

機関番号：14303

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2008～2010

課題番号：20550123

研究課題名(和文) 複合機能を有する超分子構造体の構築と機能解析

研究課題名(英文) Formation and functional analysis of supra molecular structures with multi-functions.

研究代表者

佐々木 健 (SASAKI KEN)

京都工芸繊維大学・工芸科学研究科・准教授

研究者番号：20205842

研究成果の概要(和文)：

シクロデキストリンの非共有結合性相互作用を利用する大規模自己組織化体の人工的な構築法を開発し、この手法を光合成系光集光過程の人工的モデルであるポルフィリン多量体形成に応用した。ポルフィリンのアトロプ異性を利用することにより分子の立体的な空間配置の制御が可能であり、水溶性ポルフィリンと錯形成することでポルフィリン多量体構築の際に光機能分子の配置を自由に制御できることを示した。

研究成果の概要(英文)：

As an example of large scale self-organized molecular structures by non-covalent weak interactions, we have developed new methodology for multi-porphyrin assemblies using inclusion abilities of cyclodextrin to water soluble porphyrins. The sterical control of molecular structures by utilizing suitable atrop isomers of host porphyrin achieved controlled formation of various porphyrin assemblies with different sterical arrangements.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,100,000	630,000	2,730,000
2009年度	800,000	240,000	1,040,000
2010年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	3,800,000	1,140,000	4,940,000

研究分野：有機化学

科研費の分科・細目：複合化学 ・ 機能物質化学

キーワード：ポルフィリン，シクロデキストリン，超分子，自己組織化，光合成

1. 研究開始当初の背景

近年、光合成細菌の光合成反応中心(PSII)のX線結晶構造解析がなされ、LH1と呼ばれる集光-電荷分離サイトとLH2と呼ばれる光エネルギー集光サイト双方の構造が明らかとなってきた¹⁾。これによるといづれも18~30程度のバクテリオクロフィルが円

環状に配置された直径5~7nmの巨大な構造体であり、LH1ではその中心部にキノンを電子受容体とする電荷分離系が存在する。このような多数の分子が円環状に配置された光合成系の人工的な再現にはシステムの持つ機能を単独で取り扱う次の二つのアプローチがなされてきた。

- (i) 反応中心モデルとして単一または少数のポルフィリンと電子受容体からなる電荷分離システムの構築を目指す研究
- (ii) 光エネルギー集光サイトの再現を目指すものとしてポルフィリン多量体の構築

(i)の研究は1980年代から多数のシステムが報告されているが、近年Imahoriらによる精力的な研究により、その詳細な機構が明らかにされるとともに超寿命の電荷分離状態を維持できるようになってきている²⁾。また、

(ii)のポルフィリン多量体の構築にはLindsayやAidaらによる共有結合による逐次的合成法が報告され、それによる光エネルギー移動機構についての詳細な研究がなされている^{3,4)}。しかしながら、現実の光合成系は各バクテリオクロフィルが共有結合でつながった形ではなく、タンパク質との弱い相互作用によって固定されただけのものである。そのため光エネルギー移動においても結合を経由する機構ではなく、空間移動型で進行するはずである。したがって非共有結合相互作用によるポルフィリン分子集合体の構築は天然系のモデル化と光エネルギー移動およびそれに続いて起こる電荷分離過程の解析を行ううえで不可欠なモデルである。

申請者らは、弱い相互作用による特異的分子認識システムの開発を行うとともに、それを利用する分子集合体の構築に関する研究を行ってきた。これらの研究において、積層ポルフィリン二量体が形成する分子空間内での強力な分子認識システムを見出した。更に、この認識系を中核とする自己組織化システムを用いて、多数のポルフィリン分子を自発的に特定の空間位置に配置させる方法論を開発し、光合成細菌型光集光アンテナ系類似のポルフィリン9量体⁵⁾および17量体⁶⁾の構築に成功した。これらポルフィリン多量体は、約2万の分子量をもち、タンパクなどの生体分子に匹敵する分子サイズである。これは非共有結合のみからなる構造規制された人工的な自己組織化機能分子としては最大規模のものである。さらに、これらの集合体における16個の光集光アンテナポルフィリンから中央のフリーベースポルフィリンへのエネルギー移動について静的および動的解析を行い、光エネルギーの空間移動過程の詳細を明らかにしてきた⁷⁾。このポルフィリン積

