

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 3月31日現在

機関番号：34504

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22550160

 研究課題名（和文） 海洋光合成カロテノイドの超エネルギー伝達効率解明に向けた
有機合成からのアプローチ

 研究課題名（英文） An Approach from Organic Synthesis Toward Elucidating the Mechanism
of Super Energy Transfer Efficiencies of Carotenoids in Photosynthesis

研究代表者

勝村 成雄（KATSUMURA SHIGEO）

関西学院大学・理工学部・教授

研究者番号：70047364

研究成果の概要（和文）：多官能性カロテノイドのペリジニン及びフコキサンチンは、海洋光合成初期過程を担う補助集光性色素である。これらは、クロロフィルやタンパクと超分子複合体を形成し、吸収光エネルギーを85-95%以上の超効率でクロロフィルへ伝達する。本研究では、両カロテノイドの特徴的官能基や共役鎖長を変えた類縁体をシリーズで合成し、それらの分光学的性質を天然物と比較することにより、両天然物の構造的特徴と機能の関係をほぼ明らかにした。

研究成果の概要（英文）：Peridinin and fucoxanthin are known as representative auxiliary light harvesting pigments for photosynthesis in the sea. In the super complexes constructed with these carotenoids, chlorophyll and protein, respectively, exceptionally high (>85%) energy transfer efficiencies from the carotenoids to chlorophyll have been reported. This high efficiency is thought to be related to the unique structure of the carotenoids, which possess allene and carbonyl functions. There are, however, no studies on the relation between the structural features of these carotenoids and their super ability of the energy transfer. We then focused on the subjects of how these functions play a role in the exceptionally highly energy transfer. We have achieved the efficient syntheses of these natural carotenoids and their modified derivatives on allene and conjugated polyene. Measurements of their ultrafast time resolved spectra and Stark spectra have strongly suggested that the structural feature of the both carotenoids has essentially contributed to their super ability of the energy transfer.

交付決定額

(金額単位：円)

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|--------|-----------|-----------|-----------|
| 2010年度 | 1,300,000 | 390,000 | 1,690,000 |
| 2011年度 | 1,200,000 | 360,000 | 1,560,000 |
| 2012年度 | 1,000,000 | 300,000 | 1,300,000 |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 総計 | 3,500,000 | 1,050,000 | 4,550,000 |

研究分野：化学

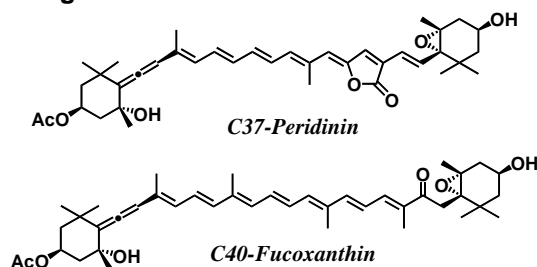
科研費の分科・細目：複合化学・生体関連化学

キーワード：1. 海洋光合成初期過程 2. カロテノイド 3. 超エネルギー伝達効率の解明 4. ペリジニン 5. フコキサンチン 6. シリーズでの類縁体合成 7. 超高速時間分解スペクトル

1. 研究開始当初の背景

赤潮原因プランクトンから単離されたカロテノイド、ペリジニンは、光合成初期過程を担う主な補助集光性色素であり、クロロフィル a およびタンパク質と共にアンテナ色素超分子複合体 (PCP 複合体) を形成し (X 線結晶構造解: E. Hoffmann ら、*Science* 1996, 272, 178)、吸収した光エネルギーをほぼ定量的にクロロフィル a へ伝達する (H. S. Yoon ら、*Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 2002, 99, 11724)。これは、自然が創り出した最高の光エネルギー変換素子と位置づけられる。また、海産褐藻類に含まれるカロテノイド、フコキサンチンも同様に高いエネルギー伝達効率を誇り、やはり超分子アンテナ複合体 (FCP 複合体) を形成する。しかし、FCP の構造は明らかでない (Fig 1)。

