

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 16 日現在

機関番号：17601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24750131

研究課題名(和文)ベシクルを一重項酸素発生場とする酸素化反応システムの構築

研究課題名(英文)Development of oxidation reaction system using vesicles as generation site of singlet oxygen

研究代表者

松本 仁 (MATSUMOTO, Jin)

宮崎大学・工学部・准教授

研究者番号：90363572

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円、(間接経費) 960,000円

研究成果の概要(和文)：アンチモンポルフィリン錯体を吸着させたリン脂質からなる小胞体(ベシクル)をベシクル固定型光増感剤として、可視光照射による有機化合物の酸素化反応系を構築した。軸配位子にアルキル鎖を導入したアンチモン錯体は、ベシクルへの高い吸着性を示した。光増感酸素化反応を、9,10-ジメチルアントラセンを標的分子として検討し、反応機構を解析した。増感剤と標的分子を共存させた場合、光励起電子移動経路によって酸素化反応が進行した。両者を別々のベシクルに吸着させた場合、一重項酸素発生による酸素化反応が起こることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Photooxidation reaction system for organic substrates by visible-light irradiation were developed from phospholipid vesicles containing antimony tetraphenylporphyrin complexes. Sb complexes containing axial alkyl ligand adsorbed on the vesicles with a high binding constants. Photooxidation reaction of 9,10-dimethylanthracene as a target molecule was studied and the reaction mechanism was analyzed. When the Sb complex and the target coexisted in one vesicle, the oxidation reaction proceed efficiently via photoinduced electron transfer. When both were existed on vesicles separately, the reaction proceed via generation of singlet oxygen.

研究分野：光化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：光増感剤 ポルフィリン ベシクル 酸素化反応

### 1. 研究開始当初の背景

近年、ミセルやベシクル、ゼオライトのような微小な空孔をマイクロな反応器として利用した研究が盛んに行われている。例えば、リン脂質からなる小胞体(ベシクル)は、疎水場および親水性界面を有する反応場と考えられ、有機溶媒中でのみ起こる反応が、水溶液中でも進行するなどの特徴が見いだされている。一方、一重項酸素( $^1\text{O}_2$ )は、色素分子の光励起によって生成され(光増感反応)、オレフィン類やジエン類、ヘテロ原子と様々な反応性を示すことから、重要な活性酸素の一つであり、反応の位置および部位選択性に関する研究が注目されている。 $^1\text{O}_2$ を生成する光増感剤としては、ローズベンガル、メチレンブルー、ポルフィリン誘導体などが利用されている。

これまでに、水および有機溶媒に対する溶解性を示す両親媒性のポルフィリン錯体(Pam)を合成し、Pamを光増感剤とする $^1\text{O}_2$ の発生に基づいた酵母菌の光殺菌に関する研究を行った。Pamは両親媒性のため高い生体親和性を見出し、生体膜と類似の二分子膜構造を有するベシクルとも高い親和性を有すると考えられる。水中における $^1\text{O}_2$ の寿命は3  $\mu\text{s}$ 程度と短い、ベシクルの二分子膜内での寿命は30  $\mu\text{s}$ 程度と比較的長寿命である。そのため、Pamを吸着したベシクルは、 $^1\text{O}_2$ の発生場として適しており、酸化反応器として有効であると考えられる。

### 2. 研究の目的

本研究の目的は、光増感剤であるPam(図1)を吸着させたベシクル(ベシクル固定型増感剤)を、 $^1\text{O}_2$ 発生剤として位置づけ、光照射によって得られた $^1\text{O}_2$ による有機化合物の酸化反応系を構築することである。ベシクル固定型増感剤の調製条件を明らかにし、Pamをベシクルへ吸着させた場合の $^1\text{O}_2$ の発生効率を調べる。また、ベシクルとの相互作用が大きなPamとして、二つのアルキル基を有する錯体を新規に合成する。さらに、生成した $^1\text{O}_2$ を効率よく利用できる反応系を構築する。

