</sub>帯)の位置を717 nmから790 nmの範囲でチューニングすることができた。



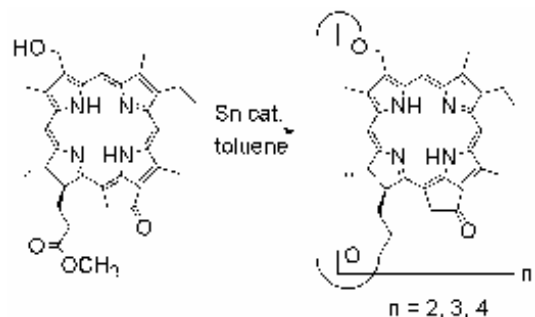
20-位にメチル基を有するバクテリオクロロフィル-*c* は培養細菌から少量しか抽出できないため、容易に入手できるクロロフィル-*a* からの有機合成的な変換ルートを確認した。20-位への選択的なブロモ化と鈴木カップリングによるメチル化を組み合わせることにより、それまで10段階収率3% (文献値) の過程を3段階収率60%へと大幅に改善することに成功した。



- (2) クロロフィル-*a* より合成した methyl pyropheophorbide-*a* の3位ビニル基を3位エチニル基へ変換する手法を開発した。エチニル基同士は銅触媒を用いないアセチレンカップリングを行うことにより、クロロリンのQ<sub>y</sub>軸上にパイ共役系が伸長したクロロフィル2量体を合成することができた。このクロリン2量体では長波長領域での吸収(696nm)と蛍光(700nm)、高い蛍光量子収率(0.34)といった特徴が見られた。また、エチニル基へ種々のアジド化合物を環化付加反応させることにより、クロリンの3位にトリアゾール環をもつ誘導体を作製した。これらのトリアゾール化合物のスペクトル特性は、原料の3-ビニルクロリンと類似していることが明らかとなった。

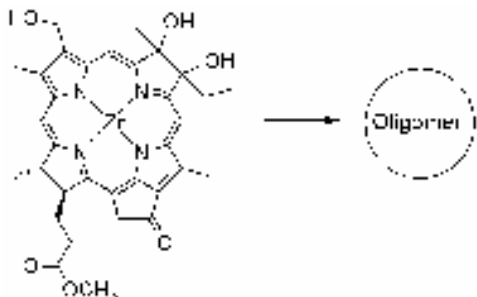


- (3) 3位にヒドロキシメチル基、17<sup>2</sup>位にメチルエステルを持つクロリンに対して、トルエン溶媒中スズ触媒を用いて分子間でトランスエステル化反応させ、得られた環状化合物をGPCカラムにより分離精製し、FAB-MSおよび<sup>1</sup>H-NMRにより2, 3, 4量体の同定を行った。また、非環状の参照化合物を別途合成し、CDおよび可視吸収スペクトルにより構造を検討した。その結果、環状4量体はクロリン環同士が分子内でスタックする傾向が強く、色素分子の空間配置は2量体に近いことが分かった。一方、環状3量体はクロリン環で形成される空孔内にフラレンを特異的に内包できることが明らかとなった。



- (4) 天然のクロロフィル-*a* を出発原料に自己会合性のバクテリオクロロフィル誘導

体を合成した。クロリン環の7,8位にシスジオール構造を持つ亜鉛バクテリオクロリンについて、吸収・蛍光およびCDスペクトルにより水溶液系での会合挙動を検討したところ、ミセル中の疎水環境においてこれらの亜鉛錯体は秩序だった自己集積体を形成していることが示された。これまでに合成した自己会合型クロリンと比較して、今回作製した亜鉛バクテリオクロリンは会合に伴うQyピークの長波長シフトが大きく、900 nmを超える近赤外領域までのシフトを実現した。



## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 11 件)