Fig.1



この超効率的機能は、これらカロテノイドの特異な構造に起因すると推定されている。すなわち、共にアレン結合および共役カルボニル基を持ち、フコキサンチンの C40 に対しペリジニンは C37 から成り立つ。また、カルボニル基を持つカロテノイドでは、励起状態において分子内電荷移動が観測され、それに基づいた新たなエネルギー準位として ICT 準位 (Intramolecular Charge Transfer State) の存在及びそこからクロロフィルの Qy 準位へのエネルギー伝達が提唱されている (H. A. Frank ら、*J. Phys. Chem. B* 2000, 104, 4569)。しかし、その存在は確証されていない (T. Polivka ら、*Chem. Rev.* 2004, 104, 2021)。

代表者は有機合成を基盤とし、これらカロテノイドの分子構造と超エネルギー伝達機能の関係に焦点を当てた斬新なアプローチを開始した。

2. 研究の目的

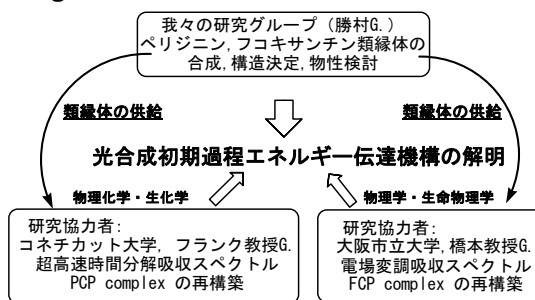
海洋の光合成初期過程では、多官能性カロテノイドが主な補助集光性色素として働いている。中でもペリジニンやフコキサンチンはアンテナ色素複合体を形成し、吸収光エネルギーを 80-100% 効率でクロロフィルへ伝達する。本研究では、これらの超効率的機能

の解明を目的とし、これらカロテノイドの構造的特性と機能の関係を明らかにする。次いで、それらのエネルギー伝達機構の解明を図る。

3. 研究の方法

ペリジニンおよびフコキサンチンの超効率的エネルギー伝達機構解明の課題は、これまで主に分子分光学分野において多くの研究者により検討されて来た。しかし、これまでの研究では天然のカロテノイドのみを扱っているため、系統だった構造変化と機能の関係に対する視点が欠落しており、自ずからアプローチの方法が制限され研究の進展はあまり見られていなかった。そこで、有機合成を基盤とし、構造の複雑さのため全く研究されていなかった両カロテノイドの分子構造に焦点を当てた新たなアプローチを開始した。すなわち、両カロテノイドの有する特徴的官能基および共役鎖長を変化させた種々の類縁体をシリーズで創製し、それらの超高速時間分解吸収スペクトルおよび電場変調吸収スペクトルを測定し、それらの結果を解析することにより、両カロテノイドの有する特徴的な官能基および共役鎖長の必然性の解明を図った。この目的のために、我々は天然のペリジニンおよびフコキサンチンに加えそれらの多種・多様な類縁体の合成を担当し、コネチカット大学の Harry Frank 教授グループはペリジニンの超高速時間分解吸収スペクトルの測定およびその結果の解析、大阪市立大の橋本秀樹教授グループはフコキサンチンの超高速時間分解吸収スペクトル並びに両者の電場変調吸収スペクトルの測定およびそれらの解析を担当する、という共同研究体制を構築した (Fig 2)。

Fig.2



4. 研究成果

これまでに、クロロフィル a への定量的なエネルギー伝達効率を誇るペリジニンの超高速時間分解吸収スペクトルの測定が行われ、極性溶媒であるメタノール中では無極性溶媒であるヘキサン中に比べ、著しく安定化