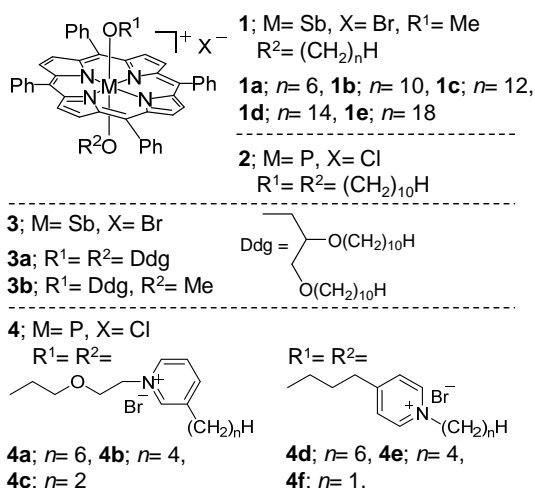


図1. 研究で使用した Pam

### 3. 研究の方法

#### (1) 新規 Pam の合成

##### ① Pam (3) の合成

既報にしたがって、1,2-*O*-ジデシル-*sn*-グリセロール (Ddg-OH) を合成した。3a は、Sbポルフィリンのジブromo錯体 (SbBr<sub>2</sub>tpp) に Ddg-OH を2段階で反応させ、3b は、ブromoメトキソ錯体 (SbBr(MeO)tpp) に Ddg-OH を一段階で反応させて合成した。

##### ② Pam (4) の合成

P テトラフェニルポルフィリンのジヒドロキソ錯体 (P(OH)<sub>2</sub>tpp) にビス(2-ブromoエチル)エーテルを反応させ、次いで、3-アルキルピリジンを反応させることで、4a-4c を合成した。また、P ポルフィリンのジクロロ錯体 (PCL<sub>2</sub>tpp) に、4-ピリジンプロパノールを反応させ、ブromoアルカンによる *N*-四級化を行うことで、4d-4f を合成した。

#### (2) ベシクル溶液の調製

ベシクル溶液は、以下に示す2つの方法で調製した。一つ目は、水溶液-有機溶媒二相系から有機溶媒を除去して調製する Moscho 法を用いて、1,2-ジパルミトイル-*sn*-グリセロール 3-ホスホコリン (DPPC) からなるベシクルを調製した。この溶液にオクタデシルローダミンを添加し、共焦点レーザー走査型顕微鏡 (CLSM) を用いて観察することで、約 10  $\mu\text{m}$  の直径を有するベシクルの生成を確認した。このベシクルは、遠心分離による回収が可能のため、Pam のベシクルへの吸着実験に用いた。二つ目は、DPPC の薄膜を水和して調製する Bangham 法を用いて、粒径分布が 60-300 nm で平均粒径が 83 nm のベシクルを調製した。光散乱が少ないため、ベシクル中における Pam による光増感酸化反応に用いた。

#### (3) Pam のベシクルとの相互作用

##### ① ベシクルへの吸着実験

ベシクル溶液 (Moscho 法、[DPPC] = 0.1 mM) に様々な濃度の Pam 水溶液 (2-30  $\mu\text{M}$ , 200  $\mu\text{L}$ ) を加えた。25  $^{\circ}\text{C}$  の恒温槽にて1時間放置後、この溶液を遠心分離した上澄み液の吸収スペクトルを測定し、ベシクルへの Pam の吸着量を算出した。

##### ② ベシクルからの脱着実験

Pam (1  $\mu\text{M}$ ) および DPPC (0.2 mM) を含む CHCl<sub>3</sub>-MeOH 溶液 (5/1 v/v, 2 mL) を用いて、Moscho 法によって Pam/ベシクル複合体溶液を調製した。得られた Pam/ベシクル複合体水溶液に含まれる DPPC および Pam の定量を行った。次に、別の Pam/ベシクル複合体水溶液 (1 mL) を遠心分離し、上澄み液 (0.9 mL) を Pam/ベシクル複合体を含まない緩衝溶液と入れ替え、均一にする操作(脱着操作)を1~5回行い、再度、DPPC および Pam の定量を行い、DPPC と Pam のモル比 (*R*) を遠心分離回数で比較した。

#### (4) 光増感酸化反応

Pam の水溶液と DMA の MeOH 溶液をベシクル溶液 (Bangham 法) に添加し、DPPC (0.2 mM)、Pam (2  $\mu$ M)、DMA (0.91–5  $\mu$ M) を含む水溶液 (3 mL) を石英セル (1 $\times$ 1 cm) 内に調製した。この溶液に、25  $^{\circ}$ C において蛍光分光光度計の励起光 (550 nm) を一定時間照射した後、375 nm を励起光とする DMA の蛍光を測定することで、残存する DMA 濃度を定量した。

