

機関番号：32660
研究種目：基盤研究（C）
研究期間：平成 20 年 4 月 ～平成 23 年 3 月
課題番号：20550098
研究課題名（和文） 巨大・複合機能システムをつくるための「超分子合成化学」
研究課題名（英文） Supramolecular Synthetic Chemistry Constructed for Giant and Complicated Functional Systems
研究代表者
佐竹 彰治（SATAKE AKIHARU）
東京理科大学・理学部第二部化学科・准教授
研究者番号：00277831

研究成果の概要（和文）：光機能性分子であるポルフィリン誘導体を基盤とした複数の超分子システムの開発に成功した。トリスポルフィリン誘導体を自己組織化させると超分子ポルフィリンナノリングが定量的に生成する。この内部にエネルギー受容体をゲスト分子として導入することに成功した。また、6 個の安息香酸を有するポルフィリンナノリングを垂直に連結した超分子ポルフィリン組織体の構築にも成功した。これらは人工光合成系への応用が期待される。

研究成果の概要（英文）：Some supramolecular systems based on porphyrin derivatives have been constructed. Trisporphyrin derivatives gave supramolecular nanoring spontaneously. Supramolecular composites of the nanoring and energy acceptors were produced by complementary metal-ligand coordination. Tube-like supramolecular structures were also constructed from porphyrin nanorings having six benzoic acid groups by complementary hydrogen bondings. These results must contribute to artificial photosynthesis and nanochemistry.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
H20 年度	1,600,000	480,000	2,080,000
H21 年度	1,100,000	330,000	1,430,000
H22 年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
総計	3,800,000	1,140,000	4,940,000

研究代表者の専門分野：超分子化学

科研費の分科・細目：複合化学・合成化学

キーワード：超分子化学、超分子合成化学、ポルフィリン

1. 研究開始当初の背景

有機合成化学のめざましい発展は、有機合成化学者に「もはや作れない物質はない」との錯覚を起こさせる。それでは、現在の技術だけで、生物の行っているエネルギー変換システムやダイナミックな機能を人工的に構築できるであろうか？答えは否である。代表者は、機能性分子が互いに相関する巨大システムや複合システムを効率的に

造る方法論の必要性を強く感じ、本研究を提案するに至った。

2. 研究の目的

本研究では、仕掛けを有するユニット分子を超分子自己組織化させ、大きさが数ナノメートルを超える巨大な超分子系や複数の機能性分子が組合わされた複合超分子系を効率よく構築する方法論の開発とその機能発

現の開発を目的とする。

3. 研究の方法

(1) 光合成の人工モデル系として、ナノメートルサイズの穴をもつポルフィリンナノリング内にエネルギー受容体（アクセプター）を超分子化学的に導入し、光捕集アンテナアクセプター複合体を構築する。定常光の蛍光分光法や過渡吸収分光法を用いて、その機能を調べる。

(2) 2枚のイミダゾリルポルフィリンが連結したチオフェニレン誘導体を化学合成し、これを自己組織化させてリング状超分子を構築する。さらにそれをオレフィンメタセシス反応で共有結合安定化し、クロマトグラフィーによる単離と質量分析法による構造解析を行う。

(3) 接続分子（チオール基有するイミダゾリル亜鉛ポルフィリン）で修飾した金ナノ粒子を平滑な基板上に分散させ、そこにビスイミダゾール亜鉛ポルフィリン2分子を1,3-ブタジインで連結した配線分子を用いて接続する。

(4) 紅色光合成細菌の光捕集アンテナモデル系として、安息香酸を上下3個ずつ、計6個を取り付けたポルフィリンナノリングを化学合成し、ナノリング間の協同的な水素結合を利用したナノチューブの構築を試みる。構築したナノチューブ内での励起エネルギー移動を調べる。

