

平成21年 5月14日現在

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2007-2008

課題番号：19750034

研究課題名（和文） 電子移動還元およびラジカル種によるDNA損傷機構の解明

研究課題名（英文） Clarification of Mechanisms on DNA Damage by Electron-Transfer Reduction and Radical Species

研究代表者

大久保 敬（OHKUBO KEI）

大阪大学・大学院工学研究科・特任研究員

研究者番号：00379140

研究成果の概要：

DNAの損傷は突然変異を引き起こし、細胞の死やがん化の原因となる。そのためこのDNA損傷の化学反応を制御する機構の解明は、次世代の医療の新手法開発にもつながる極めて重要な課題である。本研究では、様々なラジカル種（アルキルラジカル・活性酸素種）とDNAおよび核酸塩基との反応について、中間体の検出や各種速度論的解析の結果をもとに損傷機構の解明を行った。

交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,900,000	0	1,900,000
2008年度	1,400,000	420,000	1,820,000
総計	3,300,000	420,000	3,720,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・有機化学

キーワード：有機物理化学・電子移動化学

## 1. 研究開始当初の背景

DNAは生命活動に不可欠なタンパク質の遺伝情報を担っている。このDNAを構成する核酸塩基は、生体内で発生する様々なラジカル種、活性酸素種により損傷を受けることが広く知られているが、DNAの詳細な切断機構については未だ明らかになっていない部分も多い。このような損傷は癌や老化の原因となるため、このDNA損傷の化学反応を制御するメカニズムを解明することは非常に重要である。生体内で起こる可能性のあるDNA損傷は以下の機構があげられる。

①電子移動酸化によるDNA損傷

②DNAの酸素活性種によるDNA損傷

③有機ラジカルによるDNA損傷

## ④電子移動還元によるDNA損傷

①については、1998年5月の*Chem. Rev.*に掲載されたDNA切断に関する特集号で報告されているように、反応生成物の解析やSteenkenらのパルスラジオリシスを用いた中間体ラジカルの検出、および理論計算などの多岐にわたる研究によって、その機構の詳細が明らかにされてきている。しかし、②については活性酸素種としてスーパーオキシドアニオンや一重項酸素などによるDNA損傷については、数多くの研究が行われているが、アルキルペルオキシラジカルとの反応性についてはほとんど報告例が無い。また③については、ラジカル種の核酸塩基への付加反応、および、核酸塩基からの水素引き抜き反

応の両方が考えられ、それぞれの反応機構については不明な点が多く残されている。さらに④については、チミンラジカルアニオンの検出が 1992 年に行われたのみで (Steenken *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4701)、他の核酸塩基については、全く研究が例く、電子移動還元による DNA 損傷についてもまだわかっていなかった。最近我々は生体分子である補酵素 NADH を光励起することによって DNA が電子移動還元され、DNA 損傷が引き起こされることを初めて見いだした (*J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12372)。本申請研究では、DNA 損傷の研究においてこれまで特に未解明の部分の多い②③④に焦点を絞って研究を行った。特に DNA 損傷過程で発生する中間体ラジカルの検出については、分光学的手法などを始めとする物理化学的手法を用いることによって行った。

## 2. 研究の目的

本申請研究では、まず、DNA 損傷を起こすために活性種を発生させなければならない。そこで、次の方法で活性種を発生させ、DNA 切断および各核酸塩基の反応性の比較について検討を行った。②で用いるアルキルペルオキシラジカルは、すでに報告されているアゾ化合物の光分解などを用いる方法で行った (Ingold *et al.*, *Chem. Res. Toxicol.* **2003**, *16*, 1118)。③で用いるアルキルラジカルは、ビタミン B<sub>12</sub> や有機コバロキシム等に光照射を行い、金属-炭素結合を開裂させることによって発生させた。④で用いる電子移動還元剤は、光励起することで非常に強力な還元剤となることが分かっている補酵素 NADH などを用いた。上記活性種や、DNA が損傷されたラジカル中間体は常温あるいは水中では不安定であることが予想される。従って、低温でも行うことが出来るように有機溶媒に可溶性核酸塩基の合成も行い、DNA 損傷の活性種の溶液中での直接検出および反応機構の解明を行った。