#### (5) 量子収率の決定

DMA の光酸化による減少の量子収率は、**1c** への 419 nm 照射 ( $6.09 \times 10^{-8}$  einstein  $\text{min}^{-1}$ ) による実験によって決定し、550 nm 照射 ( $5.00 \times 10^{-8}$  einstein  $\text{min}^{-1}$ ) での結果と比較することで決定した。MeOH 中における **1c** (2  $\mu$ M) による DMA の酸化反応の量子収率は  $2.98 \times 10^{-3}$  であり、ベシクル中での量子収率は、この値を基準にして決定した。

#### (6) Pam/ベシクル複合体での蛍光消光実験

##### ① DMA による消光

DMA から Pam への光励起電子移動を探索するために、DMA の添加による Pam の蛍光消光実験を行った。DMA (0–1.0  $\mu$ M) および Pam (2.0  $\mu$ M) を含むベシクル溶液 (3 mL) において 560 nm を励起光とする Pam の蛍光スペクトルを測定した。DMA 非存在下および存在下での Pam の 597 nm における蛍光強度比  $F_0/F$  を DMA 濃度に対して Stern-Volmer (S-V) プロットを行い、 $K_{SV}$  を算出した。脂溶性の DMA はベシクルに吸着すると考え、ベシクル中での DMA の濃縮率 (7300 倍) で DMA 濃度を補正した。

##### ② KI による消光

Pam/ベシクル複合体水溶液 (7 mL) に  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  水溶液 (10 mM, 5  $\mu$ L) を加え、エッペンチューブに 1 mL ずつに分け、KI 濃度が 0–80 mM になるように KI 水溶液 (4 M) をそれぞれ添加し、560 nm を励起光とする Pam の蛍光スペクトルを測定した。さらに KI 非存在下および存在下での Pam の蛍光強度比  $F_0/F$  を KI 濃度に対して S-V プロットを行い、 $K_{SV}$  を算出した。

#### (7) タンパク質との相互作用評価

##### ① ヒト血清アルブミン (HSA) の添加による Pam (4) の吸収スペクトル測定

**4** (3  $\mu$ M)、HSA (0–60  $\mu$ M) を含むリン酸緩衝溶液 (0.1 M, pH7.6) を調製し、25  $^{\circ}$ C にて 1 時間静置した後、**4** の Soret 帯における吸収スペクトルを測定し、430 nm 付近の極大吸収波長を記録した。

##### ② 蛍光消光実験

①と同じ溶液において、430 nm 励起における **4** の蛍光スペクトルを測定し、615 nm 付近の発光極大における蛍光強度を記録した。さらに、**4** (3  $\mu$ M)、*L*-トリプトファン (0–10 mM) を含むリン酸緩衝溶液 (0.1 M, pH7.6) を調製

し、同様に蛍光スペクトルを測定し、蛍光強度を記録した。また、HSA (10  $\mu$ M)、**4** (0–5  $\mu$ M) を含むリン酸緩衝溶液 (0.1 M, pH7.6) を調製し、25  $^{\circ}$ C にて 1 時間静置した後、230 nm 励起における HSA の蛍光スペクトルを測定し、330 nm 付近の発光極大における蛍光強度を記録した。

#### 4. 研究成果

##### (1) 新規 Pam (3, 4) の合成

###### ① 二本鎖を有する Pam (3)

ベシクルの二分子膜は、二本のアルキル鎖 (二本鎖) を有するリン脂質から構成されることから、Pam の軸配位子に同様の二本鎖を導入することで、二分子膜へ強く結合し、脱着されにくくなるものと考えられる。そこで、**Sb** 錯体の両側あるいは片側に 1,2-ジ-*O*-デシル-*sn*-グリセロールを導入した **3a** および **3b** を合成した。**3a** は水への溶解性をほとんど示さず、**3b** では 0.158 mM となった。