される新たなエネルギーレベルが観測された。この新規エネルギーレベルは S_{ICT} 励起エネルギーレベル (Intramolecular Charge Transfer State) と呼ばれ、分子の分極によって引き起こされ、超効率的エネルギー伝達の鍵を握ると推定された。しかし、この新規エネルギーレベルの存在は確認されておらず、さらにその性質は全く解明されていなかった。そこで、ペリジニンに存在するアレンに共役した7つのオレフィン鎖長を1つ短くした類縁体、2つ短くした類縁体、1つ長くした類縁体の3種を合成し、それらの超高速時間分解吸収スペクトルを測定して天然物と比較した結果、 S_{ICT} 励起エネルギーレベルは確かに存在することを既に実証した。さらにその性質として、この新規エネルギーレベルは共役鎖長の長さとは関係なく一定の範囲に収束するという、極めて特異な性質を示すことを見いだした。次の段階として、このような S_{ICT} 励起エネルギーレベルの極めて特異な性質は、一般的に観測されるかどうかに関係なく大きな興味を持たれた。そこで、やはり85%以上のエネルギー伝達効率を誇るフコキサンチンについて検証することにした。またその一方で、イリデンブテノリド官能基の役割を解明するため、これをアセチレン又はオレフィンとエステル基へ開環した構造を持つ2種の類縁体を合成し、それらの分光学的計測を行ったが、明確な結果を得ることが出来なかった。そこで、イリデンブテノリドの位置を分子の中央へシフトさせた2種の類縁体をデザインした。さらに、アレン結合の役割を解明するため、アレンをオレフィンやアセチレンに置き換えた類縁体を合成し、それらの電場変調吸収スペクトルを測定した結果、アレンは励起状態においてペリジニンの分子内分極に寄与していることが強く示唆された。このような背景のもとに、本研究課題では以下の成果を上げることが出来た。

(1) S_{ICT} 励起エネルギーレベルの存在とその性質の検証

(1)-1: 先ず、フコキサンチンの効率よい合成法を検討した。すなわち、様々な類縁体も併せて合成できる様な、フコキサンチンの立体化学を制御した全合成を検討し、それを達成した。この全合成は、立体化学を制御した初めてのものである。次いで、フコキサンチンにはアレンに共役した7つのオレフィンが存在するが、それが1つ少ない類縁体、2つ少ない類縁体、3つ少ない類縁体、そして1つ多い類縁体の4種の合成を達成した。特に、天然物より共役鎖が1つ多い類縁体の合成ではその安定性が懸念され、事実、いくぶん不安定であったが、検討の結果合成に成功した。また共役鎖長が2つ少ない類縁体およ

び3つ少ない類縁体合成では、工程数を減らした効率よい合成法を新たに開発することができた。次いで、これらの超高速時間分解吸収スペクトルを測定した結果、先にペリジニンで得た「 S_{ICT} は共役鎖長の長さとは関係なく一定の範囲に収束する」という S_{ICT} の特異な性質は、フコキサンチンの場合にも成り立つという結果を得た。加えて、共役鎖長が3つ少ない類縁体では、これまでメタノール中でしか観測できなかった S_{ICT} 励起エネルギーレベルが、ヘキサン中でも観測できると言う極めて稀な結果が得られた。このようにして、これまで全く解明されていなかった新規な励起エネルギー準位である S_{ICT} の存在を実証するとともに、その特異な性質を初めて究明することができた (Fig 3 と Table 1)。

Fig. 3 提唱したエネルギー準位図

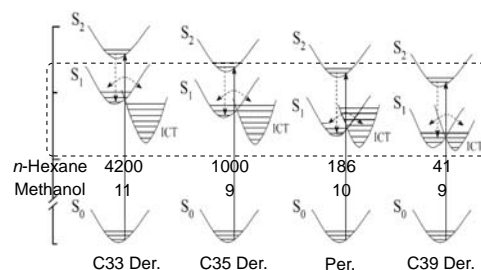


Table 1. S_1 寿命 (ps) 上: ペリジニン, 下: フコキサンチン

| Solvent | C30 Der. | C33 Der. | C35 Der. | Per. | C39 Der. |
|----------|----------|----------|----------|------|----------|
| 共役鎖 n: | | 5 | 6 | 7 | 8 |
| Hexane | | 4200 | 1000 | 186 | 41 |
| Methanol | | 11 | 9 | 10 | 9 |

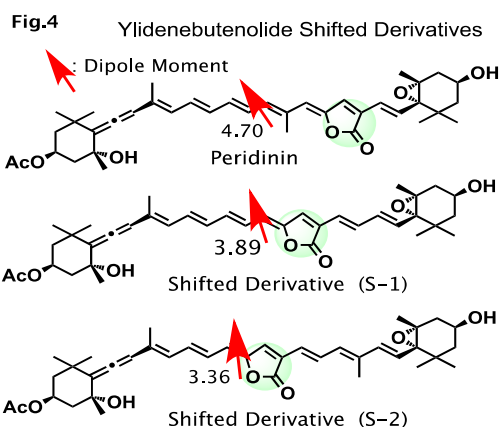
| Solvent | C33 Der. | C35 Der. | C37 Der. | Fx. | C42 Der. |
|----------|----------|----------|----------|-----|----------|
| 共役鎖 n: | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| Hexane | 65 | 182 | 97 | 62 | 22 |
| Methanol | 14 | 17 | 22 | 18 | 15 |