層二量体が発現する分子認識機能は極めて強力であり、種々の形態のポルフィリン集合体の形成に適用可能であるものの、水素結合と配位結合を併用した認識系であるため、非極性有機溶媒中での利用に限定される。そのため、水のような極性溶媒中での集合体形成への展開を図るために、本研究では水中でのポルフィリン分子との強い相互作用を有するパーメチル化シクロデキストリンを取り上げた。これを用いることにより、純粋に空間的な相互作用のみからなる分子集合体の構築が可能となる。このCDを複数もつ分子は、これをホストとする多点認識型自己組織化システム展開可能であり⁸⁾、さらに、これを拡張してシクロデキストリンを複数有するポルフィリンホスト分子を用いることで、この誘導体が水溶性ポルフィリンとの間で特異的に2:2ポルフィリン環状自己組織化体を形成する⁹⁾。自己組織化体の構築に水素結合や金属との配位結合を利用する研究が数多くなされているものの、複数の相互作用点での結合の制御が難しく、一般に複数の化合物の統計的混合物となる。それに対してここで見いだされたシクロデキストリンホスト分子と水溶性ポルフィリン (TPPS) との相互作用は、非常に強く、結合定数は 10^8 を超える大きなものである。そのため、低濃度 (10^{-7} M)においても複数の分子の統計的分布を持たない定まった構造体として存在する¹⁰⁾。

- 1) A. W. Roszak, *et. al.*, *Science*, **302**, 1969-1972 (2003)
- 2) H. Imahori, *Organic & Biomolecular Chemistry*, **2**, 1425-1433 (2004)
- 3) J. Seth, V. Palaniappan, and J. S. Lindsey, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 10578 (1994)
- 4) M. -S. Choi, T. Yamazaki, I. Yamazaki, T. Aida, *Angewandte Chemie*, **43**, 150-158 (2003)
- 5) Y. Kuroda, K. Sugou, and K. Sasaki, *J. Amer. Chem. Soc.*, **122**, 7833 (2000)
- 6) K. Sasaki, *et. al.*, *J. Amer. Chem. Soc.*, **124**, 1182 (2002)
- 7) K. Sasaki *et. al.*, *Organic & Biomolecular Chemistry*, **2**, 2862 (2004)
- 8) K. Sasaki *et. al.*, *Chem. Commun.*, 2630 (2001)
- 9) K. Sasaki *et. al.*, *Chem. Commun.*, 408 (2004)
- 10) X. Zhang, K. Sasaki, and Y. Kuroda, *J. Org. Chem.*, **71**, 4872 (2006)