###### ② アルキルピリジニウムを有する Pam (4)

ベシクルに代わる反応場として、タンパク質に注目した。例えば、ヒト血清アルブミン (HSA) は、脂溶性物質との親和性が高いことが知られている。そこで、どのような化学構造が Pam の脂溶性に影響するかを調べる目的で、アルキルピリジニウム基を軸配位子に導入した **4** を合成した。

##### (2) Pam とベシクルとの相互作用

###### ① Pam のベシクルへの吸着性

ベシクル溶液に一定量以上の **1a–1d** を添加すると、**1** の吸着量が頭打ちとなったことから、ベシクルへの **1** の吸着がラングミュア型であることが分かった。そこで、式 1 に従って、 $[\mathbf{1}]_F$  に対して  $[\mathbf{1}]_F / N_{ad}$  をプロットしたラングミュアプロットを作成した。**1c** での結果を図 2 に示す。ここで、 $[\mathbf{1}]_F$  は、吸着平衡時のフリーの **1** 濃度を、 $N_{ad}$  は **1** の吸着量を示す。

$$[\mathbf{1}]_F / N_{ad} = 1/N_S \cdot [\mathbf{1}]_F + 1/(N_S \cdot K_{ad}) \quad (1)$$

その結果、良好な直線関係が得られ、直線の傾きおよび切片から、吸着定数 ( $K_{ad}$ ) および飽和吸着量 ( $N_S$ ) を求めた。 $N_S$  は **1** の軸アルキル基の炭素数 ( $n$ ) に関わらず同程度の値となった。一方、 $K_{ad}$  は、 $n$  の増加と共に大き

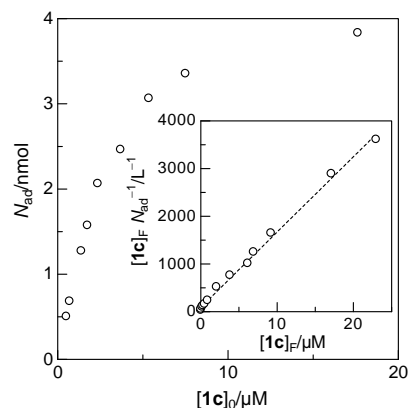


図 2. **1c** のベシクルへの吸着等温線とラングミュアプロット (挿入図)

くなり、 $n = 12$  で頭打ち ( $2.87 \times 10^6 \text{ M}^{-1}$ ) となった。したがって、**1** のベシクルへの吸着には、**1** の軸アルキル鎖とベシクルの二分子膜との相互作用が重要であることがわかった。一方、**1e** は LP へ吸着されるものの、ラングミュア型とはならなかった。**1e** は水中での自己会合性が強いことから、ベシクル上で会合化しているものと考えられる。

新規に合成した **3** についても、同様の吸着実験を行った。ところが、吸着等温線はラングミュア型とはならず、**3** の添加とともに、ベシクルへの吸着量が上昇した。**3** は会合した状態でベシクルに吸着したものと考えられる。このことから、**3**/ベシクル複合体では、調製条件を変更する必要があることが示唆された。

#### ② Pam のベシクルからの脱着性

①の結果を踏まえ、Pam/複合体の調製方法を変更することとした。すなわち、Moscho 法によるベシクル調製に際し、DPPC とともに Pam を添加した  $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$  混合溶液を用いてベシクルを形成させた。したがって、ベシクルからの Pam の脱着性を評価することで、Pam とベシクルとの親和性を評価した。図 3 に、Pam に対する DPPC のモル比 ( $R$ ) を、脱着操作回数に対してプロットした。軸配位に長鎖アルキル鎖を持たない  $[\text{Sb}(\text{OMe})_2\text{tpp}]\text{Br}$  では、脱着操作を繰り返すことで  $R$  値の増大が見られ、ベシクルに対する結合性が弱いことが分かった。軸配位にアルキル鎖を有する Pam では、脱着操作による  $R$  値の変化が見られず、Pam は、ベシクルに強く結合し脱着しづらいものと考えられる。また、両方の軸配位に長鎖アルキル鎖を有する **2**、**3a** の  $R$  値は、片方の軸配位に長鎖アルキル鎖を有する **1c**、**3b** の  $R$  値よりも大きくなり、ベシクルへの結合様式に違いがあるものと考えられる。