- ① Shin-ichi Sasaki, Keisuke Mizutani, Michio Kunieda, Hitoshi Tamiaki  
Synthesis, Modification, and Optical Properties of C3-Ethynylated Chlorophyll Derivatives  
*Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 4113-4115.  
査読有り
- ② Xiao-Feng Wang, Yasushi Koyama, Hiroyoshi Nagae, Yuji Wada, Shin-ichi Sasaki, Hitoshi Tamiaki  
Dependence of Photocurrent and Conversion Efficiency of Titania-Based Solar Cell on the Qy Absorption and One Electron-Oxidation Potential of Pheophorbide Sensitizer  
*J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 4418-4426.  
査読有り
- ③ 佐々木 真一  
近赤外領域に吸収をもつ蛍光色素の開発  
光化学, **2008**, *39*, 43-44.  
査読無し
- ④ Shin-ichi Sasaki, Tadashi Mizoguchi, Hitoshi Tamiaki  
A Facile Synthetic Method for Conversion of Chlorophyll-*a* to Bacteriochlorophyll-*c*  
*J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 4566-4569.  
査読有り
- ⑤ Michio Kunieda, Kohei Yamamoto, Shin-ichi Sasaki, Hitoshi Tamiaki  
Facile Synthesis of Self-Aggregative Zinc Bacteriochlorins by Modifying Naturally Occurring Chlorophyll-*a*  
*Chem. Lett.* **2007**, *36*, 936-937.  
査読有り
- ⑥ Xiao-Feng Wang, Yasushi Koyama, Yuji Wada, Shin-ichi Sasaki, Hitoshi Tamiaki  
A Dye-Sensitized Solar Cell Using Pheophytin-Carotenoid Adduct: Enhancement of Photocurrent by Electron and Single-Energy Transfer and by Suppression of Singlet-Triplet Annihilation due to the Presence of the Carotenoid Moiety  
*Chem. Phys. Lett.* **2007**, *439*, 115-120.  
査読有り
- ⑦ Shin-ichi Sasaki and Hitoshi Tamiaki  
Synthesis of Cyclic Chlorophyll Oligomers  
*Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 4965-4968.  
査読有り
- ⑧ Xiao-Feng Wang, Arihiro Matsuda, Yasushi Koyama, Hiroyoshi Nagae, Shin-ichi Sasaki, Hitoshi Tamiaki, and Yuji Wada  
Effects of Plant Carotenoid Spacers on the Performance of a Dye-Sensitized Solar Cell Using a Chlorophyll Derivative: Enhancement of Photocurrent Determined by One Electron-Oxidation Potential of Each Carotenoid  
*Chem. Phys. Lett.* **2006**, *423*, 470-475.  
査読有り
- ⑨ Shin-ichi Sasaki, Yuki Kotegawa, and Hitoshi Tamiaki  
Trifluoroacetyl-Chlorin as a New Chemosensor for Ratiometric Amine Determination  
*Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 4849-4852.  
査読有り
- ⑩ Shin-ichi Sasaki and Hitoshi Tamiaki  
Synthesis and Optical Properties of Bacteriochlorophyll-*a* Derivatives Having Various C3-Substituents on the Bacteriochlorin  $\pi$ -System  
*J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 2648-2654.  
査読有り
- ⑪ Shin-ichi Sasaki, Tadashi Mizoguchi, and Hitoshi Tamiaki  
Gallium (III) Complexes of Methyl Pyropheophorbide-*a* as Synthetic Models for Investigation of Diastereomerically Controlled

Axial Ligation Towards Chlorophylls  
*Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2006**, *16*, 1168-1171.  
査読有り

[学会発表] (計 22 件)