2. 研究の目的

本研究では、シクロデキストリンベースの自己組織化体を基礎にして、各分子要素の自律的な集合および組織化によって空間配置が規定された光合成系類似のクロモファー

分子集合体システムの構築とその光機能解析を目指すものである。その具体的な目的とするところは主に次の4点に集約できる。

- ① シクロデキストリンとポルフィリン両方を持つ分子としてシクロデキストリンの空間配置、距離、ならびにリンカー部位の剛直さの異なる各種ホストポルフィリン分子の合成法を確立する。
- ② 合成したホストポルフィリン分子と水溶性ポルフィリンとの錯形成過程の詳細な解析を紫外可視吸収スペクトル法、並びに蛍光スペクトル法にて行う。これを基にしてホスト-ゲスト相互作用によるポルフィリン超分子集合体を基本骨格とする三次元構造体の自発的形成的ためのシステムの必要要件を明確にする。
- ③ マルチポルフィリン集合体の詳細な構造解析を行い、ゲストポルフィリンの空間配置と光エネルギー移動効率との関係を明確にし、生体内での光合成初期過程における高効率エネルギー移動に関する構造要件に関する知見を得る。
- ④ 以上の結果を拡張して、ポルフィリン環状構造体にポルフィリン以外の第3の機能分子（電子供与体、電子受容体等）を共有結合によって導入し、マルチポルフィリンシステムと電荷分離サイトの双方を有する光合成系類似の光エネルギー捕捉-エネルギー移動-電荷分離系を構築するための基礎的知見を得る。

3. 研究の方法

- ① CD結合型ポルフィリンの合成
中心ポルフィリン周りのCDの空間配置、距離並びに剛直性の異なる新しいホスト分子を合成した。生成物の構造解析には600MHz ¹HNMR(Bruker AV600)およびMALDI-TOF MASS(Bruker AutoMASS)を用いた。
- ② 自己組織化体の構造解析
合成した各種ホスト分子とTPPSおよびその金属錯体との自己組織化体形成について、紫外可視吸収スペクトル、蛍光スペクトル両者の濃度変化を測定し、そのスペクトル変化から結合定数を、ホストゲスト分子比率変化から両分子の量比を決定した。測定には Shimadzu Multi-Spec1500 分光光度計ならびに HITACH F-4500 蛍光分光光度計を使用し、スペクトル演算及び結合定数の

non-linear curve Fitting解析には連携研究者の開発した自作ソフトウェアを用いた。

- ③ 光エネルギー移動反応の解析
自己組織化分枝集合体において、TPPSからホストの中心ポルフィリンへの光エネルギー移動過程の機構を明らかにするために、次の測定法とを組み合わせるために、次の測定法とを組み合わせるために、次に詳細に検討した。
 - (i) 蛍光スペクトルによるドナー(励起)分子の蛍光消光とアクセプターの蛍光増大での評価。
 - (ii) 蛍光寿命の測定により亜鉛ポルフィリンからフリーベースポルフィリンへのエネルギー移動過程を動力学的に解析による評価。測定にはHAMAMATSU PhotonicsC-4530 蛍光寿命測定装置を使用し、励起光源には410nmLピコ秒半導体パルスレーザーPLP-10を使用した。

4. 研究成果

シクロデキストリンの数と空間配置が分子集合体の構造に与える影響を検討するために空間配置ならびにリンカーの剛直性が異なる各種ホストポルフィリンを合成した。合成経路の概略は、*o*-アミノテトラフェニルポルフィリン各アトロプ異性体を出発物質とし、これとコハク酸、次いでアミノ化シクロデキストリン誘導体との縮合により *o*-置換型 TPP(*o*-CD)₄ を得た。この方法により原料となる中心ポルフィリンのアトロプ異性体を適切に選択することにより容易にCD部位の空間配置を制御することが可能である。

この TPP(*o*-CD)₄ 異性体について UV 吸収スペクトルの溶媒依存性を調べた。これまで *p*-置換体の TPP(*p*-CD)₄ では CD が自身のポルフィリンを包接したいわゆる自己包接体を形成する。今回合成した *o*-置換体では *p*-体とは異なる溶媒依存性を示し、立体障害のために自己包接をしない TPPBr(*p*-CD)₄ と類似した挙動を示した。また中心ポルフィリンの pKa 値を求めたところ、TPP(*o*-CD)₄ において pKa の値は各異性体によらず 2.2 と比較的大きな値を示し、TPP(*p*-CD)₄ とは異なり自己包接構造をとらないものと考えられた。

この TPP(*o*-CD)₄ の各アトロプ異性体について水溶性ポルフィリン Zn(TPPS)添加による吸収スペクトル変化の濃度依存性を検討した。Figure 1 に示したように Q バンドにおける吸収スペクトルの変化は TPPS と単純な