#### (3) ベシクル中における **1c** の DMA による蛍光消光

ベシクルへの  $K_{\text{ad}}$  が大きかった **1c** を選択し、**1c**/ベシクル複合体への DMA の添加による **1c** の蛍光消光実験を行った。DMA をベシクルに添加すると、全ての DMA がベシクルに吸着されることから DMA 濃度はベシクルの二分子膜内濃度とした。すなわち、3 mL のベシ

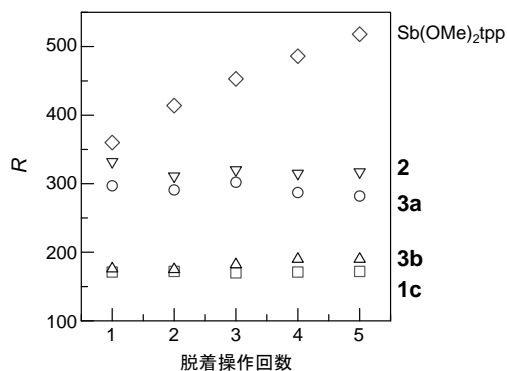


図 3. ベシクルからの Pam の脱着

クル溶液に含まれる  $0.3 \mu\text{mol}$  の DPPC 分子の体積は、 $0.413 \mu\text{L}$  と見積もられることから、濃縮率 7300 倍を算出した。S-V 解析の結果、 $K_{\text{SV}} = 29.3 \text{ M}^{-1}$  が得られ、 $[\text{Sb}(\text{OMe})_2\text{tpp}]\text{Br}$  の蛍光寿命 ( $1.7 \text{ ns}$ ) から、拡散速度に近い蛍光消光速度定数  $k_{\text{Q}} = 1.7 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  が得られた。したがって、ベシクル内では、DMA から **1c** への光励起電子移動が効率よく起こることが分かった。

#### (4) ベシクル中での DMA の **1** 光増感反応

蛍光性 DMA は、Pam による光増感反応によって生成した  $^1\text{O}_2$  による酸化、あるいは、Pam による電子移動酸化によって生成した  $\text{DMA}^{+\bullet}$  の酸化により、無蛍光性のエンド過氧化物 ( $\text{DMA-O}_2$ ) を生成する。そこで、**1** による光増感酸化反応の反応効率を、DMA を基質として検討した。**1** ( $0.2 \mu\text{M}$ ) および DMA ( $2.7\text{--}15.0 \text{ nmol}$ ) を吸着させたベシクル溶液 (3 mL) に、**1** の Q 帯に相当する  $550 \text{ nm}$  光を照射し、DMA の光増感反応を行った。光照射時間とともに、DMA 由来の蛍光が減少したことから、DMA の酸化反応を確認した。各 DMA 濃度で得られた DMA の減少の経時変化 (図 4) から、反応の量子収率 ( $\Phi$ ) を算出した。

色素増感酸化反応は、二つの反応経路で進行することが提案されている。一つは、Type I 反応と呼ばれる、励起一重項状態の増感剤 ( $^1\text{I}^*$ ) と基質との間の電子移動経路で起こる反応であり、もう一つは、Type II 反応と呼ばれる、 $^1\text{I}^*$  が励起三重項 ( $^3\text{I}^*$ ) となり、酸素との間でエネルギー移動を起こして  $^1\text{O}_2$  を生成する反応である (図 5)。どちらの反応経路も、エネルギーレベル的には起こりうることから、Type I および Type II の両方を含めた反応機構を検討する必要がある。したがって、式 2 の  $\Phi$  は、Type I および Type II 反応での  $\Phi$  の合計となる。式 2 を式 3 に変換し、 $[\text{DMA}]^{-1}$  に対して  $f\Phi$  をプロットすると傾き

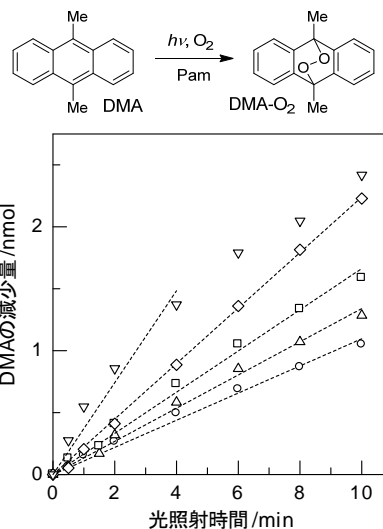


図 4 **1c** を増感剤としたベシクル中における DMA 減少量の時間変化。[DMA] = 2.7 (○), 3.3 (△), 4.1 (□), 8.2 (◇), and 15 nmol (▽)。

