

奈良先端科学技術大学院大学、教授

研究代表者：小夫家芳明

「生体のエネルギー変換・信号伝達機能
の全構築」

研究期間：平成 1 0 年 1 2 月 1 日～平成 1 5 年 1 1 月 3 0 日

「はじめに」

生物の「光合成」、「呼吸」などの外部エネルギー変換反応は地球上のほとんどの生物が生命を維持するための最も重要な反応システムである。地球規模の環境破壊、石油エネルギーの枯渇、原子力エネルギーへの不安などが大きな社会問題となっている現在、生物のシステムを手本にしたクリーンエネルギーを手に入れることができれば、環境をこれ以上破壊せずに人類が持続的に繁栄してゆくことが可能になるかもしれない。本研究では生物のエネルギー変換システムを模倣、構築することでその機能や原理を解明し、人工エネルギー変換システムへと展開することを目指した。また、その原理をさらに発展させ、生物を超えるようなシステムの構築も目標とした。一方、生体内の脳・神経における情報伝達系は、イオンと化学物質を媒体として行われている。現在のコンピューターが電子を媒体として情報をやり取りしているのとは対照的である。このイオンを媒体としたイオニクスシステムはエレクトロニクスシステムとは全く異なる情報処理システムを構築できる可能性を秘めている。本研究では生体のイオン輸送の中心的な役割を担っているイオンチャネルの機能に着目し、化学的なアプローチによって人工的にイオンチャネルを構築することでその原理解明と機能獲得を目指した。5年間のCREST研究における、これら生命現象の根幹機能の人工構築へのアプローチと成果を報告する。

1. 研究実施の概要

【基本構想-エネルギー変換機能】1994年、代表者はスペシャルペアを模して、イミダゾールポルフィリン亜鉛錯体が自己組織化し、安定な二量体を構成する系を報告した。これを基礎技術として、CREST研究では、光合成バクテリアの光捕集アンテナと反応中心の役割を解き明かそうと考えた。また、生体のエネルギー変換分子に学び、これに自己組織化などの超分子科学的な手法を組み込むことにより生体分子にはない機能の発現を目指した。

【実施・研究成果-エネルギー変換機能】

本課題では、イミダゾールポルフィリン金属錯体の自己組織化法を用いて、リング状と直鎖状の光捕集アンテナ錯体を効率的に合成する方法を確立した。これらのアンテナ錯体の中では、励起エネルギーが非局在化していることが示唆された。また、リポソーム中にアンテナ錯体を導入し、2分子膜中でアンテナ機能を発現させた。電荷分離錯体の研究では、スペシャルペアの機能と役割を明らかにするために、スペシャルペアと電子受容体の距離を変えた分子を系統的に合成した。その結果、スペシャルペア構造は電荷分離時の再配向エネルギーが小さいことが分かった。さらに、光捕集アンテナと電荷分離錯体を固体基板上で組み合わせ、光合成型の光電変換素子を作成した。アンテナ分子の伸長に伴って大きな光電流が発生し、アンテナ分子の光捕集機能を実証した。

【基本構想-信号伝達機能】代表者は1992年に異極の電荷を有する親水性分子と疎水性分子からなるイオンペアが、生体のイオンチャネルと同様にシングルイオンチャネル電流を発生することを世界で初めて示した。この分子は極めて単純な構造からなっており、たんぱく質やペプチドを用いない人工イオンチャネル構築が可能なことを明らかにした。CREST研究では、様々な人工イオンチャネルを構築し、特異な機能を付与することを目指した。またこれら研究を通じて、巨大タンパクでは解明の難しい、分子構造とイオンチャネル特性の相関を明らかにすることも目標とした。

【実施・研究成果-信号伝達機能】

コール酸誘導体を用いた人工イオンチャネルを合成し、分子構造とチャネル特性に関する様々な知見を得た。膜貫通型のコール酸2量体型チャネルでは伝導度が5-20 pS程度の安定したシングルイオンチャネル電流が観測された。また、左右の電荷を非対称にした膜貫通型のコール酸2量体型チャネルではチャネル形成時に電荷の向きを制御することで整流性をコ

ントロールすることに成功した。また、イオンチャネルのポア内部の親水性とイオンチャネル特性を調べるために、水酸基の数の異なるレゾルシン環状体イオンチャネルを合成した。ナトリウムとカリウムの伝導度と選択性を調べたところ、水酸基数が増えるとカリウムの伝導度は上昇するが、ナトリウムの伝導度はあまり変化しないことが分かった。アセチルコリン結合サイトのアミノ酸残基を膜貫通ペプチドに導入し、アセチルコリン認識能を有するチャネルを構築した。

【新展開-光・電子機能性ナノ分子材料】イミダゾールポルフィリンを用いたエネルギー変換機能の研究を進めてゆく過程で、様々なポルフィリン組織体の構築手法や固定化が可能となっていた。そこで上記課題からの新展開としてポルフィリンの光・電子特性を生かした、単量体には見られない機能の探索を行なうこととした。代表者が開発した自己組織化によるポルフィリン組織体の構築法は、数 nm からサブミクロンサイズの単分子構造体を比較的容易に作れるため、光・電子機能をもったナノ分子材料の構築法ともいえる。具体的には、様々な応用が期待される非線形光学材料や二光子吸収材料、分子配線などの光・電子機能特性を付与する研究を進めた。

【実施・研究成果-光・電子機能性ナノ分子材料】

メソ・メソ連結ビスイミダゾールポルフィリン組織体の両末端にフリーベースポルフィリン導入した分子が大きな三次の非線形光学（光カー効果）を示すことを発見した。また、ジアセチレンで連結されたビスイミダゾールポルフィリン組織体の両末端にフリーベースポルフィリン導入した分子が大きな二光子吸収特性を示すことを発見した。イミダゾールポルフィリン金属錯体の自己組織化によって1次元分子配線や2次元組織体を形成できることを明らかにした。ポルフィリンテトラアルデヒドとジアミノピレンをカーボンナノチューブ存在下に縮合し、安定なポルフィリン/カーボンナノチューブ複合体を合成した。

2．研究構想

【研究構想に至った経緯，研究開始時に目指した目標】

【エネルギー変換研究】開始のきっかけとなったのは、1984年の光合成バクテリアの反応中心（電荷分離中心）の立体構造の発表である。その中には2枚のクロロフィルがわずかにずれて二量体を形成している「スペシャルペア」構造が見つかった。この特異なスペシャルペア構造は蛋白質を構成するヒスチジン残基のイミダゾール部位がクロロフィルの中心金属

である Mg に配位することによって維持されている。1994 年、代表者はスペシャルペアをたんぱく質のない単純な系で再現するために、イミダゾール基をポルフィリンに直接取り付けた分子 2 を合成した。2 に亜鉛金属を導入すると、自発的に 2 分子間で相補的な配位結合を形成し、天然のスペシャルペア構造体に非常に類似した亜鉛ポルフィリン二量体 1 を形成した(図 1)。二量体 1 の特長は 1．非配位性溶媒中で極めて安定な二量体構造を維持すること、2．配位性溶媒を加えることで単量体に解離すること、3．配位性溶媒の添加及び除去によって二量体と単量体構造を可逆的に行き来させられることである。一見単純で当たり前のように思われるこの現象を光・電子機能物性をもつポルフィリンで実現できたことは大変重要で、この現象が以後の研究を展開するための基礎となった。翌年 1995 年、9 組のスペシャルペア構造がリング状に整然と配列された光捕集アンテナ B850 の立体構造が報告され、その美しい構造と機能の関係が注目された。代表者は二量体 1 を基本単位として超分子科学的手法を組み込めばこのリング状の光捕集アンテナ構造を構築できると考え研究に着手した。CREST 研究では、この基本分子と超分子科学の手法を駆使することによって、光合成バクテリアのエネルギー獲得法を人工的に構築することを目指した。具体的には、1．リング状光捕集アンテナの構築とその機能評価、2．電荷分離反応中心の構築とその機能評価、3．二分子膜を介した電荷分離とプロトンの共役輸送系の構築である。この 3 つを組み合わせることができれば、太陽光から二分子膜の内外にプロトン濃度勾配を形成することができ、ATP 合成酵素の存在下で ATP を生産することができる。すなわち、光エネルギーを化学エネルギーに変換することができる。

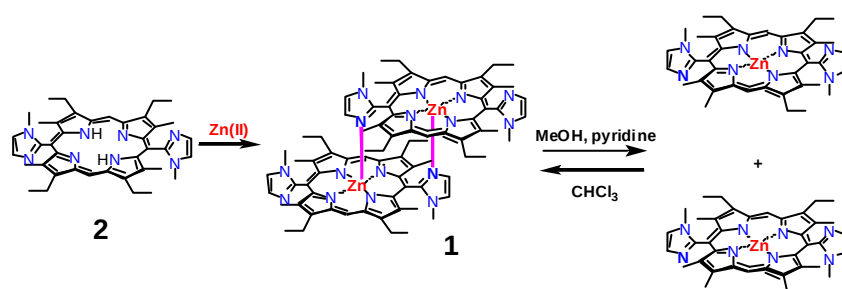


図 1 イミダゾリル亜鉛ポルフィリンによる超分子二量体 1 の生成。

光合成が植物のエネルギー変換機能である一方、動物は呼吸鎖系による炭化水素の酸化によってエネルギーを獲得している。その呼吸において酸素の運搬をつかさどっているのはヘモグロビンであり、アロステリック機能によって高酸素濃度雰囲気下で酸素を取り込み、低酸素雰囲気下で放出する働きがある。本研究ではイミダゾリルポルフィリン鉄二量体を用いて、協同的に酸素分子を捕捉する分子構築を目標とした。

【 信号伝達研究 】では、基本構想で述べたように代表者が 1992 年に報告した単純な非ペプチド系人工イオンチャネルが基礎となっている。初期のイオンチャネルはイオンペアが多数集合することによってイオン透過孔が形成されていたため、チャネルを構成する分子の組み合わせが多数存在した。伝導度特性やイオン選択性、電位依存性などの特徴ある機能を付与し、分子構造と機能の相関関係を明かにするには分子構造をさらに単純化する必要があった。そこで本研究では、イオンペアによるチャネル形成から、両親媒性のコール酸を基本骨格に用いる分子設計に変更した。当初の目標としては、１．コール酸誘導体を用いた二分子膜貫通型チャネルの構築、２．レゾルシン環状四量体とコール酸誘導体との組み合わせを検討することとした。また、これらの分子を元に電位依存性やイオン選択性などの機能を付与しようと考えた。本課題に対しては、サブグループである樋口・木下らもペプチド型膜貫通分子を使って取り組むこととした。

【研究計画・進め方の概要】

【 エネルギー変換研究 】

１）リング状光捕集アンテナ系の構築

CREST1-5 年目を通じて、リング状光捕集アンテナの構築に挑戦し続けた。CREST1-3 年目には最初のアプローチである *m*-フェニレンをリンカーとするビスポルフィリンの合成と再組織化によるリング状構造の構築を行った。CREST3-4 年目では、リング状構造物の固定化、また CREST4-5 年目ではポルフィリンやフェニレン、フェロセンなどをリンカーに用いて、新規な機能を持つリング状ポルフィリン組織体の構築に取り組んだ。

