

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 10 日現在

機関番号：14602

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011 ～ 2012

課題番号：23750222

研究課題名（和文）

生体分子の三次元構造を活用した「クロロフィル-希土類錯体」超分子体の開発

研究課題名（英文）

The Development of Supramolecular Chlorophyll-Lanthanide Complexes as Chlorosomal Chlorin Self-Aggregates

研究代表者

片岡 悠美子 (KATAOKA YUMIKO)

奈良女子大学・自然科学系・助教

研究者番号：00532194

研究成果の概要（和文）：生体分子であるクロロフィル色素によって構築された三次元ネットワークに発光性希土類錯体を組み込んだ新規「クロロフィル-ハイブリッド型希土類錯体」超分子体を開発した。希土類錯体とクロロフィル誘導体の特性を活用して、単分子からナノスケールサイズの超分子体を構築した。さらに超分子構造および機能の制御を行い、発光性を示す希土類錯体を開発するとともに、特徴ある新たな発光性機能材料の開発を検討した。

研究成果の概要（英文）：We developed chlorophyll-lanthanide complexes containing ligand moieties for lanthanide ions and zinc chlorin moieties as building block for chlorosomal self-aggregate. These complexes successfully functioned as luminescence properties.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	2,500,000	750,000	3,250,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・機能材料・デバイス

キーワード：光学材料・素子、希土類錯体

## 1. 研究開始当初の背景

希土類錯体は、特徴ある配位特性（配位数 8~10）、長寿命（ $\mu\text{s}$ ~ $\text{ms}$ ）でシャープな線幅を示す希土類中心に固有な発光特性（ $\text{Eu}^{3+}$ : 610 nm,  $\text{Tb}^{3+}$ : 550 nm,  $\text{Yb}^{3+}$ : 960 nm）、4f 不対電子による磁気的性質（ $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Lu}^{3+}$ を除く）などの固有のユニークな特性によって、次世代を担う機能性材料として注目を浴びている。希土類錯体は、遮蔽効果と多方向に及ぶ f 軌道の性質によりダイナミックな電子構造や多彩な配位化学を示す。そのため、錯体の配位子場を精密に分子設計することによって、錯体構造やその物理的特性を自在に制御することが可能になると考えられる。現在、新たな機能性を有する希土類錯体を開発するために、それぞれの用途に合わせて分子設計された、様々な分子骨格を有する配位子が

盛んに合成されているが、本研究では、新たな試みとして、生体分子によって構築された三次元ネットワークの骨格内に希土類錯体を取り込むことで、希土類イオン周りの配位環境を巧みに構築し、希土類錯体の錯体構造や物理的特性を制御することを目指すものである。

生体分子として、天然の光合成色素であるクロロフィル色素に着目する。光合成生物は自然界で太陽光の光エネルギーを化学（電気）エネルギーへと効率良く変換するために、可視・近赤外領域に大きな吸収係数を有するクロロフィル色素（ポルフィリン・クロリン・バクテリオクロリン骨格を有する）を巧みに使い、複雑で綿密に構成された光エネルギー変換システムを構築している。さらに緑色光合成細菌の光収穫アンテナ器官には「ク

「クロロゾーム」は脂質分子膜によって覆われたクロロフィル (BChl-*d/delt*) による自己会合体が存在し、集めた光エネルギーを効率良く光合成の反応中心へと光エネルギー移動伝達することが分かっている。これまでの研究結果から、クロロフィル色素を基本骨格とする分子に適切な有機合成的構造変換を行うことで、クロロフィル分子同士が外部からのエネルギーを必要とせず、人工的に疎水的条件下で自的に集積化した「クロロゾーム」と呼ばれるクロロフィルJ会合体を再構築することを見出している。人工的に構築されたクロロゾームはミセル水溶液中 (SDS, CTAB, TX-100) や低極性溶媒中 (hexane, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)、基板上(HOPG)などで再構築可能で、3<sup>1</sup>位にOH基、13位にC=O基を有する亜鉛クロロフィル・亜鉛ポルフィリン誘導体が、「クロロゾーム」様の安定なJ会合体を形成することをNMRや電子吸収・発光やIR・ラマンスペクトルなどから確認している。さらにこのような人工的「クロロゾーム」が、AFM画像などから太さ5nmで高さ1500nmものナノスケールサイズに及ぶロッド型(筒状)構造から成る超分子集合体を形成することを見出している。