シクロデキストリンの包接による変化とよく一致し、このQバンドの吸収スペクトル変化からホストとゲスト間の相互作用に基づくポルフィリン集合体を形成していることを示した。Qバンドにおける吸収スペクトルの変化量は $\text{TPP}(o\text{-CD})_4 : \text{TPPS} = 1 : 2$ で平衡に達し、1:2錯形成を仮定したときの non-linear curve fitting による $\text{TPP}(o\text{-CD})_4$ と TPPS の結合定数は K_1, K_2 とも 10^7 以上の値を示した。二つの $\text{Zn}(\text{TPPS})$ との集合体形成はきわめて大きな結合定数で自発的になされることを示す結果である。

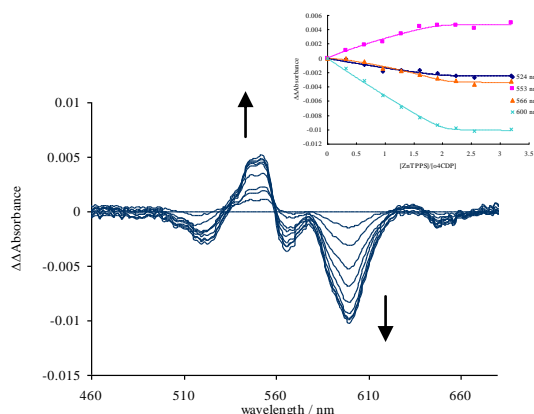


Figure 1. Visible absorption spectral change of $(o\text{-TPP})\text{CD}_4$ upon titration with $\text{Zn}(\text{TPPS})$.

蛍光スペクトルの $\text{Zn}(\text{TPPS})$ 濃度変化は Figure 2 に示したように $\text{Zn}(\text{TPPS})$ 添加に伴い中心ポルフィリンの蛍光強度が増大し、 $\text{Zn}(\text{TPPS})$ からホスト分子内のフリーベースポルフィリンへの強いエネルギー移動が観測された。1:2 錯形成時のエネルギー移動効率は 77% と見積もることが可能であり、この効率から Förster mechanism に基づいてドナー-アクセプター間の距離を計算したところ、Förster 半径 $R_0 = 21.6 \text{ \AA}$ が得られた。エネルギー移動効率 $\Phi_T = 0.77$ を用いてドナー-アクセプター間の距離 R は次式により 17.8 \AA と計算された。

$$R = \left(\frac{1}{\Phi_T} - 1 \right)^{-6} R_0 = 17.8 \text{ \AA}$$

この値は Figure 3 に示したような中心ポルフィリンの上下に $\text{Zn}(\text{TPPS})$ を包接した 4 つの CD が配置された構造を仮定したときのポルフィリン間距離 (16.8 \AA) とほぼ等しく、このような自己組織化構造体の形成を強く示唆するものである。

この三量体について CD スペクトルを測定したところ、 $\text{Zn}(\text{TPPS})$ 添加により、 410 nm

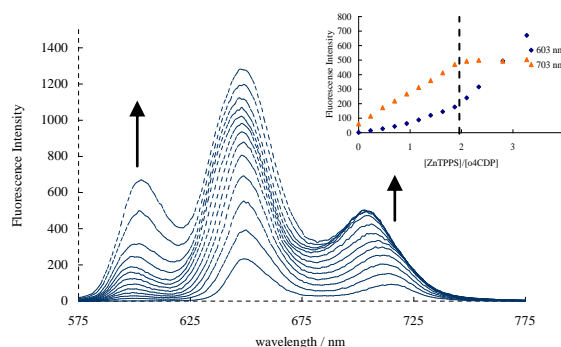


Figure 2. Fluorescence spectral change of $(o\text{-TPP})\text{CD}_4$ upon titration with $\text{Zn}(\text{TPPS})$.

