

機関番号：32621

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2013

課題番号：23654106

研究課題名(和文) 超分子複合体における分子認識と光励起キャリアダイナミクスの解明

研究課題名(英文) Photo-excited carrier dynamics in super-molecular complex with molecular recognition function

研究代表者

江馬 一弘 (Ema, Kazuhiro)

上智大学・理工学部・教授

研究者番号：40194021

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,700,000円、(間接経費) 810,000円

研究成果の概要(和文)：シクロデキストリン(CyD)という桶型構造を持つ分子とボロン酸蛍光プローブ(C1-APB)の組み合わせとなる超分子複合体は、糖を認識する機能を持つ。具体的には、紫外光を照射したときに、糖の有無で発光が起きるか起きないかが異なる。この発光と消光のメカニズムを光誘起電子移動(PET)の観点から詳細に調べた。また、シクロデキストリンの桶の大きさの異なるa-CyDとb-CyDを用意し、大きさの違いが、光誘起電子移動に与える影響を調べた。その結果、大きな桶では、C1-APBのどの部位でも包接するが、小さい桶では、ボロン酸しか包接していないことがわかり、消光の仕方に大きな差が出る事が判明した。

研究成果の概要(英文)：An inclusion complex consisting of a boronic acid fluorophore (C1-APB) and b-cyclo dextrin (b-CyD) acts as a supramolecular sugar sensor whose response mechanism is based on photoinduced electron transfer (PET) from the excited pyrene to the boronic acid. We have investigated the PET process in the C1-APB/CyD complexes by using time-resolved photoluminescence (TRPL) measurements at room temperature, and have succeeded in estimating of the electron-transfer time to be about 1 ns. We have also studied the effects of CyDs on the PET process by comparing two kinds of CyDs (a-CyD, b-CyD) under different water-dimethylsulfoxide (DMSO) concentration conditions, and have found that the CyDs interacting with the boronic acid moiety completely inhibits PET quenching and increases monomer fluorescence intensity.

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性

キーワード：光物性 超分子 光誘起電子移動 糖認識

1. 研究開始当初の背景

1990年にLehnが**超分子化学**という概念を提唱して以来、超分子化学を利用した分析試薬設計の研究が盛んになっている。超分子化学とは、複数の分子が水素結合などの弱い相互作用を介して複合体を形成することで、個々の分子の機能を超えた新しい機能を実現させるものである。分析試薬の分野では、この機能を応用して従来では認識できなかった分子まで認識できるように発展させている。その中でも、本研究では、**シクロデキストリン複合体**を用いた、糖を認識する分子に着目した。シクロデキストリン (Cyclodextrin、以下CDと略す)の構造や、その複合体での糖の認識方法などは後で説明するが、簡単に言うと、光照射したときに、CD複合体が発光するかどうかで、糖の存在を認識するという原理である。すなわち、糖とCD複合体が結合すると、CD複合体の中にある発色団(蛍光分子)の蛍光強度が変化することを利用している。超分子複合体として、何と何を組み合わせると良いかを決めるには、実際に様々な複合体を作成し、光照射による応答を測定して判断している。そのような試行錯誤的な方法を取らざるを得ないのは、蛍光が抑制されるメカニズムや、逆に消光している状態から、発光ようになる過程(「発蛍光」と呼ぶ)のダイナミクスが解明されていないことが原因である。

本研究では、CD複合体が糖と結合したときの発光の振る舞いを光物性の立場から研究し、CD複合体の発光・消光のメカニズムと、光励起キャリアのダイナミクスを解明することを目的とした。本研究では、申請者の専門とする超高速領域の分光を駆使して、CD複合体の光物性を研究することにより、未だ光物性の対象として開拓されていない超分子という物質群を、ナノ構造の光物性研究の舞台へ引き出すことを目指した。