- ①高野宏輔、佐々木真一、Daniel Citterio、小手川雄樹、東 希実子、國枝道雄、民秋 均、鈴木孝治  
アミン応答性クロロフィル誘導体の合成と色調コントロール  
2008 年光化学討論会、2008 年 9 月、大阪
- ②高野宏輔、佐々木真一、Daniel Citterio、小手川雄樹、東 希実子、國枝道雄、民秋 均、鈴木孝治  
トリフルオロアセチルクロリンを用いたアルコールオプトードの開発  
日本分析化学会第 57 年会、2008 年 9 月、福岡
- ③ Shin-ichi Sasaki, Yuki Kotegawa, Kimiko Azuma, Michio Kunieda, Hitoshi Tamiaki  
Chlorophyll-Derived Thermochromic Sensor Based on Intramolecular Hemiaminal Formation  
XXII<sup>nd</sup> IUPAC Symposium on Photochemistry, July 28–August 1, 2008, Gothenburg, Sweden
- ④ Hitoshi Tamiaki, Mari Yoshizato, Michio Kunieda, Shin-ichi Sasaki  
Cooperative C3/C13-Substituent Effects on Optical Properties of Chlorophyll Derivatives  
XXII<sup>nd</sup> IUPAC Symposium on Photochemistry, July 28–August 1, 2008, Gothenburg, Sweden
- ⑤ Hitoshi Tamiaki, Keisuke Mizutani, Michio Kunieda, Shin-ichi Sasaki  
Synthesis and Optical Property of 3-Ethynylated Chlorophyll Derivative  
International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines, July 6-11, 2008, Moscow, Russia
- ⑥ Hitoshi Tamiaki, Keisuke Mizutani, Michio Kunieda, Shin-ichi Sasaki  
Synthesis of C3-Substituted Chlorophyll Derivatives by Modification of Ethynyl Group at the 3-Position  
International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines, July 6-11, 2008, Moscow, Russia
- ⑦ Hitoshi Tamiaki, Mari Yoshizato, Michio Kunieda, Shin-ichi Sasaki  
Optical Properties of Synthetic Chlorophyll Derivatives Possessing Various Substituents at the C3 and C13 Positions  
Fifth International Workshop on Supramolecular Nanoscience of Chemically Programmed Pigments, June 2008, Kusatsu, Shiga, Japan
- ⑧ Hitoshi Tamiaki, Keisuke Mizutani, Michio Kunieda, Shin-ichi Sasaki  
Synthesis and Optical Property of Ethynylated Chlorophyll Derivatives at the C3 Position  
Fifth International Workshop on Supramolecular Nanoscience of Chemically Programmed Pigments, June 2008, Kusatsu, Shiga, Japan
- ⑨ 民秋均、吉里麻里、國枝道雄、佐々木真一  
硫黄含有クロロフィル類の合成と物性  
日本化学会第 88 春季年会、2008 年 3 月、東京
- ⑩ 民秋均、水谷佳祐、國枝道雄、佐々木真一  
3 位にエチニル基を有するクロロフィル類の合成と物性  
日本化学会第 88 春季年会、2008 年 3 月、東京
- ⑪ 小手川雄樹、佐々木真一、民秋均  
分子内にスイッチ機能を有するクロロフィル温度センサーの合成と物性  
日本化学会第 88 春季年会、2008 年 3 月、東京
- ⑫ Shin-ichi Sasaki, Yuki Kotegawa, Hitoshi Tamiaki  
Chlorophyll-Derived Chemosensor for Visual Amine Detection  
ISNA-12, The 12<sup>th</sup> International Symposium on Novel Aromatic Compounds, July 22-27, 2007, Awajishima-Hyogo, Japan
- ⑬ 民秋均、小手川雄樹、佐々木真一  
3 位にカルボニル基を有するクロロフィル誘導体の合成と物性  
光化学討論会、2007 年 9 月、長野
- ⑭ Shin-ichi Sasaki, Hitoshi Tamiaki  
Synthesis of Bacteriochlorophyll-*c* Derivatives by Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Methylation of the Corresponding 20-Bromo-Chlorin  
IKCOC-10, The Tenth International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry  
November 13-17, 2006, Kyoto, Japan
- ⑮ Shin-ichi Sasaki, Yuki Kotegawa, Hitoshi Tamiaki

Chlorophyll-Derived Chemosensor for Ratiometric Amine Determination  
Third International Workshop on Supramolecular Nanoscience of Chemically Programmed Pigments, June 6-8, 2006, Shiga, Japan

⑩ Shin-ichi Sasaki, Hitoshi Tamiaki  
Guest-Induced Conformational Control of Cyclic Chlorophyll Oligomers  
Third International Workshop on Supramolecular Nanoscience of Chemically Programmed Pigments, June 6-8, 2006, Shiga, Japan

⑪ Hitoshi Tamiaki, Hiromaru Yamamoto, Yoshitaka Saga, Shin-ichi Sasaki  
Immobilization of Chlorophyll Derivatives Possessing a Disulfide Moiety on a Gold Nanoparticle  
XXIst IUPAC Symposium on Photochemistry, April 2-7, 2006, Kyoto, Japan

⑫ Hitoshi Tamiaki, Yuki Kotegawa, Shin-ichi Sasaki  
Synthesis of Trifluoromethylated Chlorophyll Derivatives and Their Optical Properties  
XXIst IUPAC Symposium on Photochemistry, April 2-7, 2006, Kyoto, Japan

⑬ Hitoshi Tamiaki, Sai Fujii, Shin-ichi Sasaki  
Synthesis and Optical Properties of Covalently Linked Chlorophyll Dimers  
XXIst IUPAC Symposium on Photochemistry, April 2-7, 2006, Kyoto, Japan

⑭ Hitoshi Tamiaki, Tadashi Mizoguchi, Shin-ichi Sasaki  
Asymmetric Fifth Axial Ligation for Ga(III) Chlorophylls  
XXIst IUPAC Symposium on Photochemistry, April 2-7, 2006, Kyoto, Japan

⑮ トリフルオロメチル基を有するクロロフィル誘導体の合成と会合挙動  
小手川雄樹、佐々木真一、民秋均  
第19回配位化合物の光化学討論会、2006年8月、茨城

⑯ オリゴメチレン架橋鎖を有するクロロフィル誘導体の合成  
民秋均、武部洋、佐々木真一  
日本化学会第86春季年会、2006年3月、東京

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

佐々木 真一 (SASAKI SHIN-ICHI)  
長浜バイオ大学・バイオサイエンス学部・講師  
研究者番号：50317294

### (2) 研究分担者

なし

### (3) 連携研究者

なし

### (4) 研究協力者

民秋 均 (TAMIAKI HITOSHI)  
立命館大学・薬学部・教授  
研究者番号：00192641