### 1 核酸塩基の反応性における水素引き抜き過程の研究

これまで核酸塩基の反応性はおもに酸化電位のみが考慮されてきたが、本研究では、このあとに引き続いて起こる脱プロトン化の過程が反応性に大きな影響を及ぼしていることに着目した。核酸塩基の酸化活性には、このような酸化と脱プロトン化の全体の反応である水素引き抜きの活性が大きく関わっている。また、ESR 法を用いた活性の測定および反応中間体の検出もこれまでに行われていない新しい手法である。

### 2 生体内物質による DNA 損傷機構の解明

生体内で補酵素として働く NADH およびビタミン B<sub>12</sub> による DNA 光切断についての検討は、生体内で起こりうる反応であるため、生体機

能を理解する上で非常に興味深い。またこのような生体物質を用いることで副作用の少ない癌治療薬などへの応用に期待が持てるという点で大きな意義があると考えられる。

### 3 DNA の還元的損傷および還元的回復過程の総合的解明

修飾DNAに対する分子内電子移動還元損傷については最近になって数例の報告はあるが、DNAの電子移動反応による還元は、2006年に我々が報告したばかりである。しかし、その還元損傷過程についてはほとんど分かっていない。そこで本申請研究における生体内補酵素であるNADHの励起状態を用いて、電子移動還元によるDNAの損傷過程、損傷部位を検討することは全くこれまでに例のない独創的なものである。

### 4 有機溶媒中を用いた DNA 損傷の中間体ラジカル種の検出

DNA損傷を受けた核酸塩基の中間体ラジカル(ラジカルカチオン、ラジカルアニオン、中性ラジカル種)の検出は、これまでの報告のほとんどは水溶液中で行われてきた。しかし、水溶液中では加水分解や脱プロトン化などを受けて不安定ということである。そこで、核酸塩基のリボース部位をトリブチルシリル化し、有機溶媒に可溶性させて、低温の溶液中で検出を行った。トリブチルシリル化した核酸塩基は有機溶媒に可溶であるので中間体ラジカルの検出が可能になると考えられる。

活性酸素種の発生については、これまでに申請者らは、有機溶媒中で低温下において安定なペルオキシラジカル種の発生、および種々の基質との水素引き抜き反応について方法を確立しており、この手法を用いて、ESRによる水素引き抜き活性測定、および水素引き抜きラジカルの検出について検討を行った。有機ラジカルの発生については、ビタミンB<sub>12</sub>およびそのモデル錯体 (*J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 1105) の光誘起金属-炭素結合開裂を利用することによって行った。

## 3. 研究の方法

DNA の酸化による核酸塩基のラジカルカチオンの生成は、生体の老化現象の主要な原因であると考えられているが、実際に水溶液中でその反応中間体のラジカルの活性測定およびその直接検出が行われた例はこれまでにない。これまでに予備実験より、グアニンの酸化過程ではラジカルカチオンの生成後、脱プロトン化が起こっており、核酸塩基の反応性はこの脱プロトン化の過程が大きく影響を及ぼしていることが分かっている。本研究では核酸塩基の反応性をこの全体の反応である水素引き抜き反応の活性を直接評価した。以下、本申請研究において主に得られた結果を示す。

#### 4. 研究成果

##### 【アルキルラジカルによるDNA損傷機構の解明】

生体内で発色団となる補酵素 B<sub>12</sub> は、UVA 領域、さらに可視領域に強い吸収を持つことが知られており、光照射を行うことでそのコバルト-炭素結合が開裂し、アルキルラジカルを生成する。しかしこのようなアルキルラジカルによる直接的な DNA 切断については、まだよくわかっていない。そこで補酵素 B<sub>12</sub> から発生するアルキルラジカルによる DNA 損傷機構について詳細に検討を行った。