がゼロの直線関係が得られたことから、Type II 反応の寄与は小さいものと考えられる (図 6A)。したがって、 $\beta' k_1/k_Q$  を無視した式 4 を用いて解析を行い、[DMA] に対して  $\Phi$  を逆数プロットして得られる傾きから  $k_Q \tau = 32.9 \text{ M}^{-1}$  が得られた (図 6B)。この値は、DMA の添加による **1c** の蛍光消光から得られた値とほぼ一致した。また、 $^1\text{O}_2$  の消光剤として知られる  $\text{NaN}_3$  の添加には影響されないことが分かった。したがって、ベシクル内に DMA と **1c** を共存させた場合、DMA の光増感酸化反応は、Type I 経路で起こることが明らかとなった。

### (5) Pam 固定化ベシクルの最適化

Type I 経路の抑制のため、DMA と **1** とを別々のベシクル溶液として調製した後、混合させ、光酸化反応を行った。 $\text{NaN}_3$  の添加効果を調べたところ、反応がある程度抑制され、Type II 経路での反応が起こりうるということが分かった。ところが、DMA 固定化ベシクルの添加によって、**1c** の蛍光が消光されたことから、Type I 反応の完全な抑制はできていないことが分かった。この理由を探るため、水溶性の

$$\phi = \left( \frac{k_Q [\text{DMA}]}{\tau^{-1} + k_Q [\text{DMA}]} \right) \alpha \beta + \left( \frac{k_1}{\tau^{-1} + k_Q [\text{DMA}]} \right) \beta' \quad (2)$$

$$f\phi = \alpha \beta + \frac{\beta' k_1}{k_Q} \frac{1}{[\text{DMA}]}, \quad f = \left( 1 + \frac{1}{k_Q \tau [\text{DMA}]} \right) \quad (3)$$

$$\frac{1}{\phi} = \frac{1}{\alpha \beta} \left( 1 + \frac{1}{k_Q \tau [\text{DMA}]} \right) \quad (4)$$

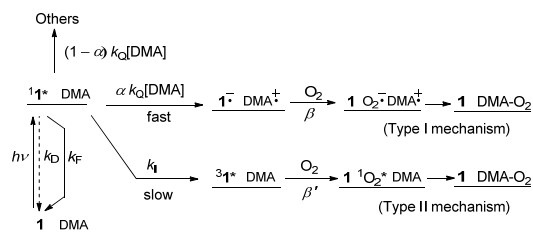


図 5 1 による DMA の光酸化反応機構。  $k_Q$ : DMA による **1** の蛍光消光速度定数、 $\alpha$ :  $^1\text{1}^*$  から DMA への電子移動効率、 $\beta$ :  $\text{DMA}^+$  から  $\text{DMA-O}_2$  への経路の効率、 $\beta'$ :  $^3\text{1}^*$  から  $\text{DMA-O}_2$  への経路の効率

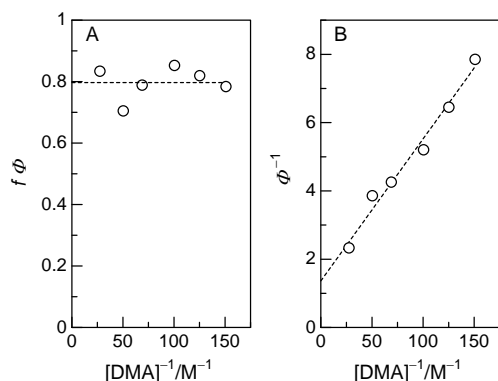


図 6. 光酸化反応の解析用プロット。(A)  $f\phi$  の [DMA] 依存性、(B) [DMA] に対する  $\phi$  の両逆数プロット

高い KI の添加による **1**/ベシクル複合体の蛍光消光実験を行い、**1** の吸着様式を探ることとした。**1**/ベシクル複合体では、**1** の蛍光が効率よく消光したことから、**1** のポルフィリン環は、水-ベシクル界面に存在することが分かった。