(1)-2: 次いで、超効率的エネルギー伝達の鍵となる S_{ICT} 励起エネルギーレベルのさらなる性質を解明するため、アレンに共役したオレフィンの数が3つ少ないペリジニン類縁体の新規なワンポット合成を実現した。この分子の S_{ICT} エネルギーレベルについて、既に合成したフコキサンチンの相当する類縁体と超高速時間分解吸収スペクトルの結果を比較検討し、先にフコキサンチン類縁体で観測した極めて稀な現象の一般性を検証する。

(2) ペリジニンのイリデンブテノリド環の存在意義

(2)-1: ペリジニンにおいてイリデンブテノリド環がどのような役割を果たしているかを解明するため、この官能基

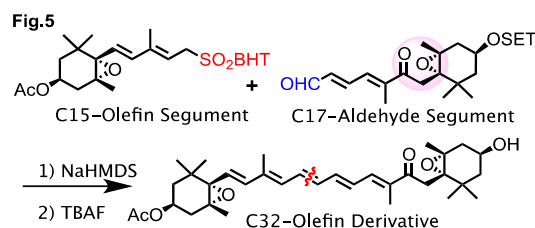
を中央へシフトさせた類縁体の合成法を検討した。その結果、極めて効率的な3段階ワンポット反応を実現し、その合成法の開発に成功した。この合成法は立体化学を十分に制御するばかりでなく、広く応用可能である。そこでこの合成法を基にして、ペリジニンにおけるイリデンブテノリド環を共役オレフィン一つおよび二つ分中央方向へ移動させた2種の類縁体の合成を達成した。合成した2種の類縁体の超高速時間分解吸収スペクトルを測定したところ、イリデンブテノリド環がほぼ中央に位置する類縁体では、溶媒によらず、 S_{ICT} エネルギーレベルは観測されなかった。このように、イリデンブテノリド環を持つにも拘らず、メタノール中でも S_{ICT} が観測されない化合物は初めてであり、 S_{ICT} が観測されるためにはカルボニル基に対して分子が非対称でなければならないことが実証されたと言える (Fig 4)。



(2)-2: さらに加えて、ペリジニンのイリデンブテノリド官能基が示す特異な性質の解明と、超効率的エネルギー伝達機能を有する新奇な化合物の開発を目指し、ペリジニンにおいて他の酸素官能基を無くしイリデンブテノリド環のみを有する新規類縁体をデザインした。このような類縁体としてまず C30 類縁体の合成に成功した。今後、C32 類縁体などを合成し、これらの性質を、酸素官能基を全く持たない β -カロテンの相当する類縁体と分光学的に比較・検討し、共役鎖に組み込まれたイリデンブテノリド官能基の S_{ICT} エネルギーレベル発現に対する役割を検証する。

(3) フコキサンチンにおけるアレン結合の効果: 既に、ペリジニンにおけるアレン結合は、励起状態における分子の分極に貢献することを見いだしている。そこで、この現象がフコキサンチンでも成り立ち一般性を持つか否かを検証するため、アレンをオレフィンに変換した C32 類縁体をデザインし検討した。

その結果、フコキサンチン C32 オレフィン類縁体の合成に成功し、この分子は酸で容易に異性化することを見いだした (Fig 5)。



今後、この類縁体の超高速時間分解吸収スペクトルを測定し、アレン結合の果たす効果を検討する。

以上、本研究課題では十分に予定した成果をあげることが出来たと言える。

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 7 件)

1. Effect of Molecular Symmetry on the Spectra and Dynamics of the Intramolecular Charge Transfer (ICT) State of Peridinin. Enriquez, M. M.; Hananoki, S.; Hasegawa, S.; Kajikawa, T.; Katsumura, S.; Wagner, N. L.; Birge, R. R.; Frank, H. A.