に正のピーク、 419 nm に負のピークが現れ、ポルフィリン環同志の強い励起子間の相互作用 (exciton coupling) の存在を示した。これは Figure 3 のような積層ポルフィリン三量体構造と矛盾しないものである。このように本ホスト-ゲストシステムでは構造規制された自己組織化集合体を容易にかつ自発的に形成することが分かった。

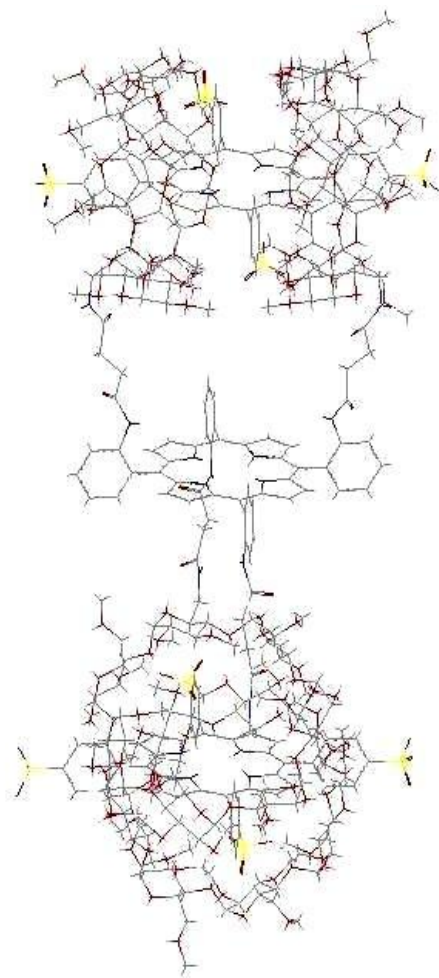


Figure 3. Possible structure of self-assembly of porphyrin trimer.

ここで新規に合成した *o*-置換 CD ポルフィリンではそのアトロプ異性体を選択することによりシクロデキストリンの空間配置を自由に制御可能である。そのため複数のクロモファー分子の空間配置の異なる自己組織化ポルフィリン集合体を自由に設計できる点できわめて画期的なシステムである。今後、各種空間配置 CD ホスト分子を合成するとともに、電子受容機能等を付与あるいは自己組織化させることにより、さらに高度な機能分子の構築に導くことが可能であるものと考えられ、光合成初期過程を模した光機能材料としての可能性を開くものである。なお、本研究で開発した色素分子構造体の分光学的機能解析手法ならびに構造決定法を応用して、有機色素分子の分光学的同定に関する研究も並行して行ない、多くの成果を得ている。

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 14 件)

1. Yoshiko SASAKI, Yoshio IKUTANI, and Ken SASAKI
Development of Micro-analytical Techniques for Dyes in Historic Textiles (4) Applications of ESI-MS and MSMS Methods for Identification of Synthetic Azo Dyes in “Memorial Notebook of Textiles for Prince Chichibu’s Coming-of Age Ceremonial Costumes”, *Archeology and Natural Science*, 査読有, **62**, 19-42 (2011)
2. Yoshiko SASAKI, and Ken SASAKI,
Development of Micro-analytical Techniques for Dyes in Historic Textiles (3) ESI Mass Spectrometric Analysis of Early Acid Azo Dyes, *Archeology and Natural Science*, 査読有, **62**, 1-17 (2011)
3. Yoshiko SASAKI, Kenzo FUJII, and Ken SASAKI,
Research on the Textile Fragment (AN.106) stored in Kyoto Institute of Technology, “Fragment with Design of Tie-dye Dots (hitta shibori) and Embroidered Chrysanthemums, Pines, Bamboo, Plums, and Good-luck Treasures”
Bunkazai Hozon Shufuku Gakkaishi, 査読有, **54**, 38-66 (2010)
4. Yoshiko SASAKI, Ryohei FUKAE, and Ken SASAKI,
Inorganic Materials in Ancient Textiles (1): SEM-EDS Analysis of Inorganic Pigments used for Corrections of Tie-dye Dots, *Archeology and Natural Science*, 査読有, **61**, 43-58 (2010)
5. Yoshiko SASAKI, Nobuko KAJITANI, and