アルキル基としてメチル、およびベンジルをもつ B<sub>12</sub> モデル化合物である有機コバロキシムと、メチル基およびアデノシル基をもつ補酵素 B<sub>12</sub> (CH<sub>3</sub>Cbl、AdoCbl) を用いた。これらの錯体はいずれも光照射によってコバルト炭素結合がホモリティックに解裂し、アルキルラジカルとコバルト 2 価錯体を与えることが知られている。実際にそれぞれの化合物を加えた DNA 溶液について窒素下と酸素存在下で光照射を行い、DNA 切断の割合を調べた結果どの化合物を用いた場合でも酸素存在下ではほとんど DNA 切断が起こらないことがわかった。一方窒素下では、有機コバロキシムと CH<sub>3</sub>Cbl を加えた場合に効率のよい DNA 切断が見られ、AdoCbl ではその切断活性が低下した。従って、メチルラジカルが生成した場合に高効率の DNA からの水素引き抜きがおこっていると考えられる。

CH<sub>3</sub>Cbl に DNA の核酸塩基を加えて光照射を行ったところ、CH<sub>3</sub>Cbl の吸収スペクトルがすみやかにコバルト 2 価錯体由来のものに変化した。また、2 重らせん DNA を用いた場合にも、やはり効率よく CH<sub>3</sub>Cbl と光反応を起こすことがわかった。さらに反応後のサンプルからガスクロマトグラフィーによりメタンが検出され、メチルラジカルによる DNA からの水素引き抜きが起こることが明らかになった。CH<sub>3</sub>Cbl のコバルト-炭素結合の光によるホモリティックな解裂は、ESR 測定によりコバルト 2 価錯体を検出することによっても確認した。以上本研究では、補酵素 B<sub>12</sub> による DNA 切断を初めて見だし、アルキルラジカルによる実際の DNA 切断活性について明らかにすることができた。

##### 【活性酸素種によるDNA損傷機構の解明】

ヒドロキシルラジカルなどの活性酸素種 (ROS) が、DNA 損傷やタンパク質の変性を引き起こしていることが知られている。一方、カテコール系の神経伝達物質 (エピネフリン、ノルエピネフリン、L-ドーパ、ドーパミン) は、ROS の消去能を有する。この ROS の消去反応がプロトン共役電子移動を経て起こる場合は、金属イオンが中間体と相互作用す

ることによって安定化して、ROS 消去活性が向上することが報告されている。しかし、神経伝達物質による ROS 消去反応の金属イオンの影響についてはわかっていない。本研究では、カテコール系の神経伝達物質による ROS 消去反応の金属イオンの効果、ROS のモデル化合物の消去速度および、ヒドロキシルラジカルによる DNA 損傷の阻害効果について検討を行った。

室温、アセトニトリル中、ROS のモデル化合物であるガルビノキシルラジカル (GO<sup>•</sup>) は神経伝達物質によって効率よく消去された。その反応速度定数 (*k*) は、緑茶カテキンに匹敵することがわかった。この反応系に金属イオンの一つである過塩素酸マグネシウムを添加すると、マグネシウムイオン (Mg<sup>2+</sup>) の濃度の増加に伴って反応速度定数は顕著に増加した。これは中間体として生成する GO アニオンがマグネシウムイオン (Mg<sup>2+</sup>) によって安定化された結果、電子移動反応が加速したためであると考えられる。次に飽和酸素条件下、pBR322 DNA とニコチンアミドアデニンジマクレオチド (NADH) を含む緩衝溶液に 340 nm の光を照射した後に電気泳動を行うと、ヒドロキシルラジカル (OH<sup>•</sup>) によって DNA が切断されたフォーム II の割合が増加する。この反応系に神経伝達物質を添加すると、フォーム II の割合は低下し、DNA が切断されていないフォーム I の割合が増加した。これは神経伝達物質がヒドロキシルラジカルを効率よく消去していることを示している。この反応系に過塩素酸マグネシウムを添加して光照射した後に電気泳動を行うと、ドーパミンを加えた場合、マグネシウムイオン非存在下よりもフォーム I の割合が顕著に増加した。以上の結果から、ドーパミンによる ROS の消去活性はマグネシウムイオンによって顕著に増大することがわかった。