２）ポルフィリン分子ワイヤーの構築

CREST1-3 年目にはイミダゾール置換ポルフィリン二分子のメソ位を直結した「メソ - メソ連結ポルフィリン」を用いて直線状のポルフィリン分子ワイヤーの構築を行なった。またこのワイヤーにターミネーター分子を導入することで、ワイヤーの長さを制御しながら、末端に機能性分子を導入する手法を開発した。CREST2-4 年目にはポルフィリン間をビスアセチレン結合で連結し、メソ - メソ連結体とは吸収波長や共役度の異なる分子ワイヤーの構築も行なった。

３）電荷分離システムの構築

CREST1-4 年目には、電荷分離反応中心のスペシャルペア構造の役割を解明するため、イミダゾール置換ポルフィリンスペシャルペアモデルに電子受容体を結合させた分子を系統的に合成した。電子受容体との距離と電位を変数に、超高速分光法を用いた過渡吸収測定を用いて相当する単量体と比較を行い、光合成系における二量体構造の役割を明らかにした。

4) 固体基板へのアンテナ、電荷分離システムの固定化

CREST2-5 年目には、メルカプト基をもつイミダゾリルポルフィリン（アンカー分子）を基点として、金基板上にアンテナ系と電荷分離系を固定化し光合成型光電変換素子を作成した。

5) 協同性をもつ酸素捕捉システムの構築

CREST1-5 年目を通じて、イミダゾールポルフィリン鉄(II)またはコバルト(II)二量体を用いて協同性をもつ酸素捕捉分子の構築を目指した。

【 信号伝達研究 】

6) コール酸誘導体を用いたイオンチャネル

CREST1-5 年目を通じて、剛直な両親媒性分子であるコール酸誘導体を用いた人工イオンチャネルの構築を行なった。1 年目にはハーフチャネルの構築、2 年目には膜貫通型チャネルの構築、2 - 3 年目にはこれに整流性などの機能を付与したチャネルの構築を行なった。また、CREST1-5 年目を通じて、レゾルシン 4 量体をベースとしたイオンチャネルの構築を行なった。1 - 4 年目にはレゾルシンとコール酸誘導体を合体させた一連の人工イオンチャネルを構築した。2 - 5 年目には光応答性イオンチャネルや pH 応答性イオンチャネルの構築にも取り組んだ。

7) リガンド作動性チャネル機能の構築

CREST1-5 年目にはアセチルコリンレセプター AChR のアセチルコリン結合サイトのアミノ酸残基 Asp, Tyr, Trp を α ヘリックスの N 末端に配し、分子膜中でアセチルコリン存在下にヘリックスを自己組織化させ、アセチルコリン認識能を有するチャネルを構築した。

【 光・電子機能性ナノ分子材料研究 】

8) 大きな 3 次の非線形光学特性を持つポルフィリン組織体の構築

CREST2-3 年目には、末端にエネルギーアクセプターを持つ直線状ポルフィリン組織体が、非常に大きな 3 次の非線形光学特性を示すことを発見した。

9) 大きな 2 光子吸収特性を持つポルフィリン組織体の構築

CREST3-4 年目には、末端にエネルギーアクセプターを持つ、ビスアセチレンで連結した直線状ポルフィリン組織体が、非常に大きな 2 光子吸収特性を示すことを発見した。

10) 分子配線システムの構築

CREST2-4 年目には、はんだ分子とポルフィリン分子ワイヤーを用いて、50-1000 ミクロン程度の間隔を隔てた電極間を分子で配線するシステム構築を目指した。また、CREST3-5 年目には、電気伝導性に優れるカーボンナノチューブとポルフィリン組織体を組み合わせた分子配線システムの構築を検討した。

【サブグループの役割分担】

CRESTプロジェクトにおける小夫家チームは平成10年に【エネルギー変換機能研究】及び【信号伝達機能研究】を推進する小夫家グループと【信号伝達機能研究】を行う樋口グループからスタートした。その後の新展開により、平成13年度から【光・電子機能性ナノ分子材料研究】のため、ナノスケールサイズのLSI研究を行う太田サブグループ、平成14年度からレゾルシン四量体の合成研究を行う陳（中山大、中国）サブグループが小夫家グループに参加した。太田サブグループは小夫家グループが作成した試料の物性測定のためにナノオーダーのギャップ電極の作成や電気伝導度測定を担当した。陳サブグループは【信号伝達機能研究】を推進するためのイオンチャネル分子を合成し、それを小夫家グループが測定した。樋口グループは主として小夫家グループとは独立に【信号伝達機能研究】を推進した。樋口グループは、ペプチド型信号伝達素子構築を目指す樋口-田口サブグループとシクロデキストリン誘導体型信号伝達素子構築を目指す木下サブグループから編成された。

3. 研究成果

- 小夫家グループ -

(1)研究内容

3. 1 【エネルギー変換研究】

光合成バクテリアの光合成電荷分離反応中心の結晶構造解析が報告されて約20年、光捕集タンパク質LH2のリング状構造が報告されて約10年になろうとしている。しかしながら、その美しい構造とすばらしい機能の仕組みの詳細はいまだに謎が多い。代表者は平成10年からのCREST研究により、超分子組織化法を用いて光合成バクテリアの光捕集アンテナと電荷分離中心を人工的に構築し、その機能評価を行なったので、その内容を以下に紹介する。

1. 光捕集アンテナ錯体

・リング状錯体

「再組織化法の確立」

光合成バクテリアの光捕集アンテナ II (LH2)は、あたかも9組のスペシャルペアがリング状に並んだ構造を持っていた。たんぱく質の支え無しにこの構造を構築するため、我々はイミダゾールポルフィリンを *m*-フェニレン基で連結したビス（イミダゾールポルフィリン）3（以後ゲーブルポルフィリン3 とする）を設計した。このゲーブルポルフィリン3 では2枚のポルフィリンのなす角度が120°であり、イミダゾールポルフィリンの相補的配位によっ

て6個の **3** の亜鉛体が自己集合し、リング状のアンテナ構造が形成されると考えられた。(図2) **3** の効率的な合成及び単離は予想外に困難で、紆余曲折を経てようやく2001年に確立することができた。早速 **3** に亜鉛金属を導入しその自己組織化過程をサイズ排除クロマトグラフィー(GPC)で調べたところ、亜鉛導入直後の **3** は図3のように分子量の大きいブロードなピーク(保持時間9分~12分)と3本のシャープなピーク(12~13分)を示した。我々はこのブロードなピークは直鎖状のオリゴマーであると考え、選択的にリング構造を形成するような再構成法を検討することとした。すなわち、イミダゾリルポルフィリン二量体構造は配位性の溶媒の有無で可逆的に解離させることができるため、まず低濃度下で配位性溶媒を添加することによって、直鎖状オリゴマーを一旦小さい単位まで解離させ、そこからゆっくりと配位性溶媒を除去することによって相補的配位による再構成を促進し、リング状構造を形成しようと考えた。(以後、この操作を再組織化と呼ぶ。)条件を検討した結果、最終的に **3** 亜鉛体のオリゴマーを $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ (7/3)に $3.5 \mu\text{M}$ になるように溶解し、そこからゆっくりと溶媒を留去することによって2種類のリング状組織体を選択的に形成することができた。リング状組織体のアンテナ機能を電子受容体であるベンゾキノンによる消光実験によって評価したところ、単量体の ZnTPP に比べ約7倍消光することがわかった(図4)。この結果はリング状組織体中で励起エネルギーの非局在化が起こっていることを示唆しており、天然の光捕集アンテナと同様な機能が発現されたと考えている。