Ken SASAKI, Development of Micro-analytical Techniques for Dyes in Historic Textiles (2) ESI Mass Analysis of Dyestuff used in 17th Century Mughal Carpets, *Archeology and Natural Science*, 査読有, **59**, 96-108 (2009)

6. Yoshiko SASAKI, and Ken SASAKI,
Development of Micro-analytical Techniques for Dyes in Historic Textiles (1) ESI Mass Spectrometric Analysis of Anthraquinone Red Dyes, *Archeology and Natural Science*, 査読有, **59**, 83-95 (2009)
7. Yoshiko SASAKI, Nobuko KAJITANI, and Ken SASAKI,
Development of Micro-analytical Techniques for Dyes in Historic Textiles (2) ESI Mass Analysis of Dyestuff used in 17th Century Mughal Carpets, *Archeology and Natural Science*, 査読有, **59**, 96-108 (2009)
8. Yoshiko SASAKI, and Ken SASAKI,
Development of Micro-analytical Techniques for Dyes in Historic Textiles (1) ESI Mass Spectrometric Analysis of Anthraquinone Red Dyes, *Archeology and Natural Science*, 査読有, **59**, 83-95 (2009)
9. Yoshiko SASAKI, Masanori SATO, Mari OMURA, and Ken SASAKI,
Dye Analysis of Braids Used for Japanese Armour Dating from the 14th to 16th Centuries, *Dyes in History and Archaeology*, 査読有, **21**, 119-126 (2008)

[学会発表] (計 36 件)

1. 電荷分離機能を有する自己組織化ポルフィリン集合体における電子受容体の影響 (京工織大) 黒田 裕久, 川端 辰弥・山本 拓・佐々木 健, 日本化学会第 91 年会, 1PA-082 2011 年 3 月 26 日 横浜 (神奈川大学)
2. Charge separation in self-assembling porphyrin heptamer mimicking light-harvesting antenna system. T. Yamamoto; K. Sasaki; Y. Kuroda 環太平洋国際科学会議 Pacificchem 2010, No.904, ホノルル 2010 年 12 月 18 日
3. Inclusion behavior of tetraphenylporphyrin having four cyclodextrin moieties connected with adamantane linkage. J. Hogouri; Y. Kuroda; K. Sasaki 環太平洋国際科学会議 Pacificchem 2010, No.873, ホノルル 2010 年 12 月 18 日
4. ビオロゲンをアクセプターに有する光捕集ポルフィリン自己組織化集合体における電荷分離反応 (京工大院工) 山本 拓・黒田 裕久・佐々木 健 第 4 回バイオ科学シンポジウム 3B-02 2010 年 9 月 25 日 大阪大学 豊中