さらに以前の研究で、溶液中で多彩な配位構造をもつ希土類錯体を形成することが知られているトリポード(三脚型)配位子やトリポード骨格を含む dendrimer 配位子に Eu<sup>3+</sup>や Yb<sup>3+</sup>を導入し、窒素含有芳香環や不斉置換基を含むトリポード部位の分子構造を系統的に変化させて、生成する希土類錯体の化学量論や配位構造を制御することに成功している。それぞれ特定の外部アニオン基質との選択的な高配位型錯体形成によって希土類発光を著しく増大させ、希土類錯体にアニオン発光センシング機能を発現させた。さらにナノメートルサイズを有する天然鉄輸送タンパクであるトランスフェリンやラクトフェリンを配位子とする Tb 錯体が pH 発光応答性を示すことを見出し、それぞれ希土類錯体に「分子認識機能」や「発光センシング機能」を付与することに成功している。

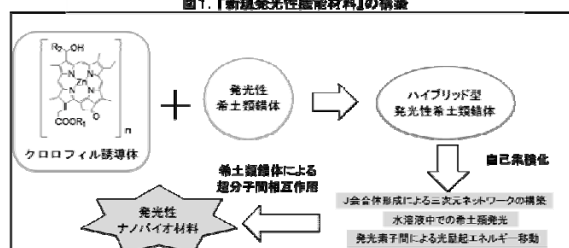
そこで本研究では、生体分子であるクロロフィルJ会合体によって構築された三次元ネットワークに発光性希土類錯体を組み込んだ新規「クロロフィル-ハイブリッド型希土類錯体」超分子体を開発する。「クロロフィル-希土類錯体」によるJ会合体を構築し、水系で強発光を示す希土類錯体を開発するとともに、それぞれ特徴ある発光特性を有する2種類の発光体を活用した新たな発光性機能材料を構築する。

## 2. 研究の目的

クロロフィルJ会合体によって構築された三次元ネットワークに発光性希土類錯体を組み込んだ新規「クロロフィル-ハイブリッド型希土類錯体」超分子体を開発する。希土類錯体の多彩な配位特性とクロロフィル誘導体の自己会合性を活用して、単分子からナノスケールサイズの超分子体を構築し、それらの超分子構造および機能の制御を行う。

クロロフィル色素の自己集積体である「クロロゾーム」器官内部に、希土類錯体を導入することを試みる。「クロロフィル-希土類錯体」によるJ会合体を構築し、水系で強発光を示す希土類錯体を開発するとともに、それぞれ特徴ある発光特性を有する2種類の発光体を活用した新たな発光性機能材料を構築することを目的とする(図1)。

図1. 「新規発光性機能材料」の構築



## 3. 研究の方法

(1)平成23年度【新規「クロロフィル-配位子」希土類錯体の開発と有機溶媒中での希土類錯体形成挙動の検討】

- ①クロロフィル色素の20位、17位及び3位に希土類配位子部位を導入した分子骨格を有する新規「クロロフィル-配位子」希土類錯体の合成。
- ②有機溶媒中での希土類錯体の化学量論や錯体構造の検討、及び、発光特性を外部基質(アニオンやアミノ酸、リン酸脂質)の添加に伴う、IR・ラマン・電子吸収・NMR・Mass・励起・発光スペクトル等各種分光法による検討。
- ③非発光性希土類イオンを介したクロロフィル二分子間相互作用や色素間での光エネルギー移動・電子移動の検討。

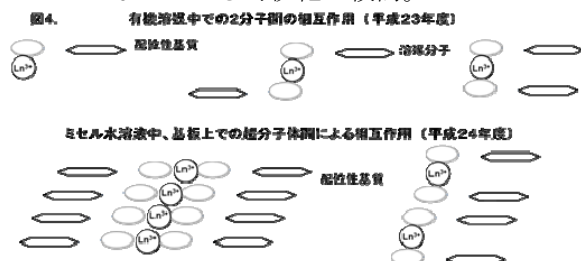
(2)平成24年度【新規「クロロフィル-配位子」希土類錯体によるJ会合体の形成と超分子間相互作用の検討】