そこで、Pam を **3** に変更し、あらかじめ有機溶媒中で DPPC と混合後にベシクルを形成させ、**3**/ベシクル複合体を調製し、DMA/ベシクル複合体の添加による光酸化反応を行った。この系では、 $\text{NaN}_3$  による酸化反応の大きな抑制効果が見られ、Type II 経路の割合が向上したと考えられる。さらに、KI の添加による **3** の蛍光消光はほとんど見られず、**3** がベシクルの二分子膜内部に配向したものと考えられる。従って、Type I 経路の抑制には、Pam のベシクル内での配向制御が重要であることが明らかとなった。

### (6) Pam (**4**) と HSA タンパク質との相互作用

HSA は、血液内において両親媒性化合物を吸着し、運搬する機能を有している。HSA との相互作用が高いことは、Pam の脂溶性と深い関連がある。そこで、Pam の脂溶性評価として、また、ベシクルに代わる反応場として HSA に着目し、アルキルピリジニウム基を有する Pam (**4**) と HSA との親和性を、各種分光学的解析によって評価した。

まず、HSA 中に存在するトリプトファンあるいはチロシン残基由来の蛍光が、**4** の吸着によって消光することを用いて、式 5 にしたがって結合定数 ( $K$ ) および結合部位数 ( $a$ ) を求めた (図 7、方法 A)。

次に、**4** 水溶液に、様々な濃度の HSA を添加して吸収スペクトルを測定したところ、**4** の Soret 帯が長波長シフトした。この変化は、HSA への吸着によって **4** の発色団周囲の環境が変化したことに起因すると考え、スペクトルのシフト量と HSA の添加量から、式 6 にしたがって  $K$  を算出した (図 8A、方法 B)。さらに、同溶液を用いて、**4** 由来の蛍光スペクトルを測定すると、HSA の添加による消光が観察された。これは、**4** が HSA のトリプトファン残基付近に吸着したことに伴う電子

$$\log (F_0/F - 1) = \log K + a \log [1] \quad (5)$$

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda_{\infty} - \lambda} = K \left( [\text{HSA}] - \frac{\Delta\lambda}{\lambda_{\infty} - \lambda_0} [\mathbf{4}] \right), \quad \Delta\lambda = \lambda - \lambda_0 \quad (6)$$

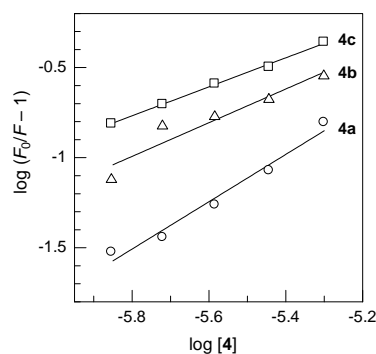


図 7. 方法 A による  $K$  の算出

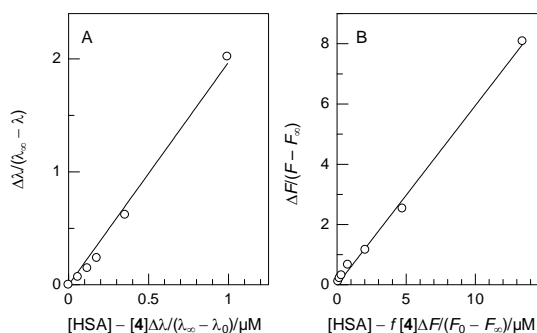


図 8. (A)方法 B および(B)方法 C による 4a の K の算出

$$\frac{F_0}{\Delta F} = \frac{1}{fK_{SV} [HSA]} + \frac{1}{f}, \quad \Delta F = F_0 - F \quad (7)$$

$$\frac{\Delta F}{F - F_\infty} = K \left( [HSA] - f \frac{\Delta F}{F_0 - F_\infty} [4] \right), \quad \Delta F = F_0 - F \quad (8)$$