J. Phys. Chem. B **2012**, *116*, 10748-10756. 査読有

10.1021/jp305804q

2. Stereocontrolled Total Synthesis of Fucoxanthin and its Polyene Chain-modified Derivative.

Kajikawa, T.; Okumura, S.; Iwashita, T.; Kosumi, D.; Hashimoto, H.; Katsumura, S. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 808-811.

査読有

10.1021/ol203344c

3. Singlet and Triplet State Spectra and Dynamics of Structurally-modified Peridinin.

Fuciman, M.; Enriquez, M.; Kaligotla, S.; Niedzwiedzki, D.; Kajikawa, T.; Aoki, K.; Katsumura, S.; Frank, H. A.

J. Phys. Chem. B **2011**, *115*, 4436-4445.

査読有

10.1021/jp110092c

4. Stark Absorption Spectroscopy of Peridinin and Allene-modified Analogues. Kusumoto, T.; Horibe, T.; Kajikawa, T.; Hasegawa, S.; Iwashita, T.; Cogdell, R. J.; Birge, R. R.; Frank, H. A.; Katsumura, S.; Hashimoto, H.

Chem. Phys. **2010**, *373*, 71-79.

査読有

10.1016/j.chemphys.2010.01.018

5. An Approach Based on Organic Synthesis toward Elucidating the Mechanism of Super Energy Transfer Efficiencies of Peridinin in Photosynthesis.

Kajikawa, T.; Furuichi, N.; Katsumura, S. *J. Synth. Org. Chem. Japan*, **2010**, *68*, 625-637.

査読有

DOIなし

https://www.jstage.jst.go.jp/browse/yukigoseikyokaisi/68/6/_contents/-char/ja/

6. Triplet State Spectra and Dynamics of Peridinin Analogs Having Different Extents of π -Electron Conjugation.

Kaligotla, S.; Doyle, S.; Niedzwiedzki, D. M.; Hasegawa, S.; Kajikawa, T.; Katsumura, S.; Frank, H. A.

Photosynth. Res. **2010**, *103*, 167-174.

査読有

10.1007/s11120-010-9535-y

7. Syntheses of Ylidenbutenolide-modified Derivatives of Peridinin and their Stereochemical and Spectral Characteristics.

Kajikawa, T.; Aoki, K.; Iwashita, T.; Niedzwiedzki, D. M.; Frank, H. A.; Katsumura, S.

Org. Biomol. Chem., **2010**, *8*, 2513-2516.

査読有

10.1039/c002006k

[学会発表] (計 16件)

1. Koki Yano, Takayuki Kajikawa, Shohei Hananoki, Takashi Iwashita, Harry A. Frank, Hideki Hashimoto, Shigeo Katsumura, "Synthesis of Peridinin Derivatives toward Elucidating the Mechanism of Super Energy Transfer Efficiencies of Peridinin in Photosynthesis" the 12nd International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry (IKCOC-12), November 14 2012, Rihga Royal Hotel (Kyoto) .

2. Koki Yano, Takayuki Kajikawa, Takashi Iwashita, Toshiyuki Kusumoto, Dariusz M. Niedzwiedzki, Hideki Hashimoto, Harry A. Frank, and Shigeo Katsumura, "Energy Transfer Mechanism of Polyfunctional Carotenoids in Marine Photosynthesis based on Organic Synthesis" 19th International Conference on Organic Synthesis, July 5th 2012, Melbourne (Australia) .

3. 花ノ木祥平、長谷川慎二、梶川敬之、勝村成雄、"イリデンブテノリド環をシフトさせた新規ペリジニン類縁体の合成"、日本化学会第92春季年会 2012年3月27日(慶応義塾大学日吉キャンパス)

4. 矢野亘記、梶川敬之、小澄大輔、橋本秀樹、勝村成雄、"フコキサンチンにおけるアレン結合の役割解明に向けた類縁体の合成"、日本化学会第92春季年会 2012年3月26日(慶応義塾大学日吉キャンパス)

5. 奥村聡、梶川敬之、小澄大輔、橋本秀樹、勝村成雄、" β -エポキシケトンを持つアルデヒドの選択的改良ジュリアカップリング反応によるフコキサンチン類縁体の合成"、日本化学会第92春季年会 2012年3月26日(慶応義塾大学日吉キャンパス)