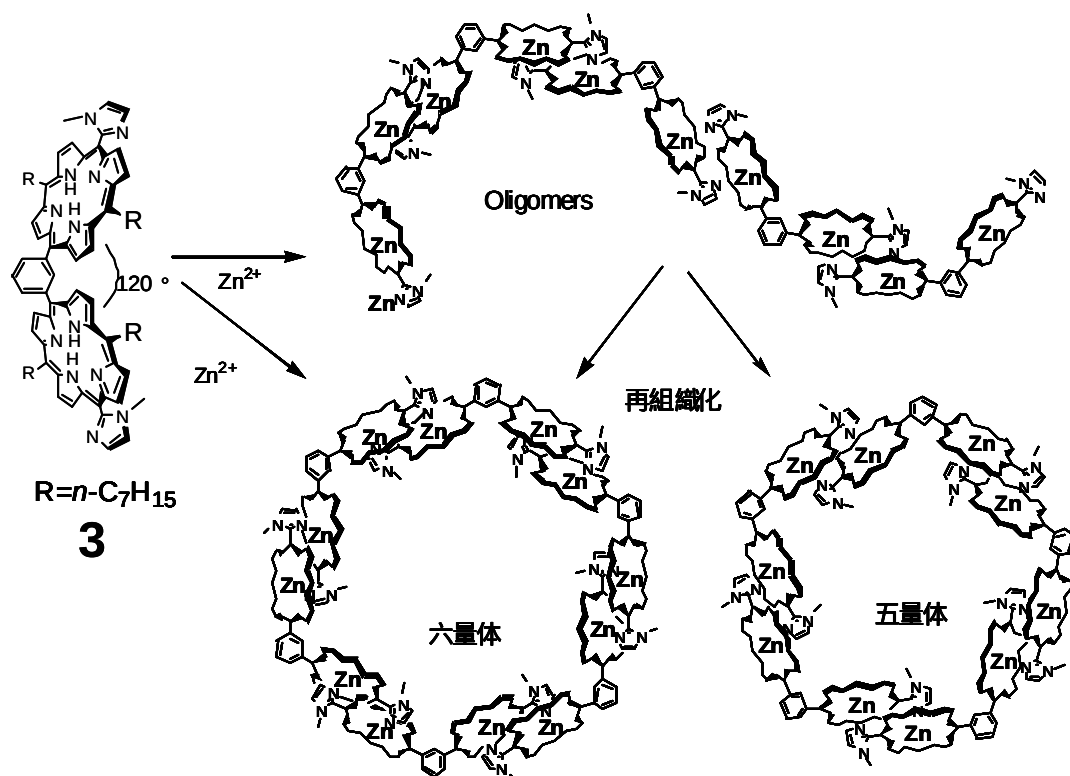


図2 大環状アンテナ錯体モデルの構築

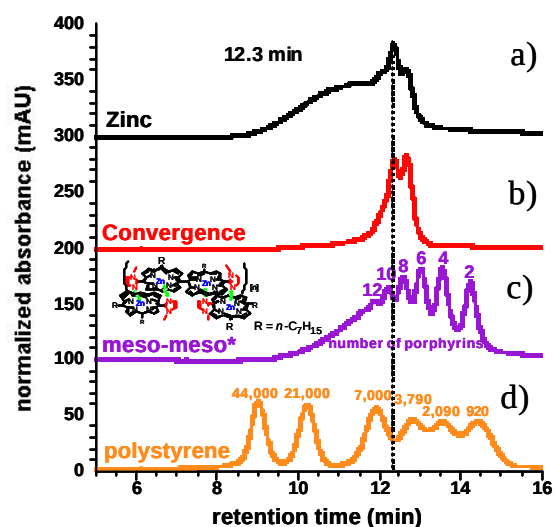


図3 GPC 分析; a) 再組織化前、b) 再組織化後、c) メソメソ体、d) ポリスチレン。

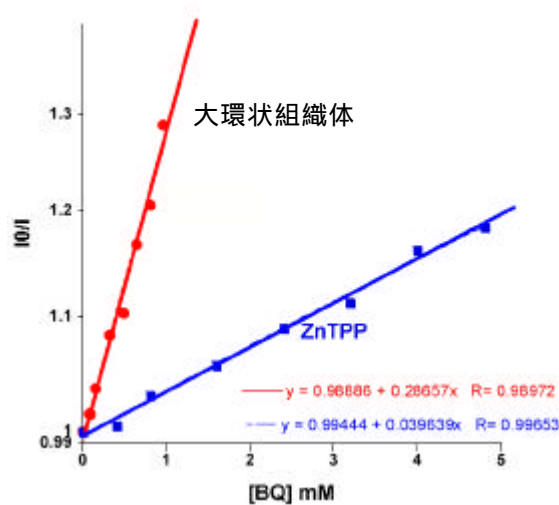


図4 Stern-Volmer プロット。

「組織体の固定化」

このようにイミダゾールポルフィリンを構成単位とする可逆的な自己組織化法は、特異構造を持つ機能性構造体を構築するのに極めて有効な手段であることが示された。この配位結合の可逆性は分子の再組織化を行なう上で必須であるが、完成した分子を様々な条件で解析する際には問題があることもわかってきた。イミダゾールポルフィリン亜鉛錯体の相補的な配位結合は非配位性溶媒中では $K > 10^{10} \text{ M}^{-1}$ もの強力なもので、非配位性溶媒中で分光学的測定を行なう際には構造はほぼ完全に維持される。しかしながら、リング状組織体の質量分析

測定を行なうとばらばらになってしまい、その単位構造である 3 の亜鉛体のみが主に観測される。また、分光学的測定においても、配位性溶媒を用いることができないため解析に制限が加わる。われわれはこの問題を克服するために、イミダゾール亜鉛ポルフィリン二量体を自己組織化の後に固定化する手法を開発することにした。固定化においては、1．非極性溶媒中で進行すること、2．加える試薬が組織体を解離させないこと、3．定量的な収率で進行することを考慮した。1，2 はリング構造を維持するために当然だが、現実的な収率を得るためには3の収率がカギとなることが予想された。すなわちリング状組織体では多数の箇所を固定する必要がある、例えば10箇所を固定する場合、1箇所あたりの反応が95%の収率で進行すれば $95\%^{10} = 60\%$ の収率で目的物を得ることができるが、1箇所あたり80%だと目的物の収率は10.7%まで低下してしまう。固定化反応には Grubbs 触媒による閉環オレフィンメタセシス反応を用いることとした。この反応はクロロホルム、塩化メチレン、トルエン等の非配位性溶媒中、温和な条件で進行する。分子モデルを用いて固定化位置を検討したところ、ポルフィリンのメソ位置に適当な長さの不飽和基を導入すれば組織体を無理なく固定化できることがわかった。そこでまず、単純なイミダゾールポルフィリン亜鉛二量体を用いて固定化について検討したところ、鎖長が $n=2$ のときに2箇所の固定化が95%以上の収率で進行することを見出した(図5)。この際、不飽和結合部は幾何異性体の混合物であったが、紫外可視吸収スペクトルにおいては元の二量体と一致し、ポルフィリンの電子状態は等価であることもわかった。この固定化法を早速リング組織体へと応用し、質量分析測定を行なったところ3の5量体と6量体に対応するピークが2つの主生成物として確認され、再組織化によって生成する2つの構造を疑いなく証明することができた。このように固定化したリング構造は、もはやピリジンのような配位性溶媒に溶かしても解離することはなく、誘電率の異なる様々な溶媒中で分光学的測定を行なうことも可能となった。

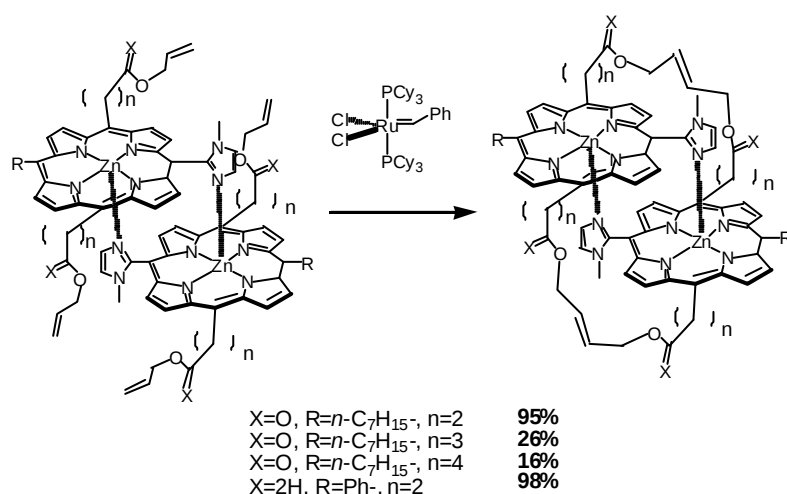


図5 メタセシス反応による固定化

「リング状組織体の拡張」

このようにして確立したリング状のポルフィリン組織体の構築法を用いて、CREST 研究終盤から終了後の現在に至るまで、さまざまなリング構築に取り組んでいる。原理的には、2つのポルフィリンを結ぶリンカーを任意に選ぶことにより、無限の組み合わせが考えられるが、特に機能性分子をリンカーに用いることで天然にはない機能性リングを構築できると考えている。2つの *m*-フェニレンとポルフィリンをリンカーとして用いる系では鞍状（サドル型）のユニット4ができるため、これが3分子集まったリング状組織体のみが選択的に得られた(図 6a))。また、2つのフェロセンとポルフィリンをリンカーとして用いる系では(化合物 5)、フェロセンが蝶番のように機能し、リングサイズの異なる組織体を自在に作ることに成功した(図 6b))。

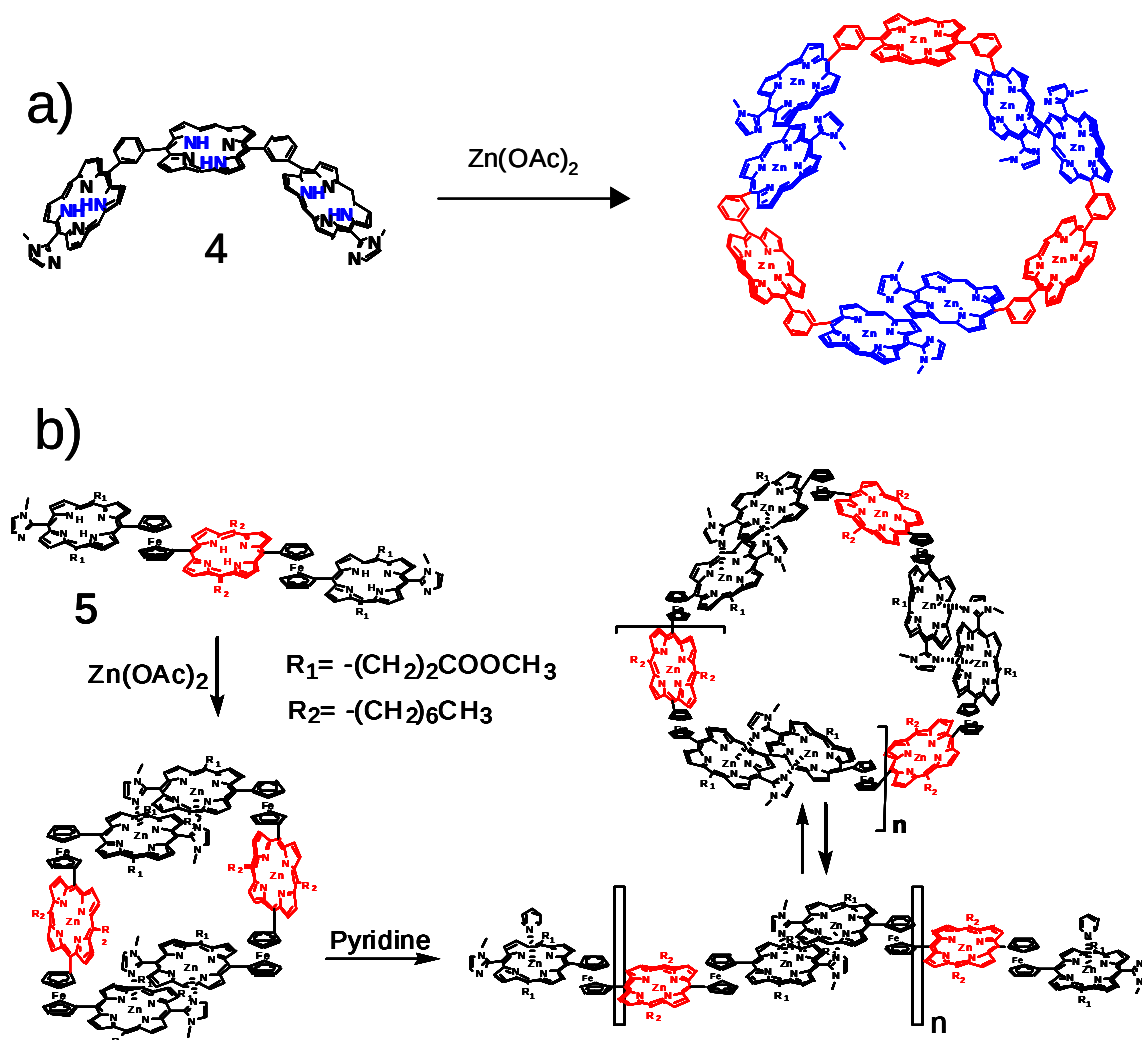


図6 a) *m*-フェニレン架橋三量体と、b) フェロセンをスペーサーに用いた大環状組織体の形成。

・巨大一次元鎖状連鎖体の形成

イミダゾリルZn(II)ポルフィリンの二量体ユニットはクロロホルム中において 10^{10} M⁻¹以上の安定度定数を有するため、180°の角度で連結することで一次元方向に延々と伸張した巨大連鎖体を形成することが可能である。そこで、イミダゾリルポルフィリンの対面するメソ位同士を直接結合した6を合成し、Zn(II)を導入したところ巨大ポリマー7が得られた(図7)。7は巨大ポリマーであるにもかかわらずクロロホルム等の溶媒に可溶であり光物性等の溶液中での挙動を詳細に調べることができた。