- ①ミセル水溶液中や基板上(HOPG)への展開による、J会合体からなる希土類錯体

超分子体の構築。

- ②時間分解型発光・ラマン・CD 測定などによる超分子体の希土類発光挙動や構造および機能の制御の検討。

- ③AFM 画像やラマン分光法によるマッピングなどによる可視化の検討。



#### 4. 研究成果

- (1)平成 23 年度【新規「クロロフィル—配位子」希土類錯体の開発と有機溶媒中での希土類錯体形成挙動の検討】

- ①クロロフィル誘導体を光吸収部位とするクロロフィル—配位子を合成した。
- ②配位子と特に近赤外領域に発光特性を有する  $Tb^{3+}$ 、 $Yb^{3+}$ などの希土類イオンとの錯体形成挙動およびその化学量論を NMR・Mass・紫外可視吸収スペクトルなどによって検討した。その結果、クロロフィル—配位子：希土類イオン=1：1の錯体が優先的に形成していることを見出した。さらに、励起・発光スペクトル等各種分光法によって、この錯体がクロロフィル部位から希土類中心へのエネルギー移動を経て発光することを見出した。
- ③非発光性の  $La^{3+}$ などの希土類イオンを介したクロロフィル二分子間での相互作用の検討を行ったが、クロロフィル2量体などの会合体は観測されなかった。

- (2)平成 24 年度【新規「クロロフィル—配位子」希土類錯体による J 会合体の形成と超分子間相互作用の検討】

- ①構築した「クロロフィル—配位子」希土類錯体のクロロフィル誘導体による自己会合 (J 会合体) を基本骨格とした超分子体の構築と超分子間相互作用の検討を行った。ミセル水溶液中で「クロロフィル—配位子」希土類錯体から成る J 会合体が構築できるか検討を行った。界面活性剤としては TX-100 の他に陰イオ

ン性の SDS、陽イオン性の CTAB、リン酸脂質や糖脂質など希土類イオンをミセル内の疎水的環境にうまく閉じ込める手法を検討した。

#### 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 5 件)

- ① “Linear trinuclear Zn(II)-Ce-Zn(II) complex which behaves as a single-molecule magnet”, Shiori Hino, Moe Maeda, Kei Yamashita, Yumiko Kataoka, Motohiro Nakano, Tomoo Yamamura, Hiroyuki Nojiri, Maiko Kofu, Osamu Yamamuro and Takashi Kajiwara, *Dalton Transactions*, 2013, **42**, 2683-2686、査読あり, DOI: 10.1039/c2dt32812g
- ② “A luminescent single-molecule magnet: observation of magnetic anisotropy using emission as a probe”, Kei Yamashita, Rie Miyazaki, Yumiko Kataoka, Takayuki Nakanishi, Yasuchika Hasegawa, Motohiro Nakano, Tomoo Yamamura and Takashi Kajiwara, *Dalton Transactions*, 2013, **42**, 1987-1990、査読あり, DOI: 10.1039/c2dt32785f
- ③ “Correlation between slow magnetic relaxation and the coordination structures of a family of lineartrinuclear Zn(II)-Ln(III)-Zn(II) complexes (Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm and Yb)”, Moe Maeda, Shiori Hino, Kei Yamashita, Yumiko Kataoka, Motohiro Nakano, Tomoo Yamamura and Takashi Kajiwara, *Dalton Transactions*, 2012, **41**, 13640 -13648、査読あり, DOI: 10.1039/C2DT31399E
- ④ “Supramolecular Energy Transfer from Photoexcited Chlorosomal Zinc Porphyrin Self-Aggregates to a Chlorin or Bacteriochlorin Monomer as Models of Main Light-Harvesting Antenna Systems in Green Photosynthetic Bacteria”, Yumiko Kataoka, Yutaka Shibata, Hitoshi Tamiaki, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2012, **22**, 5218-5221、査読あり, <http://dx.doi.org/10.1016/j.bmcl.2012.06>