2. 研究の目的

本研究では、超分子化学と超高速領域の光物性研究を融合させ、シクロデキストリン複合体(CD複合体)という魅力ある分子を、ナノ構造の光物性の舞台に引き出すことを目指す。具体的には、CD複合体が糖と結合したときの発光の振る舞いを光物性の立場から研究し、CD複合体の発光・消光のメカニズムと、光励起キャリアのダイナミクスを解明する。その過程において、CD複合体のナノ構造としての特徴を抽出し、光物性の分野で活躍させる基礎を築く。本研究の成果は、分子識別の分野、および、生体内反応を研究する分野へ多大な貢献を与えるものと予想される。さらに、本研究が発展して、CDをナノ構造の入れ物として自由に扱うことが可能になれば、ナノ構造の光物性の分野にも計り知れない貢献を与えることが期待できる。

CD複合体も様々なものがあるので、対象

とする分子を広げすぎると、各々の分子に対する性質を列挙したカタログを作るだけに終わってしまう。そこで、本研究では、ボロン酸型蛍光プローブを修飾したCD複合体に絞って、以下の研究を行う。

1. CD複合体の水中での基礎光学スペクトル、および時間分解分光を行い、吸収・発光スペクトルの起源の確定と、消光のメカニズムを解明する
2. CD複合体に糖を添加することによる、基礎光学スペクトルの変化、および時間分解信号の振る舞いを詳細に測定し、消光・発蛍光のメカニズムとダイナミクスを解明する。
3. CD複合体を量子ナノ構造と捉え、光物性の重要な研究対象に発展させる。

3. 研究の方法

CD複合体をナノ構造の光物性の舞台に持って行くための第一段階として、1. CD複合体の光学スペクトルに現れる様々なピークの起源解明、2. 複合体の構造を高度に制御した分子設計技術の確立、3. CD複合体における消光・発蛍光のメカニズムの完全な解明、の三つが必要である。これらを平成23年度内に行い、平成24年度に、4. CD複合体の糖認識のメカニズムの解明へと進む。これらの研究全体を介して、5. CD複合体のナノ構造としての特徴を光物性的観点で研究していく。中心となる光学測定では、基礎光学測定以外に、時間分解発光測定、過渡吸収・透過測定などを駆使する。分子設計では、蛍光プローブにおける発色団と分子認識用のボロン酸の距離や角度を、アルキル鎖長や置換位置を変えることで制御する。本研究では、高度な分子設計技術と超高速分光技術を組み合わせ、有機的な連携を維持しながら研究を進めていく。

4. 研究成果

本研究における研究成果をまとめると以下のようなになる。

【自己消光のメカニズムについて】

C1-APB/ β -CyD複合体の吸収・発光スペクトルはピレン由来の構造を持っていることを確認した。また、糖の有無、pH依存性、スパーサーの長さ依存性、プローブ濃度依存性について、発光の時間分解測定の結果からC1-APB/ β -CyD複合体が示す自己消光がピレンとボロン酸の間の相互作用によるものであることを明らかにし、この自己消光が1ns程度の時間で起こることを明らかにした。これらは全て先行研究と矛盾しない結果である。

【溶媒効果について】

C1-APB単体がDMSO中で強いモノマー蛍光を発することに注目し、DMSOとANの2種類の有機溶媒と水との混合溶媒の混合比を系統的に変化させることで、光誘起電子移動に対する溶媒の影響を調べた。その結果、

C1-APB の光誘起電子移動速度は周りの溶媒に依存し、水の濃度が高い程電子移動は速く起こるということを明らかにした。この事実を溶媒の極性を用いて議論し、マークス理論との対応から溶媒の極性が大きくなると CT state がエネルギー的に安定になり、結果として電子が移動する時に乗り越えるポテンシャル障壁の高さが減少しているという考察を行った。