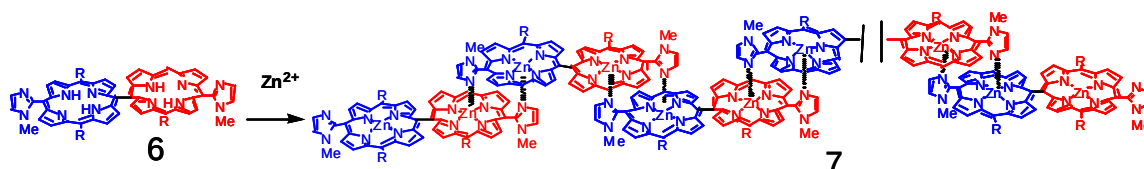


図7 相補的配位結合により生成したポルフィリン組織体7の構造

まず7の分子量情報を得るためにGPC分析を行った。図8に排除限界50万のカラムを用いたGPC分析の結果を示す。実線で示す7の分子量分布は点線のポリスチレン標準サンプルと比較して11万に分布極大を示し、最大は50万を越える分子量を持つことがわかった。これは希薄な溶液中においても分布極大においてポルフィリンの数が160個、鎖長120nmに対応し、最大では800個のポルフィリンが連なった巨大な組織体(長さ600nm)であることが示された。

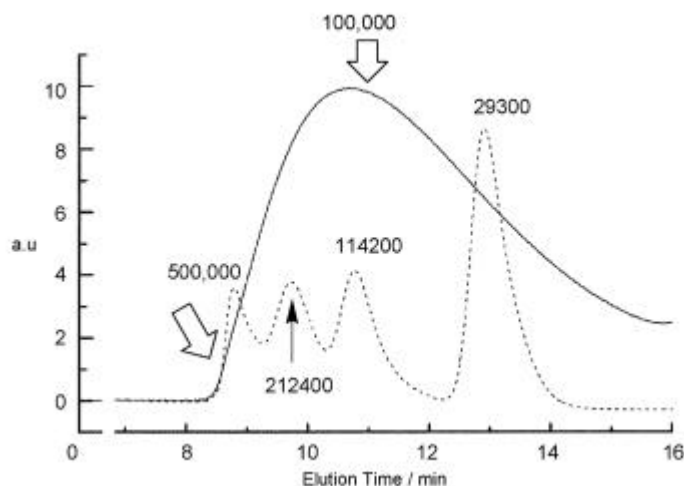


図8 組織体7のGPC分析

AFMを測定したところGPC分析の結果から予想される通り数100nmから数μmの長さのひも状分子が多数観測された(図9)。高さは1.3nm程度であり、ポルフィリンがスタック、もしくはメソ-メソ方向で立っている距離に相当し、クロスした点では2倍の高さであることから一分子を観測していることが分かる。

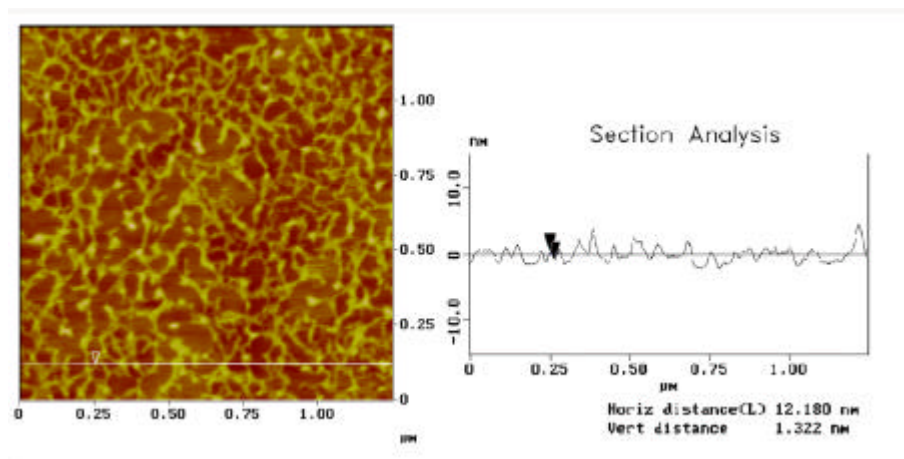


図9 組織体7のAFM像

6はポルフィリンのメソ位同士が再近接で結合しているためhead-to-tail型の強い励起子相互作用によりM_x成分はモノマーの412 nmから453nmへと大きな長波長シフトが見られた(図10)。一方7ではこの方向の相互作用がさらに大きく生じるため492nmまで長波長シフトした。またM_y、M_z成分は相補的配位に由来するface-to-face型の相互作用のため408 nmへの短波長シフトが見られたが、二つの成分は直交して独立なためM_x成分程大きくシフトしない。ここで重要なことは通常の単量体ポルフィリンに比べて光エネルギーの獲得に利用できる波長が大きく広がったことでありほぼ全可視光領域をカバーしている点である。さらに7は巨大ポリマーであるがモノマーの亜鉛ポルフィリン1と比べて励起一重項状態は消光されず、蛍光の量子収率はむしろ若干大きいくらいであった(図10右)。すなわち7は光捕集アンテナとして非常に有利に働く色素であることが明らかとなった。

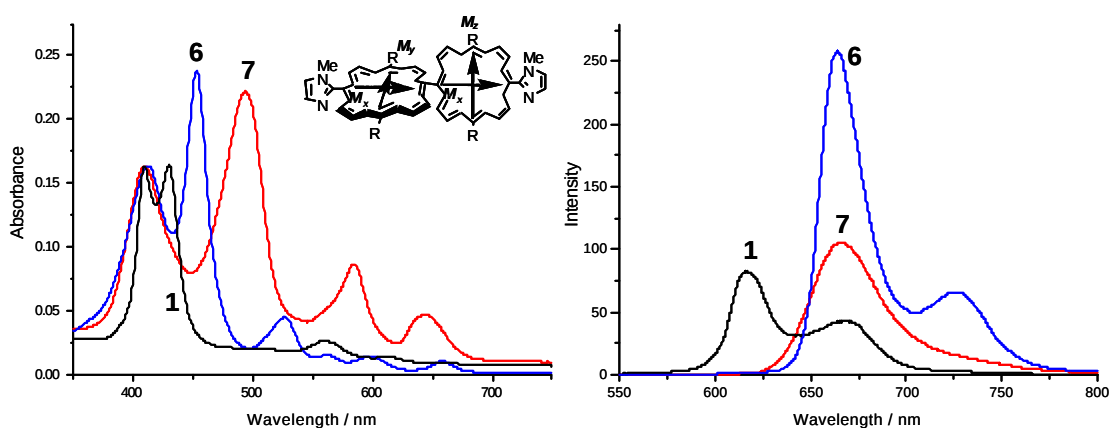


図10 クロロホルム中での1、6及び7の吸収スペクトルと蛍光スペクトル。

7はクロロホルム等の低極性溶媒中では非常に大きなポリマーを形成するが、この溶液にイミダゾールと競争できる配位性の化合物を加えると組織が切れていく。メタノールを滴定した実験では体積比で30%まで添加するとスペクトル変化より構成単位6Znへ解離できることがわかった(図11)。また7とモノイミダゾリルポルフィリンZn二量体8

を5:1の当量比でクロロホルム中に混合し、GPC分析を行ったところ両者は単に独立に存在するのみであった(図12、排除限界7万のカラム使用)。しかしこの溶液に1:1 (v/v) となるようにメタノールを加えて組織を一旦バラバラに解離させ、その後メタノールを除去すると再組織化が起こりモノイミダゾリルポルフィリンが両末端を止めたオリゴマー9が生成した。この結果から、分子鎖長のコントロールおよび分子末端へ様々な官能基の導入が容易に可能となり分子配線、光電変換、非線形光学材料等への展開が可能となった。

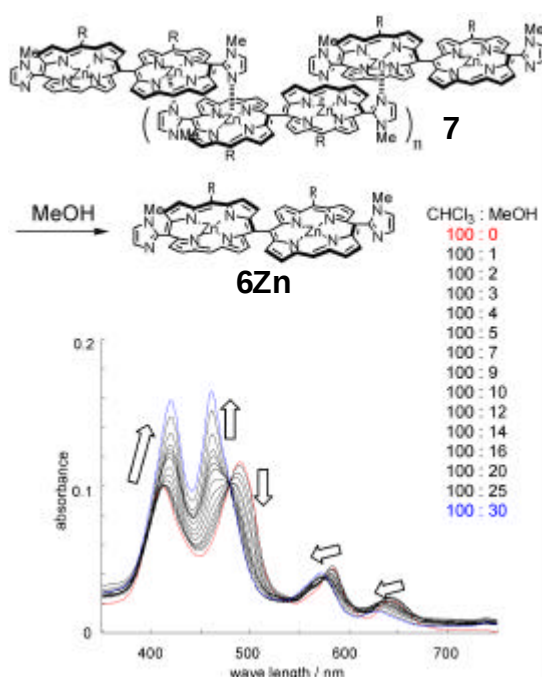


図 11 メタノールによる組織体 7 の解離

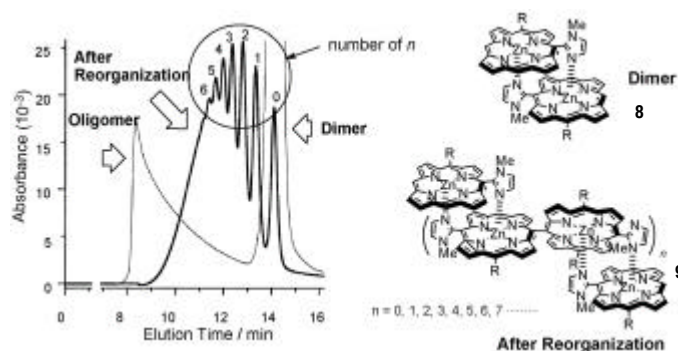


図 12 再組織化によるオリゴマー9 の生成

7 で述べたメソ - メソ直結ポルフィリン二量体は二つのポルフィリン環が直交しているために π 電子共役において不利である。二つのポルフィリン環の配向を 180° のまま共役系を拡張すればより高い電気伝導度を持った分子ワイヤーの構築や非線形光学材料、近赤外光の利用等の応用が期待できる。そこで、共役系の拡張を目的にビスアセチレンで架橋したビスイミダゾリルポルフィリン 10 を合成した(図 13)。その亜鉛錯体 11 も一次元直線状ポリマーを形成するが吸収スペクトルはメソ - メソ型と比べ Q-band が 750nm まで長波長シフトし吸