- ⑤ “Synthesis of oligomethylene-sapped colophyll derivatives and optical properties of their stereoisomers in a solution”, Hitoshi Tamiaki, Hitoshi, Takebe, Shin-ichi Sasaki, Yumiko Kataoka, *Photosynth. Res* (2012), 111, 1-8, 査読あり、  
DOI: 10.1007/s11120-010-9616-y
- [学会発表] (計 16 件)
- ①片岡悠美子、他、「Zn(II)-Tb(III)-Zn(II)単分子磁石の構造制御と磁気特性の相関」、日本化学会第93春季年会、2013年3月24日、口頭発表、立命館大(草津)
- ②片岡悠美子、他、「直線状 Zn(II)-Ce(III)-Zn(II)三核錯体の合成、構造と SMM 挙動の発現」、日本化学会第93春季年会、2013年3月24日、口頭発表、立命館大(草津)
- ③片岡悠美子、他、「直線状 Zn(II)-Ln(III)-Zn(II)三核骨格を基盤とする単分子磁石合成の 軽希土類への展開」、錯体化学会第62回討論会、2012年9月23日、富山大、口頭発表
- ④片岡悠美子、他、「Zn(II)<sub>n</sub>-Ln(III) 複核錯体によるアニオン応答性の希土類発光挙動」、錯体化学会第62回討論会、2012年9月21日、口頭発表、富山大
- ⑤片岡悠美子、他、「直線状 Zn(II)-Tb(III)-Zn(II)三核錯体の磁気特性の詳細の解明」、錯体化学会第62回討論会、2012年9月21日、ポスター発表
- ⑥片岡悠美子、他、「LnZn, LnZn<sub>2</sub>, and LnZn<sub>3</sub> Complexes as Single-Molecule Magnets」、40th International Conference on Coordination Chemistry (ICCC40)、2012年9月11日、ポスター発表、バレンシア(スペイン)
- ⑦片岡悠美子、他、「Molecular Design of Zn(II)<sub>n</sub>-Ln(III) Multinuclear Complexes and Their Luminescence Properties」、40th International Conference on Coordination Chemistry (ICCC40)、2012年9月11日、ポスター発表、バレンシア(スペイン)
- ⑧片岡悠美子、他、「Single-Molecule-Magnet

behaviors of linear Zn(II)-Ln(III)-Zn(II) complexes」、40th International Conference on Coordination Chemistry (ICCC40)、2012年9月11日、ポスター発表、バレンシア(スペイン)

- ⑨片岡悠美子、他、「直線状 Zn(II)-Ln(III)-Zn(II)三核錯体の合成、構造と SMM 挙動の発現」、日本化学会第92春季年会、2012年3月28日、口頭発表、慶応大(横浜)
- ⑩片岡悠美子、他、「直線状 YbZn<sub>2</sub>, ホイール状 YbZn<sub>3</sub> 多核錯体における磁気異方性と遅い磁化緩和」、日本化学会第92春季年会、2012年3月28日、口頭発表、慶応大(横浜)
- ⑪片岡悠美子、他、「発光特性と SMM 挙動の共存する直線状 Zn(II)-Tb(III)-Zn(II)三核錯体」、日本化学会第92春季年会、2012年3月27日、口頭発表、慶応大(横浜)
- ⑫片岡悠美子、他、「Zn(II)-Tb(III)-Zn(II)三核錯体における Zn 軸上に配位したアニオン応答性の希土類発光挙動」、日本化学会第92春季年会、2012年3月27日、口頭発表、慶応大(横浜)
- ⑬片岡悠美子、他、「Zn(II)-Ln(III)-Zn(II)三核錯体の合成と近赤外希土類発光特性」、日本化学会第92春季年会、2012年3月25日、ポスター発表、慶応大(横浜)
- ⑭片岡悠美子、他、「ホイール状 LnZn<sub>3</sub> 四核錯体における単分子磁石特性発現の希土類金属依存性」、錯体化学会第61回討論会、2011年9月18日、口頭発表、岡山理科大(岡山)
- ⑮片岡悠美子、他、「Zn(II)-Dy(III)二核錯体において Zn(II) 状の軸配位子が SMM 挙動に及ぼす効果」、錯体化学会第61回討論会、2011年9月18日、口頭発表、岡山理科大(岡山)
- ⑯片岡悠美子、他、「クロロゾーム型亜鉛ポルフィリン自己会合体から近赤外発光アクセプター色素への光励起一重項エネルギー移動」、片岡悠美子、SNCPP120、2011年6月18日、ポスター発表、立命館大(草津)

[図書] (計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況（計0件）

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

○取得状況（計0件）

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年月日：  
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

片岡 悠美子 (KATAOKA YUMIKO)

奈良女子大学・自然科学系・助教

研究者番号：00532194

### (2) 研究分担者

該当なし

### (3) 連携研究者

該当なし