5. アダマンタンをリンカーとするシクロデキストリン修飾テトラフェニルポルフィリンの包接挙動(京工大院工) 保郡 淳一・黒田 裕久・佐々木 健 第4回バイオ科学シンポジウム 3B-09 2010年9月25日 大阪大学 豊中
6. 自己組織化ポルフィリン多量体における光電子移動反応解析(京工織大工芸科学) 山本 拓・黒田 裕久・佐々木 健 日本化学会 第90年会, 3PC-060 2010年3月28日 近畿大学, 東大阪
7. アダマンタンをリンカーとするシクロデキストリン修飾テトラフェニルポルフィリンの包接挙動(京工織大院) 保郡 淳一・黒田 裕久・佐々木 健 日本化学会 第90年会, 3PC-062 2010年3月28日 近畿大学, 東大阪
8. シクロデキストリン-ポルフィリン連結体の分子内, 分子間認識と立体構造の相関(京工織大工芸科学) 吉川 紘人・佐々木 健・黒田 裕久 日本化学会 第90年会, 3PC-063 2010年3月28日 近畿大学, 東大阪
9. アダマンタンをリンカーとするシクロデキストリン修飾テトラフェニルポルフィリンの包接挙動 保郡 淳一・黒田 裕久・佐々木 健 第24回生体機能関連化学シンポジウム, 2009年9月14日, 九州大学, 福岡 1P-09
10. 自己組織化ポルフィリン多量体における光誘起電子移動反応 山本 拓・黒田 裕久・佐々木 健 第24回生体機能関連化学シンポジウム, 1P-88, 2009年9月14日, 九州大学, 福岡
11. ピラジン認識能を有するポルフィリン連結二量体の構造制御 福角 祥弘・黒田 裕久・佐々木 健 第24回生体機能関連化学シンポジウム, 1P-89, 2009年9月14日, 九州大学, 福岡
12. オルト位にシクロデキストリンを有するテトラフェニルポルフィリンによるポルフィリン多量体の形成(京工織大工芸科学) 佐々木 健・吉川 紘人・黒田 裕久 日本化学会 第89年会 3PA-070, 2009年3月29日 日本大学 東京
13. ナフトキノンを導入した自己組織化ポルフィリン集合体における光誘起電子移動およびエネルギー移動(京工織大院) 黒田 裕久, 原 大輔・佐々木 健 日本化学会 第89年会 3PA-072, 2009年3月29日 日本大学, 東京
14. フェニル基で連結したポルフィリン二量体の合成とその機能(京工織大院) 黒田

- 裕久・福角 祥弘・佐々木 健 日本化学会 第89年会 3PA-076, 2009年3月29日 日本大学, 東京
15. 電子受容基を有する自己組織化ポルフィリン多量体の構築とその機能 宇野祥一・黒田 裕久・佐々木 健 第23回生体機能関連化学シンポジウム, 2008年9月19日, 東京工業大学, 横浜
 16. 拡張ポルフィリン4量体ユニットの合成とその機能(京工織大院)黒田 裕久・上野 妙子・佐々木 健 第23回生体機能関連化学シンポジウム, 2008年9月19日, 東京工業大学, 横浜
 17. オルト位にシクロデキストリンを有するテトラフェニルポルフィリンの合成とその機能(京工織大工芸科学) 佐々木 健・吉川 紘人・黒田 裕久 第23回生体機能関連化学シンポジウム, 2008年9月19日, 東京工業大学, 横浜

[図書] (計3件)

1. 佐々木良子, 佐々木 健 20世紀初頭の染色技術に見る技術革新, 日本の技術革新体系, 査読有, 国立科学博物館, pp.415-422 (2010)
2. 佐々木良子, 佐々木 健, 「染織品の材質分析への科学的アプローチ」 「裂地を巡る」 京都工芸繊維大学館蔵裂地展カタログ, 査読無, 京都工芸繊維大学, 54-55 (2008)
3. 佐々木良子, 生谷吉男, 佐々木 健, 秩父宮殿下御成年式服製地帖及び関連資料(京都工芸繊維大学美術工芸資料館所蔵AN.2517) から見る二十世紀初頭染織品の技術, 日本の技術革新—理工系における技術史研究—, 査読有, 清水慶一編, 国立科学博物館, 177-180 (2008)

6. 研究組織

(1)研究代表者

佐々木 健 (SASAKI KEN)
 京都工芸繊維大学・工芸科学研究科・
 准教授
 研究者番号：20205842

(2)研究分担者

()

研究者番号：

(3)連携研究者

黒田 裕久 (KURODA YASUHISA)
 京都工芸繊維大学・工芸科学研究科・教授
 研究者番号：00111930