光度も増加しており共役系の拡張が示された。電気伝導度および二光子吸収特性については後に述べる。

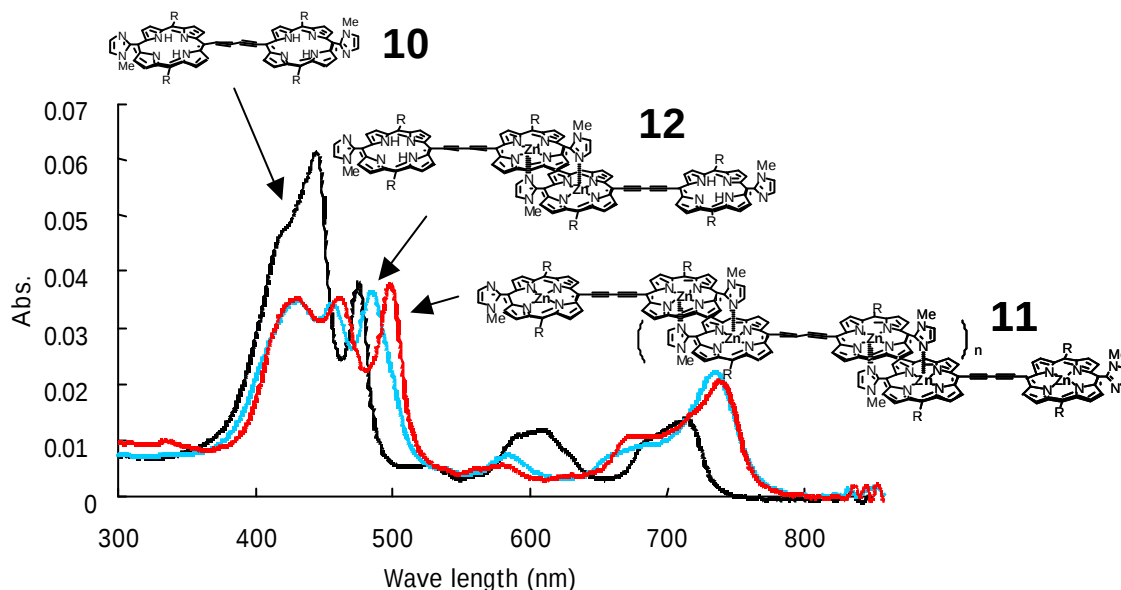


図 13 ビスアセチレン連結ポルフィリン組織体の吸収スペクトル。

・超分子アンテナリポソームの構築

天然の光合成は閉じた生体二分子膜中で営まれ、 H^+ 濃度勾配を膜内外で生成させて ATP の合成を行なっている。このような膜中での光合成反応を人工的に模倣することができれば、光エネルギーを化学エネルギーに変換することができるであろう。そこで、スペシャルペアモデルをポルフィリンフリーベースに連結したアンテナ（スペシャルペア）フェオフィチンモデル13のリポソーム膜への導入を検討した（図14）。エーテル注入法を用いてリポソーム二分子膜中へ導入を試みたところ、脂質二分子膜中での蛍光スペクトルは、クロロホルム溶液中と非常に類似し、また励起スペクトルにおいてポルフィリンダイマー成分由来のソーレー帯の分裂が観測された。蛍光スペクトルを詳しく解析した結果、83%の高効率でフリーベースへ励起エネルギー移動が行われていることがわかった。以上から脂質二分子膜中においてもクロロホルム溶液中と同様の構造を保持し、また高効率なエネルギー移動が行われていることがわかった。

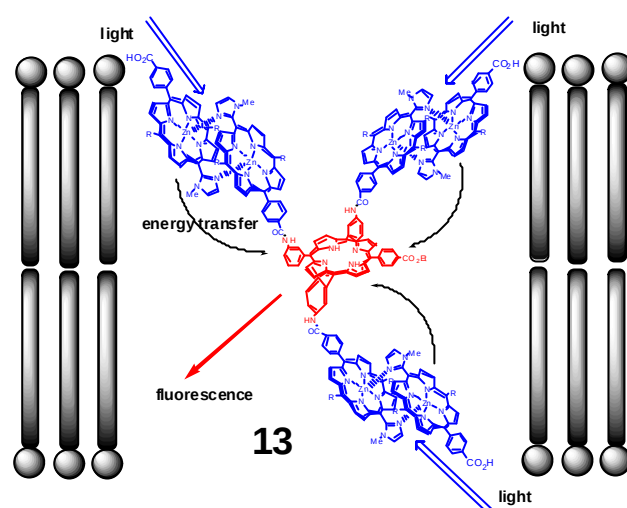


図14 ポルフィリン組織体13のリポソーム膜への導入。

次に両親媒性で水素結合部位を有するビスイミダゾリルポルフィリン14を合成し、脂質の存在なしにポルフィリン単独でリポソームの形成を試みた(図15)。超音波処理法で作成し、ゲルろ過によって分離したところ粒径30から40 nmのリポソームが観測された(DLS、AFM、TEM)。ピラニンの存在下でリポソームを作成したところ蛍光スペクトルから内水層の存在が確認された。さらに、一方の親水部のカルボキシル基の数を2個に増やしリポソーム表面側の密度を高くすることで安定性の向上を計った(図15右下)。その結果、約80 nmのリポソームが形成し、数日放置しても全く分解が見られず界面活性剤を添加しても破壊は見られなかった。以上からポルフィリン単独による安定なアンテナリポソームを構築することに成功した。

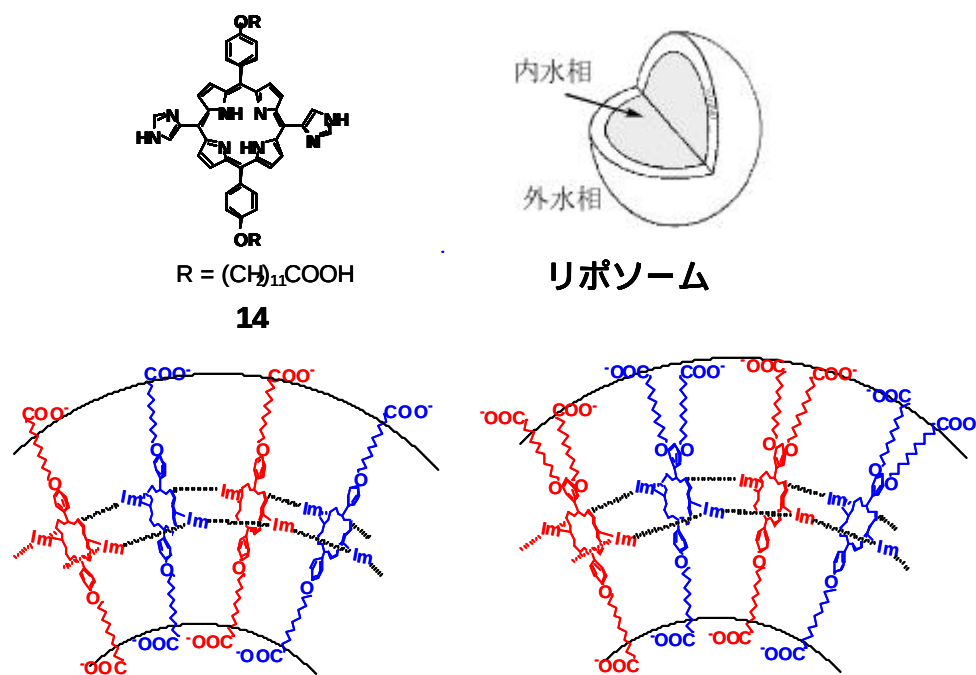


図15 水素結合を利用したポルフィリン単独リポソーム。

2. スペシャルペア錯体（電荷分離錯体）

「スペシャルペアモデル」

本プロジェクトの中心化合物であるイミダゾリルポルフィリン亜鉛錯体二量体1の結晶構造解析結果から、予想通り、1は光合成細菌の電荷分離反応中心におけるスペシャルペア、光捕集アンテナ系LH1及びLH2を構成するクロロフィル色素の構造と非常に近い構造を持つことが証明された（図16，2003年）。表1に色素面間距離と金属間距離をまとめた。天然光合成系と同程度に面間距離が近く、非常に強い色素間の相互作用が期待される二量体1はスペシャルペア及びアンテナ系の構造モデルとして理想的である。

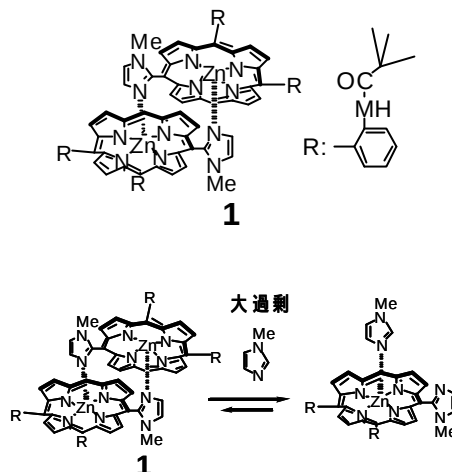


表1. スペシャルペアの構造・モデルと光合成細菌の色素間距離と金属間距離

	interplanar distance/Å	distance between metal centers/Å
1	3.23	6.13
反応中心RC, LH1	3.4	7.6
アンテナB875, LH1	3.5	7.5
アンテナB850, LH2	3.6	8.9-9.2

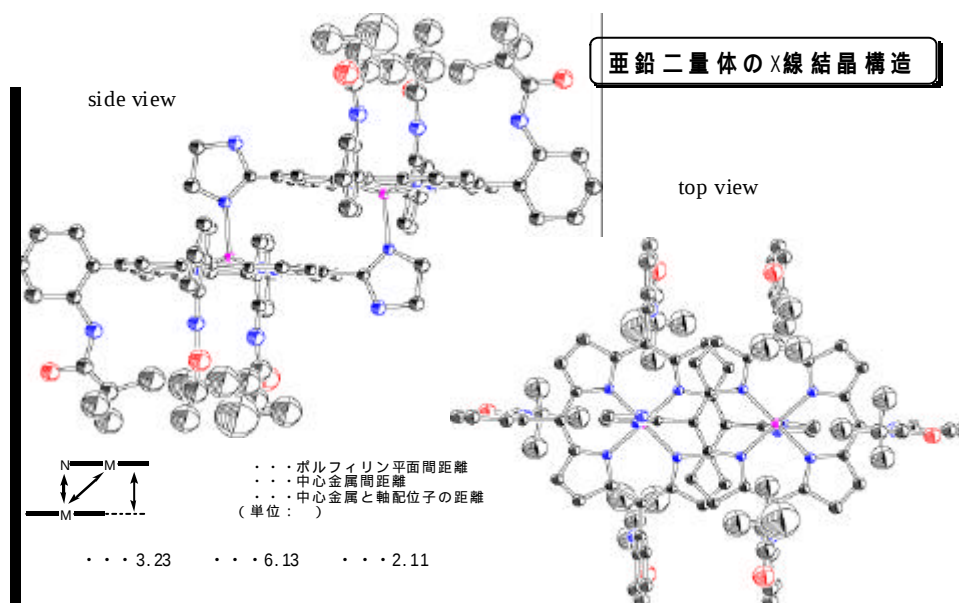


図16 イミダゾール置換ポルフィリン亜鉛錯体二量体1の結晶構造

二量体間の強い相互作用はまず ^1H NMRスペクトルでみられ、相手側のポルフィリンの環電流効果によって大きな高磁場シフトが観測される。例えば環電流効果の影響を最も大きく受けるイミダゾリル基の4位のプロトンは5ppm以上も高磁場シフトする。また可視紫外吸収スペクトルにおいても強い励起子相互作用が見られ、ポルフィリンに特徴的なソーレー帯は二本に分裂する。これはhead-to-tail型の長波長シフトと、face-to-face型の短波長シフトに由来している。このように二つのポルフィリンは非常に強く相互作用しているが、これが光合成の電子移動反応に深く関わっていることを証明することができた。