#### 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 6 1 件)

主要論文のみを掲載

1. Aliphatic C-H Bond Activation Initiated by a ( $\mu$ - $\eta^2$ :  $\eta^2$ -Peroxo) dicopper(II) Complex in Comparison with Cumylperoxyl Radical Matsumoto, T.; Ohkubo, K.; Honda, K.; Yazawa, A.; Furutachi, H.; Fujinami, S.; Fukuzumi, S.; Suzuki, M. *J. Am. Chem. Soc.* 2009, *131*, in press.

2. Tuning Charge Transfer in Novel Reaction Center Mimics Based on Th-Functionalized Fullerenes Spänig, F.; Kovacs, C.; Hauke, F.; Hartnagel, U.; Ohkubo, K.; Fukuzumi, S.; Guldi, D. M.; Hirsch, A. *J. Am. Chem. Soc.* 2009, *131*, in press.
3. Photoinduced Electron-Transfer Reduction of a Hydrochloride Salt of Dodecaphenylporphyrin with Conformational Distortion Nakanishi, T.; Kojima, T.; Ohkubo, K.; Fukuzumi, S. *J. Am. Chem. Soc.* 2009, *131*, 577-584.
4. Metal Quinolinolate-Fullerene(s) Donor-Acceptor Complexes: Evidence for Organic LED Molecules Acting as Electron Donors in Photoinduced Electron-Transfer Reactions D'Souza, F.; Maligaspe, E.; Zandler, M. E.; Subbaiyan, N. K.; Ohkubo, K.; Fukuzumi, S. *J. Am. Chem. Soc.* 2008, *130*, 16959-16967.
5. "Umpolung" Photoinduced Charge Separation in an Anion-bound Supramolecular Complex Sessler, J. L.; Karnas, E.; Kim, S. K.; Ou, Z.; Zhang, M.; Kadish, K. M.; Ohkubo, K.; Fukuzumi, S. *J. Am. Chem. Soc.* 2008, *130*, 15256-15257.
6. Proton Shift upon One-Electron Reduction in Ruthenium-Coordinated Pterins Miyazaki, S.; Ohkubo, K.; Kojima, T.; Fukuzumi, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008, *47*, 9669-9672.
7. (Pentamethylcyclopentadienyl)ruthenium  $\pi$ -Complexes of Metalloporphyrins: Platforms with Novel Photo- and Electrochemical Properties Cuesta, L.; Karnas, E.; Kynch, V. M.; Sessler, J. L.; Kajonkijya, W.; Zhu, W.; Zhang, M.; Ou, Z.; Kadish, K. M.; Ohkubo, K.; Fukuzumi, S. *Chem. Eur. J.* 2008, *14*, 10206-10210.
8. Highly Selective Synthesis of the Ring-B Reduced Chlorins by Ferric Chloride Mediated Oxidation of Bacteriochlorins: Effects of the Fused Imide vs Isocyclic Ring in Photophysical and Electrochemical Properties Liu, C.; Dobhal, M. P.; Ethirajan, M.; Missert, J. R.; Pandey, R. K.; Balasubramanian, S.; Sukumaran, D. K.; Zhang, M.; Kadish, K. M.; Ohkubo, K.; Fukuzumi, S. *J. Am. Chem. Soc.* 2008, *130*, 14311-14323.
9. A Discrete Supramolecular Conglomerate Composed of Two Saddle-Distorted Zinc(II)-Phthalocyanine Complexes and a Doubly Protonated Porphyrin with Saddle-Distortion Undergoing Efficient Photoinduced Electron Transfer Kojima, T.; Honda, T.; Ohkubo, K.; Shiro, M.; Kusukawa, T.; Fukuda, T.; Kobayashi, N.; Fukuzumi, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2008, *47*, 6712-6716.
10. Androgynous Porphyrins. Silver(II) Quinoxalinoporphyrins Act as Both Good Electron Donors and Acceptors Fukuzumi, S.; Ohkubo, K.; Zhu, W.; Sintic, M.; Houry, T.; Sintic, P. J.; E, W.; Ou, Z.; Crossley, M. J.; Kadish, K. M. *J. Am. Chem. Soc.* 2008, *130*, 9451-9458.
11. Face-to-Face Held Pacman Type Porphyrin-Fullerene Dyads: Design, Synthesis, Charge Transfer Interactions and Photophysical Studies D'Souza, F.; Maligaspe, E.; Karr, P. A.; Schumacher, A. L.; Ojaimi, M. E.; Gros, C. P.; Barbe, J.-M.; Ohkubo, K.; Fukuzumi, S. *Chem. Eur. J.* 2008, *14*, 674-681.
12. Constraining Photodynamics between Dithiapyrene-C60 and Pyrene-C60 Dyads Guldi, D. M.; Spaning, F.; Kreher, D.; Perepichka, I. F.; Bryce, M. R.; Ohkubo, K.; Fukuzumi, S. *Chem. Eur. J.* 2008, *14*, 250-258.
13. Spectroscopic Characterization of Photolytically Generated Radical Ion Pairs in Single-Wall Carbon Nanotubes Bearing Surface-Immobilized Tetrathiafulvalens Herranz, M. A.; Ehli, C.; Campidelli, S.; Gutierrez, M.; Hug, G. L.; Ohkubo, K.; Fukuzumi, S.; Prato, M.; Matin, N.; Guldi, D. M. *J. Am. Chem. Soc.* 2008, *130*, 66-73.
14. Design and Synthesis of Polymetallic Complexes Based on meso-Calix[4]pyrrole: Platform for Multielectron Chemistry Cuesta, L.; Gross, D.; Lynch, V. M.; Ou, Z.; Kajonkijya, W.; Ohkubo, K.; Fukuzumi, S.; Kadish, K. M.; J. L. Sessler *J. Am. Chem. Soc.* 2007, *129*, 11696-11697.
15. Selective Inclusion of Electron-Donating Molecules into Porphyrin Nanochannels Derived from Self-Assembly of Saddle-Distorted Dicationic Porphyrins and Photoinduced Electron Transfer from