4. 研究成果

(1) 光合成のモデル系として、ナノメートルサイズの穴をもつポルフィリンナノリング内にエネルギー受容体（アクセプター）を超分子化学的に導入し、光捕集アンテナアクセプター複合体を構築することに成功した。蛍光スペクトル測定装置を用いて、ポルフィリンナノリングを励起するとエネルギー移動を経て、内部のアクセプター分子からの発光が観測された。蛍光寿命測定装置によりエネルギー移動効率は約90%と見積られ、超分子内での効率的なエネルギー移動が起きていることが明らかとなった。この成果は人工光合成につながる意義のある研究である。

(2) チオフェニレン連結ビスイミダゾリル亜鉛ポルフィリン分子（単位分子）のチオフェン部の3, 4位にオクチル基を導入し、超分

子自己組織化することにより、単位分子が7～10個自己組織化した巨大環状体が、効率的に構築できた。得られた大環状体はオレフィンメタセシス反応による共有結合固定化によって安定化することができ、それぞれの環状体を単離することに成功した。この成果は巨大超分子を構築する新しい方法論を提案するものである。

(3) 基板上で約200 nm離れた金ナノ粒子間を幅約1 nmの機能性ポルフィリン分子を用いて、自己組織的に配線することに成功した。原子間力顕微鏡による観測により、配線分子が基板に接地しながら金ナノ粒子を配線している様子が確認できた。この成果はナノ化学研究領域にインパクトを与えるものである。

(4) 上下に安息香酸を3個ずつ、計6個を取り付けた内径約2ナノメートルの穴をもつ樽状のポルフィリンナノリングの合成に成功した。カルボン酸をもつナノリング溶液は、クロロホルム中に単純に溶解することが不可能であったため、一旦アンモニウム塩として溶解し、系中で酢酸を添加することによって、カルボン酸体を発生させた。その結果、酢酸添加に伴って、紫外可視吸収スペクトルや蛍光スペクトルの変化が観測され、組織体が形成されていることが分かった。マイカ基板上に組織体溶液をキャストし、乾燥後、原子間力顕微鏡(AFM)を用いて表面を観測したところ、平均高さ約27 nmのナノ構造体が観測された。また、超分子ナノチューブの末端にのみ相互作用するエネルギー受容体をナノチューブに超分子化学的に導入し、ナノチューブ由来の蛍光スペクトル変化を追跡したところ、ナノチューブ部からエネルギー受容体へのエネルギー移動が観測され、光捕集アンテナ機能を有することが明らかとなった。 6.8×10^{-7} M濃度の溶液ではナノリングと受容体の複合体の化学量論比が約5:1となり、これはAFM観測の結果とほぼ一致した。この成果は人工光合成系の構築につながる意義のある研究であり、ナノ化学の発展にも大きく寄与するものである。

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9件）

1) Supramolecular Organization of Light-Harvesting Porphyrin Macrorings, Akiharu Satake, Shintaro Azuma, Yusuke