「スペシャルペア構造の重要性」

二量体間の強い相互作用は上記以外に酸化還元電位の測定でも見られた。通常ポルフィリンは第一酸化電位と第二酸化電位の二つのピークが観測されるが二量体間ではそれぞれが二本つつ計四本観測された。これは、相互作用が強いために一電子目の酸化で生じたカチオンラジカルが二量体間に非局在化し、二電子目の酸化を起こしにくくしているためと説明できる。また酸化電位を溶媒の誘電率を変えて測定すると、変化量は二量体の方が単量体の半分であることが分かった。すなわち二量体構造を構築することでカチオンラジカルを非局在化して安定化し、溶媒の再配向エネルギーを小さくしていることが示唆された。

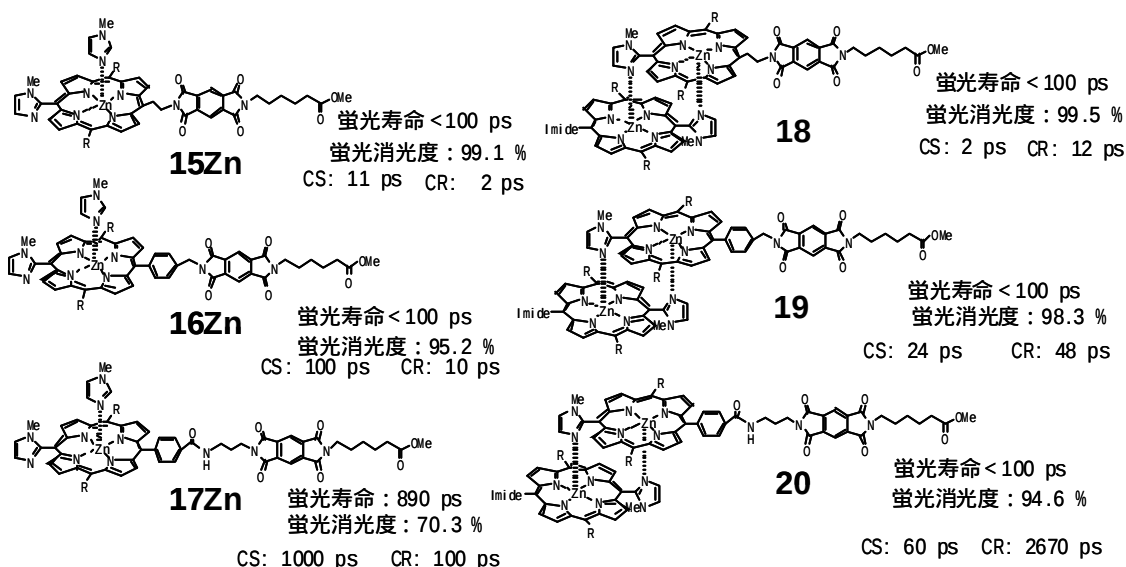


図17 イミド置換ポルフィリン単量体と二量体の蛍光消光度，蛍光寿命と電荷分離，電荷再結合反応の時定数

さらに二量体に電子アクセプターであるピロメリットイミドを連結させた電荷分離反応中心モデルを構築し、光誘起電子移動反応について詳細に検討した。ポルフィリンからピロメリットイミドまでの距離を変えた3種類の化合物15Zn、16Zn、17Znを合成した。それぞれはクロロホルム中で相補的二量体18、19、20を形成し、N-メチルイミダゾール

の添加によって単量体を調製した。単量体と二量体の蛍光強度を比較するといずれのタイプのイミド置換体においても、単量体に比べ二量体のほうが大きく消光した。つまり二量体の方が電子移動が効率良く起こっていることを示唆している。

電荷分離 (CS) および電荷再結合 (CR) の時定数は過渡吸収スペクトルの測定から決定した。また、CSに関しては蛍光寿命の測定からも評価した。三種類全ての系において単量体から二量体を形成することでCSの加速とCRの減速が観測され、二量体の方が電子の取り出しに有利であることがわかった (図17)。上述のように二量体はカチオンラジカルを非局在化しており、電荷密度が小さいために再配向エネルギーも小さくなる。過渡吸収の結果と合わせると以下の結論となる。二量体の形成によって再配向エネルギーが減少し、マーカスパラボラを左にシフトさせる (図18、青の曲線から赤の曲線へ)。これは、正常領域にある電荷分離速度はパラボラの頂点方向へ向かい、逆に再結合速度は逆転領域の深い方へシフトすることを示し、実験結果のCSの加速とCRの減速をうまく説明している。光合成反応におけるスペシャルペア構造の役割をモデル化合物を用いて実験的に証明したと共に、このような二量体配列を人工光合成系に適用すれば、高効率な電荷分離が達成されることを示している。

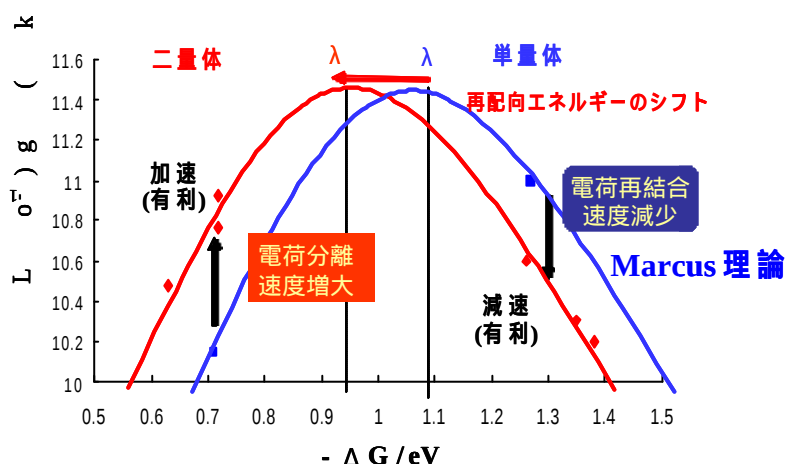


図18 二量体と単量体のマーカスプロット。

「フタロシアニン置換スペシャルペア」

フタロシアニンは、ポルフィリンの蛍光と重なる波長域に非常に強い吸収帯を持ち、ポルフィリンの酸化電位に対して低い還元電位を持つ為、フタロシアニン置換組織体20は高効率なエネルギー・電子移動や非線形光学応答性、二光子吸収特性といった光学特性が期待される。化合物21の合成を行い、蛍光スペクトルによってポルフィリン - フタロシアニン間のエネルギー移動や電子移動を評価したところ、その分子間相互作用が、溶媒の誘電率の上昇に伴いエネルギー移動から電子移動へと推移することが分かった。

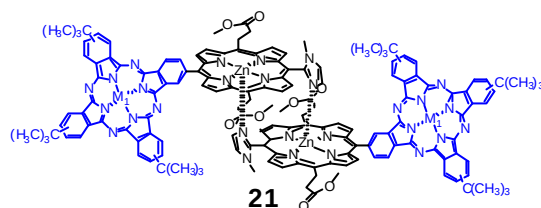


図19 フタロシアニン置換組織体21。

3．光捕集アンテナと電荷分離錯体の組み合わせ（光合成型太陽電池）

当初の目標であった「光捕集アンテナ」と「電荷分離素子」の研究が成果を挙げ始めていたので、これらを組み合わせることによる「光合成型の太陽電池」の研究も進めた。まず、我々はイミダゾリルポルフィリンの自己組織化法を用いて光捕集アンテナ機能を持つ太陽電池を目指した。すでに開発した直鎖状のアンテナと金電極を接合するために、メルカプト基を有するイミダゾリルポルフィリン（アンカーポルフィリン）を合成し、これを金基板上に固定化した。次にアンカーポルフィリンに亜鉛金属を導入し、相補的な配位が可能な状態にした。これにアンテナ分子を相補的な配位結合によって積層し、積層状態の異なる複数の試料を作成した。これらの試料の光電流を測定した結果、積層が多くなるに従って電流値が増大した。このことから、直鎖状アンテナポルフィリンがこのような太陽電池系で光捕集アンテナとして機能することが明かとなった。（図 20）直鎖状のアンテナ錯体を用いた場合、基板と反対方向に成長したアンテナ末端は依然として配位可能な状態にある。そこでさらに、この末端部位に電荷分離素子を導入したところ、光電流が増大したことから、アンテナ - 電荷分離系を持つ光合成型太陽電池が形成されていると考えられる。

このように基板上でアンテナ系を伸ばした後に電荷分離系を取り付ける光合成型の太陽電池は高い効率が期待されるが、異なるポルフィリンを階層的につける作業は、前の階層がはがれてしまうなど試料作成の歩留まりに問題が残された。そこで先に開発したメタセシス反応による二量体の固定化を基板上にも応用してみることにした。金とのより強固な結合を形成するためにチオール基を2個導入したリンカーを金基板に取り付け、それをメタセシス固定が可能な直鎖状のアンテナポルフィリンの溶液に浸漬させた。続いて、基板を Grubbs 触媒を含む溶液に浸漬させた後、よく洗浄し、固定化されていないアンテナポルフィリンを除去した。この一連の操作を繰り返して作成した基板の吸収スペクトルを図 21 に示す。浸漬と固定化のサイクルを繰り返すことでアンテナ層が定量的に積層される様子が観測され、末端により電子アクセプターであるフラレン誘導体を取り付けることにより光合成型の太陽電池を効率よく形成することに成功した。