6. 梶川敬之、岩下孝、Harry A. Frank、橋本秀樹、勝村成雄、"有機合成が先導する光合成を担う海洋カロテノイドの機能解明"、日本化学会第92春季年会 2012年3月26日(慶応義塾大学日吉キャンパス)

7. 梶川敬之、奥村聡、花ノ木祥平、矢野亘記、岩下孝、小澄大輔、堀部智子、橋本秀樹、勝村成雄、"有機合成が先導する海洋光合成を担う多官能性カロテノイドの機能解明"、第53回天然有機化合物討論会 2011年9月27日(大阪国際交流センター)

8. 梶川敬之、奥村聡、矢野亘記、岩下孝、小澄大輔、橋本秀樹、勝村成雄、"光合成エネルギー伝達機構解明に向けた海洋性カロテノイドフコキサンチンおよびその類縁体の合成"、第25回カロテノイド研究談話会 2011年9月13日(つくば国際会議場)

9. 梶川敬之、奥村聡、岩下孝、小澄大輔、橋本秀樹、勝村成雄、"海洋光合成の機能解明に向けたフコキサンチンおよびその類縁体の合成"、第46回天然物化学談話会 2011年7月7日(熱川ハイツ、静岡)

10. 花ノ木祥平、長谷川慎二、梶川敬之、勝村成雄、”イリデンブテノリド環をシフトさせた新規ペリジニン類縁体の合成”、日本化学会第91春季年会 2011年3月29日(神奈川県横浜キャンパス)

11. 梶川敬之、長谷川慎二、奥村聡、岩下孝、Harry A. Frank、橋本秀樹、勝村成雄、”有機合成を基盤とした海洋光合成を担うカロテノイドの機能解明”、日本化学会第91春季年会 2011年3月29日(神奈川県横浜キャンパス)

12. 奥村聡、梶川敬之、岩下孝、橋本秀樹、勝村成雄、”多官能基カロテノイド、フコキサンチンおよびその類縁体合成”、日本化学会第91春季年会 2011年3月29日(神奈川県横浜キャンパス)

13. 奥村聡、花ノ木祥平、梶川敬之、勝村成雄、”光合成初期過程におけるエネルギー伝達機構の解明に向けたフコキサンチン類縁体およびペリジニン類縁体の合成”、第30回有機合成若手セミナー、2010年11月10日(大阪府立大学学術交流会館)

14. 梶川敬之、奥村聡、勝村成雄、”立体選択的不斉エポキシ化反応を鍵としたフコキサンチンの合成”、第54回香料・テルペンおよび精油化学に関する討論会 2010年10月23日(山梨大学甲府キャンパス)

15. Takayuki Kajikawa, Shinji Hasegawa, Takashi Iwashita, Toshiyuki Kusumoto, Dariusz M. Niedzwiedzki, Hideki Hashimoto, Harry A. Frank, and Shigeo Katsumura, ”Syntheses of *Peridinin* Analogues Toward Elucidation of its Highly Efficient Energy Transfer Mechanism in Photosynthesis” 18th International Conference on Organic Synthesis, August 5th 2010, Grieghallen Culture & Convention Centre (Norway)

16. 梶川敬之、長谷川慎二、岩下孝、楠本利行、Dariusz M. Niedzwiedzki、Harry A. Frank、橋本秀樹、勝村成雄、”海洋光合成を担うペリジニンの超エネルギー伝達機能と構造的な特性”、第45回天然物化学談話会 2010年7月4日(三谷温泉ホテル明山荘)

[図書] (計 2件)

1. An Approach Based on Synthetic Organic Chemistry Toward Elucidation of Highly Efficient Energy Transfer Ability of Peridinin in Photosynthesis

Takayuki Kajikawa; Shigeo Katsumura. In *ARTIFICIAL PHOTOSYNTHESIS*; Mohammad Mahdi Najafpour., Eds.; In Tech: Croatia, 2012; Part 2, Chapter 7, pp135-152.

2. 梶川敬之、勝村成雄「海洋性カロテノイドの効率的なエネルギー伝達のしくみを分子レベルで解き明かす」化学と生物 2011年49巻4月号p281-286.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

勝村 成雄 (KATSUMURA SHIGEO)
関西学院大学・理工学部・教授
研究者番号：70047364