- the Guest Molecules to the Porphyrin Dications Kojima, T.; Nakanishi, T.; Harada, R.; Ohkubo, K.; Yamauchi, S.; Fukuzumi, S. *Chem. Eur. J.* 2007, *36*, 8714-8725.
16. Synthesis and Characterization of Mononuclear Ruthenium(III)-Pyridylamine Complexes and Mechanistic Insights into Their Catalytic Alkene Functionalization with *m*-Chloroperbenzoic Acid Kojima, T.; Hayashi, K.; Iizuka, S.; Tani, F.; Naruta, Y.; Kawano, M.; Ohashi, Y.; Hirai, Y.; Ohkubo, K.; Fukuzumi, S. *Chem. Eur. J.* 2007, *13*, 8212-8222.
17. Intramolecular Electron Transfer within the Substituted Tetrathiafulvalene-Quinone Dyads: Facilitated by Metal Ion and Photomodulation in the Presence of Spiropyran Wu, H.; Zhang, D.; Su, L.; Ohkubo, K.; Zhang, C.; Yin, S.; Mao, L.; Shuai, Z.; Fukuzumi, S.; Zhu, D. *J. Am. Chem. Soc.* 2007, *129*, 6839-6846.
18. Modulation of Characteristics of a Ruthenium-Coordinated Flavin Analog Showing an Unprecedented Coordination Mode Miyazaki, S.; Ohkubo, K.; Kojima, T.; Fukuzumi, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007, *46*, 905-908.