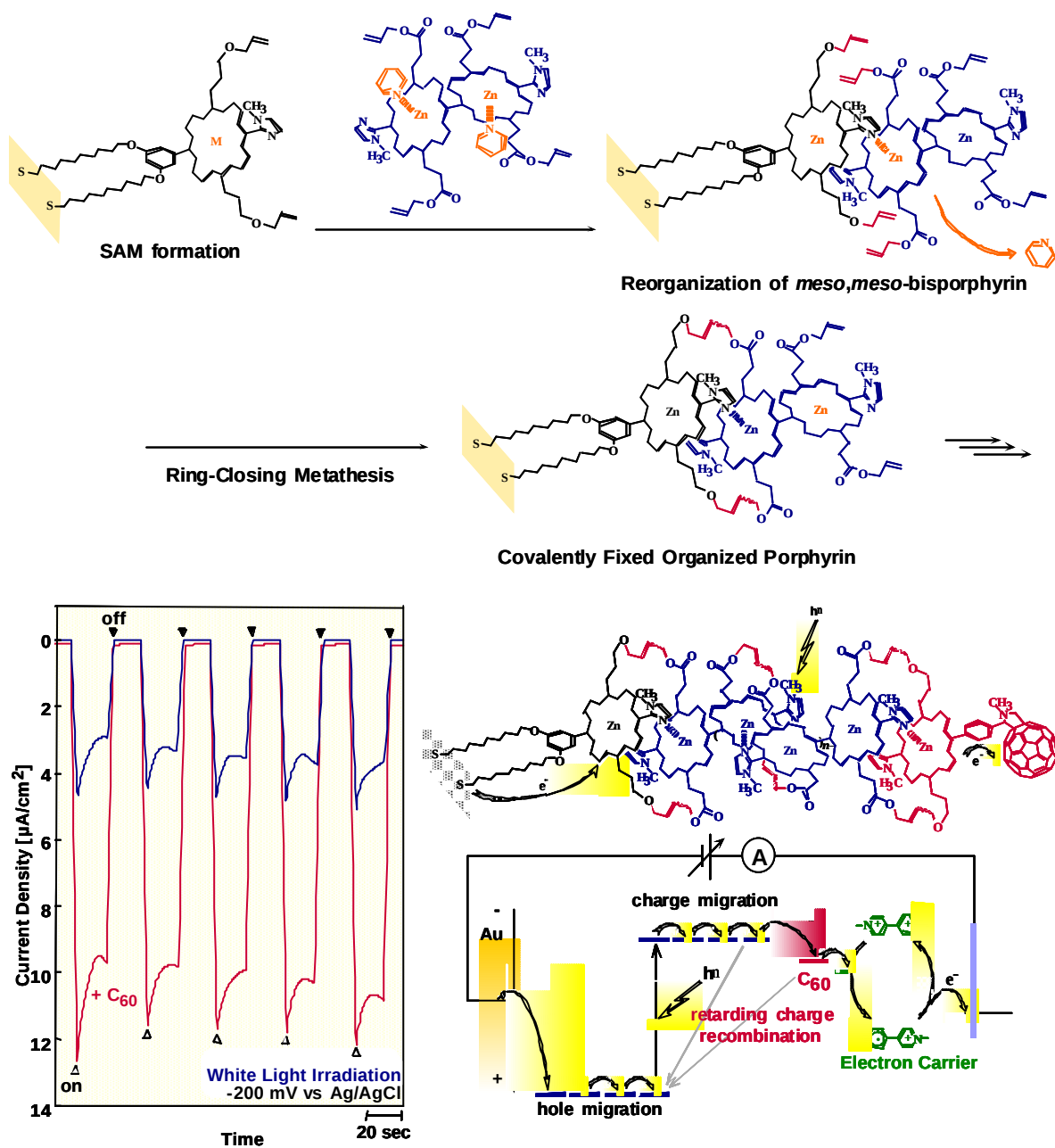


図20 電極上へのアンカー分子およびアンテナ分子、アクセプター分子の取り付けと光電流測定。

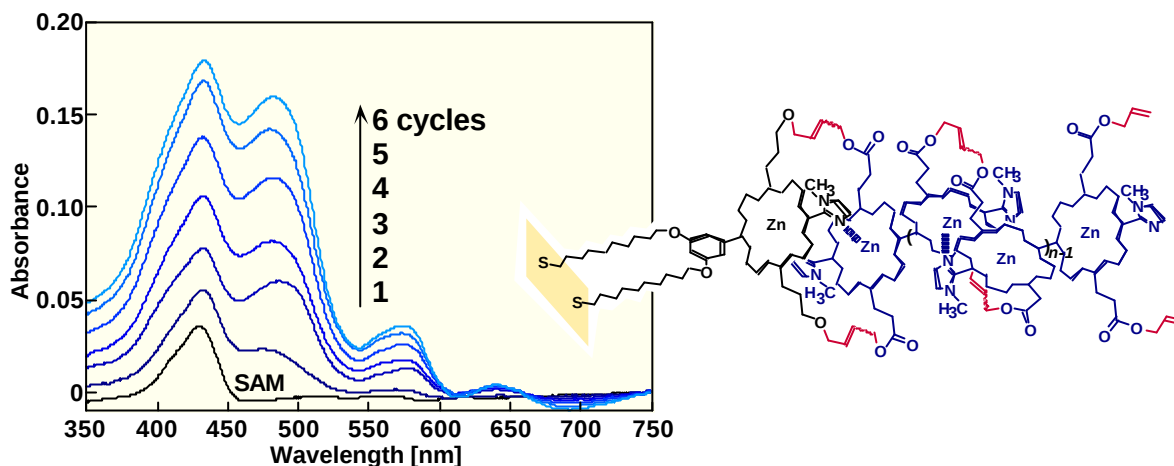


図 21 メタセシス反応によって逐次伸張させたアンテナ基板の吸収スペクトル。

4．酸素錯体

光合成機能の構築では光物性に優れたイミダゾリルポルフィリン亜鉛二量体を用いて研究を進めた。一方、亜鉛金属の代わりに酸素分子や一酸化炭素親和性に優れた鉄(II)やコバルト(II)金属を有するポルフィリン二量体を利用して、2箇所の配位サイトを持つ錯体の構築を試みた。2箇所の配位サイトは互いにもう1分子に強く連結されたイミダゾールと連動しているため、1分子目の配位情報がもう一方に伝わり、ヘモグロビンのようなアロステリックな挙動を示すことが期待された。Collman の開発したピケットフェンスポルフィリンの1箇所をイミダゾリル基に置き換えた錯体 **22** を合成し、Co(II)金属を導入したところ安定な二量体 **23** を形成した。この分子の酸素親和性を調べたところ、相当する単量体とは異なり酸素親和性が弱いことがわかった。二量体構造が酸素親和性に影響を与えるこの現象は構造と機能の相関を調べる上で興味深い。現在のところ、この弱い親和性のために明確なアロステリック挙動は観測できていない。

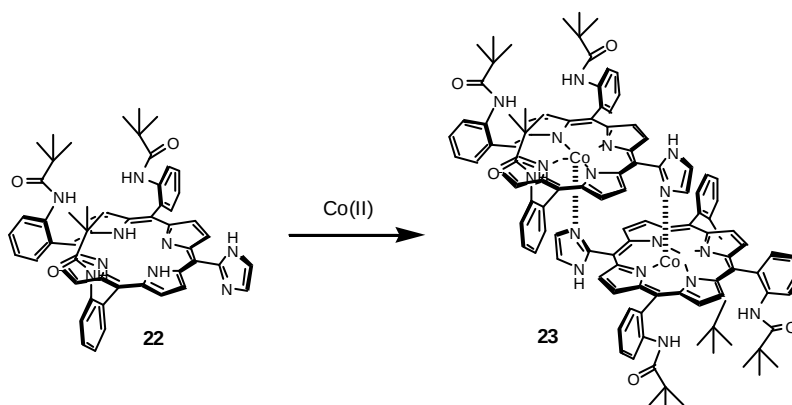


図 22 イミダゾリル置換ピケットフェンスポルフィリン **22** と Co(II)二量体 **23**。

3.2 【信号伝達機能研究】

1. 人工イオンチャネル

「コール酸誘導体を用いたイオンチャネル」

イオンペアを用いた非ペプチド系イオンチャネルの構築原理は、親水性基と疎水性基が分子間でイオンペアを形成し、このペアが疎水的な膜の中で親水部を内側にして自己集合しポアを形成するというものである。従って自己集合するイオンペアの数によってポアサイズが変動し、伝導度等のイオンチャネル特性も 100-1000 pS と大きく変化する。このような大きな変動幅はイオンチャネルの機能を制御する際には不都合であり、もっと特性の定まったシステムを構築する必要があった。そこで、CREST 研究では剛直で両親媒性のコール酸誘導体を用いたイオンチャネル構築の検討を開始した。まず、最も簡単な系としてコール酸そのものやコール酸の3つのアルコールをメチルエーテルに置き換えたものを2分子膜に導入したところ、イオンチャネル電流は観測されなかった。末端の親水性基をトリメチルアンモニウム基にしたところ、イオンチャネル電流が観測され、この系がイオンチャネルとして有望だという手応えを感じた。さらに安定なイオンチャネルを形成するために2分子のコール酸誘導体を連結した膜貫通型チャネルを合成したところ、イオンチャネル電流が頻繁に観測されるようになりその特性を詳しく調べることが可能になった。その結果、24 は 500 mM KCl 対称溶液条件下で伝導度がおよそ 5-20 pS (主に 10, 17 pS) のイオンチャネルを形成されることが分かった。また、非対称な溶液条件下でイオン選択性を調べたところ、カリウム/クロリドイオン透過選択性は 7.9 - 17、カリウム/ナトリウムイオン透過選択性は約 3 であることを明らかにし、本イオンチャネルがカチオン選択的でなおかつカリウム選択的であることがわかった。膜貫通型チャネルにおける膜内部の親水性基の影響を調べるためにこれまでメチルエーテルを用いていた部分を水酸基に置き換えた 25 を合成した。25 のイオンチャネル特性を調べた結果、これまで伝導度に幅のあったチャネル特性が変化し、9.5 pS と 25 pS の明確な2種類の伝導度を与えるようになった。これは膜内部での集合体構造が限定されるようになったためと考えられ、構造と機能の相関が明らかになった一例である。

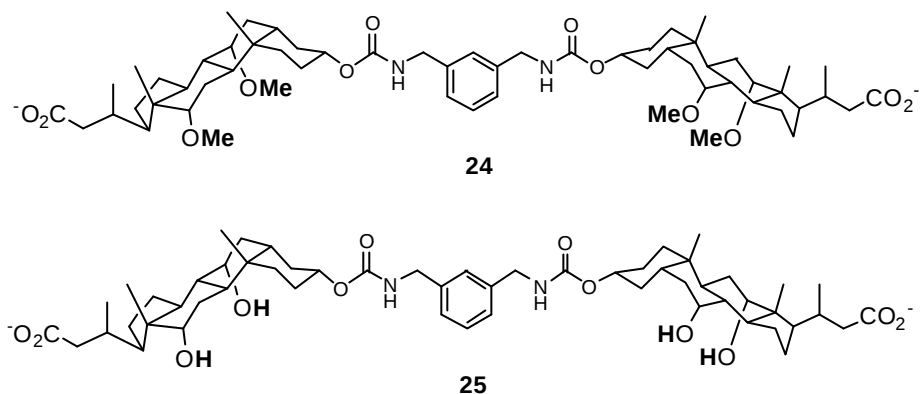


図 23 膜貫通型コール酸によるイオンチャネル。

「電位依存性チャネル」

天然のイオンチャネルは電位依存性やリガンド応答性など何らかのゲート機能を有している。このようなゲート機能を人工系で発現させるために、膜貫通型コール酸の左右が非対称な電荷を持つような分子 26 を合成し、2 分子膜中でそれら電荷が同じ向きに配向するようにチャネル形成を行った。その結果、配向によってより電荷の大きい官能基が集まっていると考える側に正電荷をかけたときにより大きなイオン電流が観測された。以前の結果からこのタイプのチャネルがカチオン選択的を示すことから、正電荷側からカリウムが流れるときに大きな電流が流れると考えられ、分子構造と整流機能を明確に示すことができた。また、イオンチャネルの配向はチャネル形成時に印加する電場の向きを選ぶことにより、任意に制御できることもわかった。