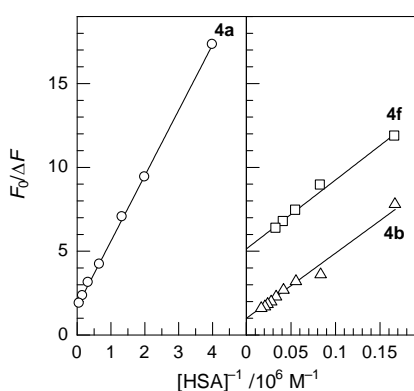


図 9. HSA による 4 の改良型 S-V プロット

動消光である。そこで、改良型 S-V 解析 (式 7) を行ったところ、トリプトファン残基付近に吸着する 4 の割合 ( $f$  値) が、誘導体によって異なることが分かった (図 9)。さらに、この  $f$  と、蛍光強度の HSA 濃度依存性から、式 8 にしたがって  $K$  を算出し (図 8B、方法 C)、4 を分類した。

$f=1$  の 4b、4c は、部位選択的に HSA へ吸着した。4a、4d、4e は  $f=0.6$  であり、二カ所の結合部位に同様の親和性で吸着した。 $n=1$  の 4f は  $f=0.2$  で、ほとんどの 4f はトリプトファン残基から遠くに結合することが分かった。また、4a-4c では、炭素数  $n$  の増加に伴って  $K$  が大きくなり、4a では  $2.0 \times 10^6 \text{ M}^{-1}$  に達した。したがって、4 のアルキル基が HSA の疎水ポケットと相互作用することで、結合したことが明らかとなった。

## 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 2 件)

- ① J. Matsumoto, T. Beppu, T. Shiragami, M. Yasuda, Mechanistic analysis of the fluorescence quenching of dodecyloxo (methoxy)tetraphenylporphyrinatoantimony

by 9,10-dimethylantracene in an artificial membrane constructed by a phospholipid liposome, Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry, 査読有, 249, 2012, 47-52

DOI: 10.1016/j.jphotochem.2012.09.005

- ② J. Matsumoto, T. Kubo, T. Shinbara, N. Matsuda, T. Shiragami, M. Fujitsuka, T. Majima, M. Yasuda, Spectroscopic Analysis of the Interaction of Human Serum Albumin with Tricationic Phosphorus Porphyrins Bearing Axial Pyridinio Groups, Bulletin of the Chemical Society of Japan, 査読有, 86, 2013, 1240-12471

DOI:10.1246/bcsj.20130191

[学会発表] (計 6 件)

- ① 松本 仁、白上 努、保田昌秀、リン脂質リポソームに対する水溶性アンチモンポルフィリンの親和性、第 34 回日本光医学・光生物学会、2012 年 07 月 28 日～2012 年 07 月 29 日、神戸商工会議所
- ② 松本 仁、白上 努、保田昌秀、ピリジニオ軸配位リンポルフィリン三価カチオン錯体のヒト血清アルブミンへの吸着、2012 年光化学討論会、2012 年 09 月 12 日～2012 年 09 月 14 日、東京工業大学 大岡山キャンパス
- ③ 佐藤俊介、松本 仁、白上 努、保田昌秀、軸配位に糖を有するリンポルフィリンの合成とタンパク質との相互作用、2012 年日本化学会西日本大会、2012 年 11 月 10 日～2012 年 11 月 11 日、佐賀大学 本庄キャンパス
- ④ J. Matsumoto, Spectroscopic analysis of interaction between water-soluble phosphorus porphyrins and proteins, 日本化学会第 93 春季年会 (招待講演), 2013 年 03 月 23 日～2013 年 03 月 25 日、立命館大学びわこ・くさつキャンパス
- ⑤ 松本 仁、白上 努、保田昌秀、水溶性リンポルフィリンのヒト血清アルブミンとの相互作用の分光学的解析、第 35 回日本光医学・光生物学、2013 年 07 月 12 日～2013 年 07 月 13 日、アクティシティ浜松
- ⑥ J. Matsumoto, T. Shiragami, M. Yasuda, Spectroscopic analysis of the interaction of human serum albumin with water-soluble phosphorous porphyrin, The 9th Lorea-Japan Symposium on Frontier Photoscience (招待講演), 2013 年 11 月 24 日～2013 年 11 月 27 日, Seoul National University

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

松本 仁 (MATSUMOTO, Jin)

宮崎大学・工学部・准教授

研究者番号: 90363572