[学会発表] (計 18 件)

招待講演

1. Kei Ohkubo, "Rational Design of Long-Lived Charge Separation", Osaka University Forum 2008, Milton Marks Conference Center "Auditorium" San Francisco, USA, 2008.12.8-10.
2. Kei Ohkubo, Rachel Garcia, Paul J. Santic, Tony Khoury, Maxwell J. Crossley, Karl M. Kadish (University of Houston, Houston), Shunichi Fukuzumi, "Elongation of Charge-Separation Lifetime of Zinc Quinoxalino-porphyrin-Gold Quinoxalinoporphyrin by Binding of Scandium Ion", The 5<sup>th</sup> Asian-Oceanian Photochemistry Conference, Beijing, China, 2008.11.1-5.
3. Kei Ohkubo, Fernando Fernández-Lázaro, Ángela Sastre-Santos, Shunichi Fukuzumi, "Effects of Magnesium Ion on Photoinduced Electron Transfer in Zinc Phthalocyanine-Perylenebisimide Dyad and Triad", 2008 Korea-Japan

Symposium on Frontier Photoscience (KJFP 2008); Jeju, Korea, 2008.9.25-28.

4. Kei Ohkubo, Closely Linked Electron Donor-Acceptor Dyads with Much Longer Charge-Separation Lifetimes than Natural Photosynthetic Reaction Center, 5<sup>th</sup> International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (ICPP-5); Moscow, Russia, 2008.7.7-11.
5. Kei Ohkubo, 天然を凌駕する電荷分離寿命を有するドナー・アクセプター連結分子を用いた光触媒反応, 新物質創製研究アспект研究交流会, 筑波大学, 2007.10.6.
6. Kei Ohkubo, 長寿命の光電荷分離状態を有するドナー・アクセプター連結系分子の開発と応用, 第1回デバイス物性研究会, 大阪大学, 2007.4.13.

口頭発表 (国際学会)

1. Tatsuhiko Honda, Takahiko Kojima, Kei Ohkubo, Motoo Shiro, Takahiro Kusukawa, Takamitsu Fukuda, Nagao Kobayashi, Shunichi Fukuzumi, "A Discrete Supramolecular Conglomerate Composed of Saddle-Distorted Porphyrin Dication and Zn(II)-Phthalocyanine Complexes", The 4<sup>th</sup> Asian Biological Inorganic Chemistry Conference (AsBICIV); Jeju, Korea, 2008.11.10-13.
2. Tatsuhiko Honda, Takahiko Kojima, Tatsuaki Nakanishi, Takamitsu Fukuda, Nagao Kobayashi, Kei Ohkubo, Shunichi Fukuzumi, "Photodynamics of Supramolecule Composed of Saddle-Distorted Protonated Porphyrin and Zn-Phthalocyanine", 5<sup>th</sup> International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (ICPP-5); Moscow, Russia, 2008.7.7-11.
3. Kei Ohkubo, Jing Shen, Claude P. Gros, Jean-Michel Barbe, Karl M. Kadish, Roger Guilard (Université de Bourgogne), Shunichi Fukuzumi, "Homogeneous and Heterogeneous Catalytic Reduction of Dioxygen Using Cobalt Corroles", The 4<sup>th</sup> Asian Biological Inorganic Chemistry Conference (AsBICIV); Jeju, Korea, 2008.11.10-13.
4. Motonobu Murakami, Kei Ohkubo, Shunichi Fukuzumi, "Formation of the Charge-Separated State in N,N-Dimethylaniline-Flavin Dyad with Millisecond Lifetime in Solution at Room Temperature", 2008 Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience (KJFP 2008); Jeju, Korea, 2008.9.25-28.