【CyD の影響】

C1-APB を水に可溶化させ、水中で糖認識ができるように用いられている CyD が C1-APB のキャリアダイナミクスにどのような影響を与えるのかを、 α -CyD と β -CyD という 2 種類の CyD を用いることによって調べた。その結果、CyD 包接によって C1-APB の電子移動は阻害されるという新たな事実を発見した。CyD がボロン酸側に包接された場合には完全に電子移動を阻害し C1-APB はピレン本来の蛍光寿命で緩和するのに対して、ピレン側に包接された場合には、電子移動を 2 ~ 3 倍程度阻害することを明らかにした。この CyD 包接による電子移動の阻害は、第 6 章との比較から C1-APB の周りから水分子を排除したことによるものであると結論付けた。

【温度依存性について】

これまで室温でのみ測定されてきた試料を、初めて温度を制御して研究した。シリコン材料を用いた測定では、本研究のような分子の場合でも極低温まで冷やして測定ができるということを示した。また、ペルチェ素子を用いた測定では、溶液の状態を保ったまま測定することができ、発光の緩和時間の温度依存性を調べることに成功し、室温から -10 の範囲で緩和の時定数が変化することを示した。この測定法を用いれば電子が移動する時に乗り越えるポテンシャル障壁の高さを知ることができ、様々な溶媒に対して測定することによって溶媒効果を定量的に扱える可能性があることを示した。

【量子化学計算について】

C1-APB において光誘起電子移動が起こることを理論的に証明する為、量子化学計算を行った。これにより、C1-APB の光学特性をピレンが担っていることを理論的に証明し、実験に対応させて、励起や発光が C1-APB のどの軌道からどの軌道への電子遷移なのかを可視化して示した。また、高い励起状態に電子移動した後のような状態があることを発見し、励起された電子がこの状態へ遷移することが理論的に可能なのかどうかを QM/MM 法を用いて計算し、418fs 後の分子の状態を明らかにした。

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 1 件)

Hiroya Kano, Daichi Tanoue, Hiroaki Shimaoka, Kohei Katano, Takeshi Hashimoto, Hideyuki Kunugita, Shinkoh Nanbu, Takashi Hayashita, and Kazuhiro Ema; " Effects of Cyclodextrins on Intramolecular Photoinduced Electron Transfer in a Boronic Acid Fluorophore", Analytical Sciences 30, in press(2014).

〔学会発表〕(計 3 件)

加納宏弥, 田ノ上大地, 竹石友紀, 片野航平, 櫻田英之, 南部伸孝, 早下隆士, 江馬一弘:「糖認識機能を持つ超分子の光励起キャリアダイナミクス」日本物理学会 2013 年秋季大会, 徳島大学常三島キャンパス, 2013 年 9 月 25 日 - 28 日
H. Kanou, K. Katano, H. Kunugita, S. Nanbu, T. Hayashita, and K. Ema; "Mechanism of fluorescence intensity change in saccharide recognition by boronic acid fluorophore/cyclodextrin complexes in water", International Workshop on Advanced Spectroscopy and Optical Materials (IWASOM), Gdansk, Poland, 14-19 July, 2013

加納宏弥, 片野航平, 櫻田英之, 南部伸孝, 早下隆士, 江馬一弘:「シクロデキストリン複合体の糖認識メカニズムにおける蛍光の消光と復活」, 第 6 回分子科学討論会, 東京大学 本郷キャンパス, 2012 年 9 月 18 日 ~ 21 日

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕
出願状況 (計 0 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
出願年月日:
国内外の別:

取得状況 (計 0 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
取得年月日:
国内外の別:

〔その他〕

ホームページ等

<http://soliton.ph.sophia.ac.jp/EmaLabWeb/top.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

江馬 一弘 (EMA, Kazuhiro)

上智大学・理工学部・教授

研究者番号：40194021

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

櫻田 英之 (KUNUGITA, Hideyuki)

上智大学・理工学部・助教

研究者番号：50296886

早下 隆士 (HYASHITA, Takashi)

上智大学・理工学部・教授

研究者番号：70183564

橋本 剛 (HASHIMOTO, Takeshi)

上智大学・理工学部・助教

研究者番号：20333049