- Kuramochi, Shun Hirota, Yoshiaki Kobuke, *Chem. Eur. J.*, **2011**, *17*, 855 – 865.
- 2) Coordination-induced sliding motion of a complementary porphyrin-phthalocyanine dimer: fluorescence-based molecular switch, Akiharu Satake, Toshimasa Sugimura, and Yoshiaki Kobuke, *J. Porphyrins and Phthalocyanines*, **2009**, *13*, 326-335.
 - 3) Energy transfer followed by electron transfer in a porphyrin macrocycle and central acceptor ligand: A model for a photosynthetic composite of the light-harvesting complex and reaction center, Yusuke Kuramochi, Atula S. D. Sandanayaka, Akiharu Satake, Yasuyuki Araki, Kazuya Ogawa, Osamu Ito, Yoshiaki Kobuke, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 2317-2327.
 - 4) Single Supramolecular Porphyrin Wires Bridging Gold Nanoparticles, Akiharu Satake, Masakuni Fujita, Yusuke Kurimoto, and Yoshiaki Kobuke, *Chem. Commun.* **2009**, 1231-1233.
 - 5) Construction of Giant Porphyrin Macrorings Self-Assembled from Thiophenylene-Linked Bisporphyrins for Light-Harvesting Antennae, Kaori Fujisawa, Akiharu Satake, Shun Hirota, and Yoshiaki Kobuke, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 10735-10744.
 - 6) Stable Supramolecular Complex of Porphyrin Macroring with Pyridyl and Fullerenyl Ligands, Zafer Uyar, Akiharu Satake, Yoshiaki Kobuke and Shun Hirota, *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 5484-5487.
 - 7) Transmembrane Nanopores from Porphyrin Supramolecules, Akiharu Satake, Mika Yamamura, Masafumi Oda, Yoshiaki Kobuke, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6314-6315.
 - 8) Oxidation of Adamantane Catalysed by Imidazolylporphyrinatoiron(III) Complexes and Structural Studies of 5-Coordinating Iron(III) Porphyrin, Yuji Miyazaki, Akiharu Satake, and Yoshiaki Kobuke, *J. Mol. Cat. A: Chemical.*, **2008**, *283*, 129-139.
 - 9) Light-Harvesting Supramolecular Porphyrin Macroring Accommodating a Fullerene-Tripodal Ligand, Yusuke Kuramochi, Akiharu Satake, Mitsunari Itou, Kazuya Ogawa, Yasuyuki Araki, Osamu Ito, Yoshiaki Kobuke, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 2827-2841.
- [学会発表] (計 14 件)
- 1) ビス(クラウンベンズイミダゾール)の超分子二量体構造の置換基による影響、第 91 回日本化学会春季年会、**2011.3.28**.
 - 2) ポルフィリン超分子を用いた光捕集アンテナの構築、東京理科大学 錯体超分子化学の研究会、**2011.1.8**.
 - 3) Supramolecular porphyrin systems — How to construct? How to confirm?, Nihon University, “N.” Research Project Presents Mini Symposium on Supramolecules, **2010.11.11**.
 - 4) パイ-アリルパラジウム錯体が連結した 1,4-ベンゾキノンの合成と機能、第 60 回錯体化学討論会、**2010.9.30**.
 - 5) ビスクラウンイミダゾリルパラジウム錯体の超分子自己組織化、日本化学会第 90 春季年会、**2010. 3. 26**.
 - 6) π -アリルパラジウム錯体を有する 1,4-ベンゾキノンの合成と性質、日本化学会第 90 春季年会、**2010. 3. 26**.
 - 7) 超分子ポルフィリンナノリングの超分子組織化と光捕集アンテナ機能、第 59 回錯体化学討論会、**2009.9.25**.
 - 8) 配位子にキノン基を有する η^3 -アリルパラジウム錯体の光還元と反応性、第 59 回錯体化学討論会、**2009.9.25**.
 - 9) ビスクラウンイミダゾリルパラジウム錯体の超分子自己組織化、第 59 回錯体化学討論会、**2009.9.26**.
 - 10) 超分子ポルフィリンナノリングのホストゲスト化学、第 5 回ホスト・ゲスト化学シンポジウム、**2009.5.31**.
 - 11) Fifth International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (ICPP-5), “Coordination-induced selective transformation of complementary porphyrin-phthalocyanine dimer”, (Moscow) **2008. 7. 10**.
 - 12) The 8th GIST/NAIST Joint Symposium on Advanced Materials, “Dynamic Supramolecular Systems using Porphyrin-Phthalocyanine Dyads”, (Nara) **2008. 11. 27**.

- 13) 第39回錯体化学若手の会 近畿地区勉強会 (阪大吹田) 平成20年11月22日、講演タイトル「超分子ポリフィリリングの超分子化学」
- 14) 技術情報協会「カーボンナノチューブ」セミナー (北区王子北とぴあ) 平成20年4月23日 (水)、講演タイトル「カーボンナノチューブの修飾による分散化と複合機能材料の合成」

[図書] (計1件)

- 1) 注目の論文「ベストパートナーは多くの出会いで探せ!」、佐竹彰治、化学、化学同人、**2010**, 65, 62-63.

[その他]

ホームページ等

http://www.rs.kagu.tus.ac.jp/sata_lab/

6. 研究組織

(1) 研究代表者

佐竹 彰治 (SATAKE AKIARU)

東京理科大学・理学部第二部化学科・准教授

研究者番号 : 00277831