5. Takahiko Kojima, Tatsuhiko Honda, Tatsuaki Nakanishi, Kei Ohkubo, Takamitsu Fukuda, Nagao Kobayashi, and Shunichi Fukuzumi, , A Supramolecular Assembly Composed of Saddle-Distorted Protonated Porphyrin and Zn-Phthalocyanine, 5th International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (ICPP-5); Moscow, Russia, 2008.7.7-11.
6. Motonobu Murakami, Kei Ohkubo, Vito Sgobba, Dirk M. Guldi, Florian Wessendorf, Andreas Hirsch(Erlangen大), and Shunichi Fukuzumi, Photoinduced Charge Separation of Electron Donor-Substituted Flavin and Supramolecular Formation with Fullerene Receptor by Hydrogen Bonding, 213th ECS Meeting; Phoenix, Arizona, USA, 2008.5.18-22.
7. Motonobu Murakami, Kei Ohkubo, Vito Sgobba, Dirk M. Guldi, Florian Wessendorf, Andreas Hirsch, and Shunichi Fukuzumi, A Supramolecular Complex between an Electron Donor-Substituted Flavin and Fullerene with Receptors by Hydrogen Bonding, The 1st International Global COE Symposium on Bio-Environmental Chemistry (GCOEBEC-1) : 2008.1.27-29.
8. Tomonori Kawashima, Kei Ohkubo, Yoshihiko Moro-oka, and Shunichi Fukuzumi, Free Radical-Scavenging Reactions by Neurotransmitters, The 1st International Global COE Symposium on Bio-Environmental Chemistry (GCOEBEC-1) : 2008.1.27-29.
9. Tatsuaki Nakanishi, Kei Ohkubo, Takahiko Kojima, and Shunichi Fukuzumi, Dynamics in Photoinduced Electron-Transfer Reduction of Diprotonated Porphyrins with Conformational Distortion, The 1st International Global COE Symposium on Bio-Environmental Chemistry (GCOEBEC-1) : 吹田, 2008.1.27-29.
10. Kei Ohkubo, Xiang Zheng, Yihui Chen, Ravindra K. Pandey, Riqiang Zhan, Karl M. Kadish, and Shunichi Fukuzumi, Photophysical And Electrochemical Properties of Metallobacteriochlorins for Photodynamic Therapy, 211th ECS Meeting ; Chicago, Illinois, USA, 2007.5.6-11.
11. Wenbo E (Houdton大), Kei Ohkubo, David Sanchez-Garcia, Elizabeth Karnas, Min Zhang, Jonathan L. Sessler, Shunichi Fukuzumi, and Karl M. Kadisha, Electron-Transfer Properties of Substituted Bi-, Ter-, and

- Quaterpyrroles, 211th ECS Meeting; Chicago, Illinois, USA, 2007.5.6-11.
12. Ángela Sastre-Santos, Luis Martín-Gomis, María Pascual del Riquelme, Fernando Fernández-Lázaro, Kei Ohkubo, and Shunichi Fukuzumi, Photoinduced Electron Transfer IN Silicon Phthalocyanines Functionalized with C<sub>60</sub>, 211th ECS Meeting ; Chicago, Illinois, USA, 2007.5.6-11.

〔産業財産権〕

○出願状況 (計3件)

1. 名称:キノリニウムイオン誘導体、キノリニウムイオン誘導体の製造方法、キノリニウムイオン誘導体を用いた製品、キノリニウムイオン誘導体を用いた還元方法および酸化方法

権利者:大阪大学

発明者:福住俊一、小谷弘明、大久保敬

種類:特願

番号:2009-533049

出願年月日:2009年3月10日

国内外の別:国内、PCT

2. 名称:新規9-置換アクリジニウム誘導体、および9-置換アクリジニウム誘導体を用いた芳香族アルデヒドと過酸化水素の同時製造方法

権利者:東京化成工業株式会社

発明者:大久保敬・福住俊一・岩田亮介・水島健太郎・鈴木信夫・相馬和憲

種類:特願

番号:2008-255128

出願年月日:2008年9月3日

国内外の別:国内

3. 名称:水素発生触媒

発明者:福住俊一、小谷弘明、大久保敬、花崎亮

権利者:JST

種類:特願

番号:2007-247656

出願年月日:2007年9月25日

国内外の別:国内

○取得状況 (計0件)

6. 研究組織

(1)研究代表者

大久保 敬 (OHKUBO KEI)

大阪大学・大学院工学研究科・特任研究員

研究者番号:00379140

(2)研究分担者

(3)連携研究者