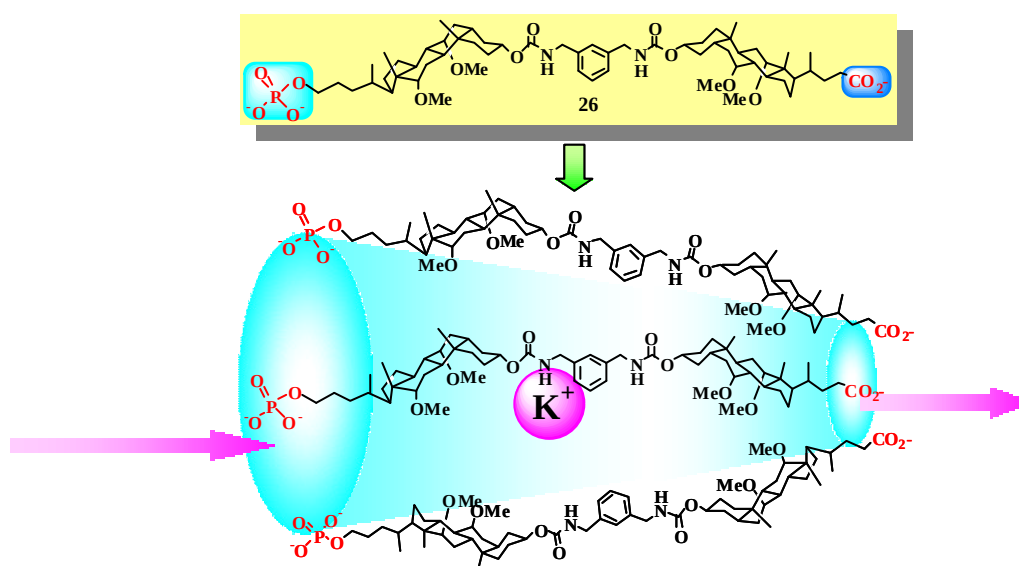


図 24 非対称型の電位依存イオンチャネル。

「レゾルシン環状体イオンチャネル」

われわれは、1995年にすでにレゾルシン四量体の長鎖アルキル誘導体27がチャネル機能を有することを報告しているが、CREST研究ではこれに両親媒性のコール酸誘導体を導入することで、チャネルポア環境と機能の相関を調査した。始めに長鎖アルキル基をコール酸誘導体に置換したハーフチャネル分子28を合成し、イオン電流特性を検討した。シングルイオンチャネルの測定は脂質2分子膜法を用いて行い、得られた電流/電圧直線の傾きから伝導度を求めた。その結果、28は27に比べ開時間の長いチャネル電流特性を示し、伝導度は1.5倍に相当する9.9pSを示した。28が有する剛直構造とポア内部の適度な親水性基がイオンをより透過しやすい環境を提供したと考えられる。このようにコラン酸骨格を持つチャネルが構造と機能を調べるのに適していることが明らかになったため、さらに水酸基の数の異なる3種類のコール酸誘導体を側鎖にもつイオンチャネル29、30、31のシングルイオンチャネル特性を比較した。グラフ1(a)にpH 7.2条件における500 mM KCl対称溶液と500 mM NaCl対称溶液での伝導度を、グラフ1(b)にはカリウムとナトリウムイオンの透過選択性比を示した。27、28の結果からレゾルシンチャネルはクロリドイオンをあまり透過させないことがわかっており、このチャネルにおける伝導度は主にカチオンの伝導度に起因すると考えられる。炭化水素を側鎖にもつ27とトリトコール酸誘導体29を比較すると、カリウムイオン、ナトリウムイオンの両方について伝導度が上昇することがわかった。一方、ステロイド誘導体29、30、31を比較すると水酸基の数が增加するに従ってカリウムイオンの伝導度は単調に増加するが、ナトリウムイオンの伝導度にはあまり影響を与えないことがわかった。これらのことからコール酸骨格とその水酸基の数を制御することで、ナトリウムに対するカリウムイオン透過選択性を調整できることが示された。

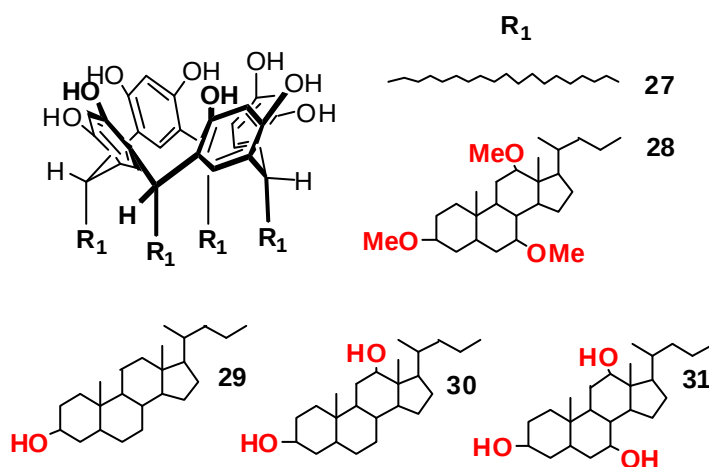
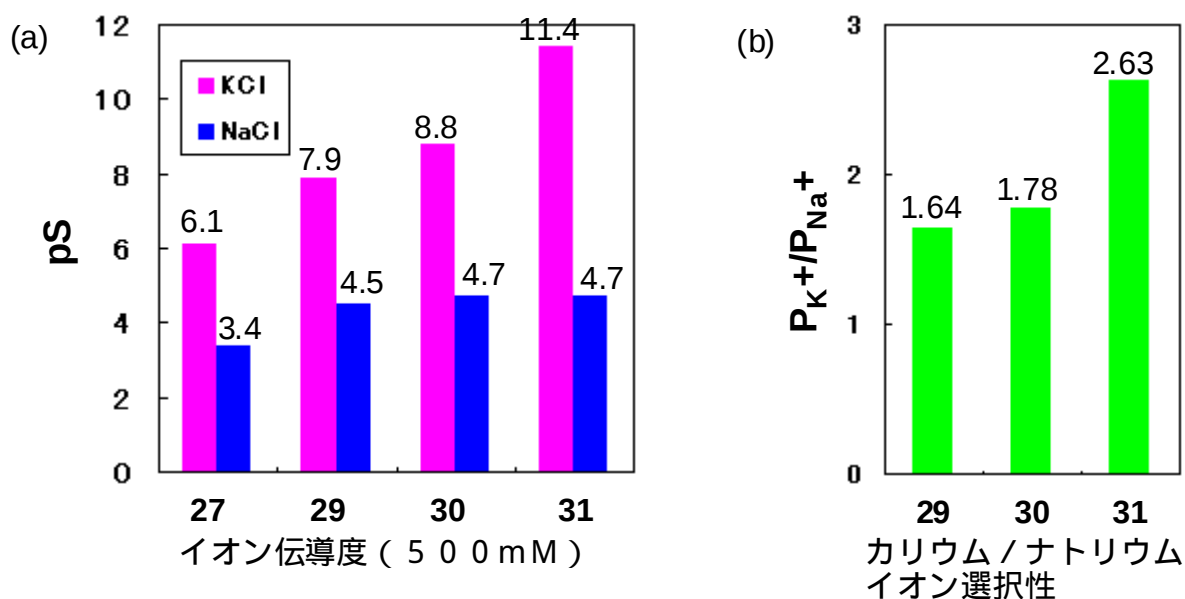


図25 レゾルシン四量体から成るイオンチャネル。



グラフ 1 レゾルシン環状体のイオンチャネル特性 (a)KClおよびNaCl溶液での伝導度、
(b) カリウム / ナトリウムイオン選択性

レゾルシン型イオンチャネルではカリックスアレーン部位もカチオンと相互作用し、脱水和を促進しているものと考えている。その効果を調べるために、中性条件下でレゾルシン水酸基の脱プロトン化が可能な 2 - シアノレゾルシン誘導体 32 を合成し、pH 6.0, 7.2, 8.5 条件下においてシングルイオンチャネル特性を調べた。その結果、pH 7.2 や 8.5 条件下においてしばしば電流 / 電圧プロットが非線形になり、この傾向は pH8.5 のときにより顕著に現れた。電流の非線形性は、チャネルの両末端の解離数や環境の非対称性に起因すると考えられる。印加電圧 ± 100 mV における電流値を比べると、pH が高いときほど伝導度が上昇し、なおかつその値が拡散する傾向が見られた。これらのことから、32 は中性付近で pH 応答性のあるイオンチャネルとして働くことがわかった。

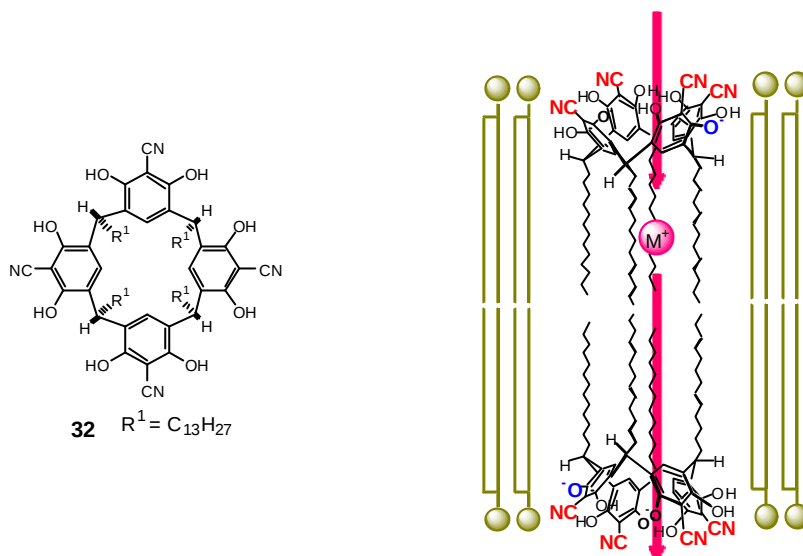


図26 シアノ基を置換したレゾルシン四量体イオンチャネル

3.3 【光・電子機能性ナノ分子材料研究】

1. 三次の非線形光学材料

三次の非線形光学材料は超高速光スイッチや光変調デバイス等、光情報通信のさらなる高速化を実現するために重要である。有機分子は非共鳴領域の波長が使えるためフェムト秒オーダーの超高速応答が可能であるが、その反面信号強度は弱い。そのためポルフィリンのような大きな π 共役分子にドナー・アクセプターを組み合わせることで分子分極を大きくすることが重要となる。一次元鎖状連鎖体で述べたようにイミダゾリルポルフィリンから成る組織体は再組織化法によって容易に分子末端にドナーやアクセプターを組み込むことが可能であることから大きな非線形光学材料の開発が期待できる。そこでワイヤー分子の末端をアクセプターであるフリーベースポルフィリンで止めた組織体34nと亜鉛錯体だけからなる組織体33nについてフェムト秒レーザーを用いた光カー効果の測定を行ない三次の非線形光学特性を比較検討した。その結果、アクセプターを取り付けた34nの方が参照の33nより一桁も大きな光カー応答を示した。第二分子超分極率(γ)に換算すると測定方法やレーザーのパルス幅は異なるが、34nは過去に報告されたアセチレン連結体やフェニレン連結体よりも数十倍の値であった(図27)。このように簡単な操作でアクセプターを組み込むことによって従来よりも優れた材料を開発することに成功した。

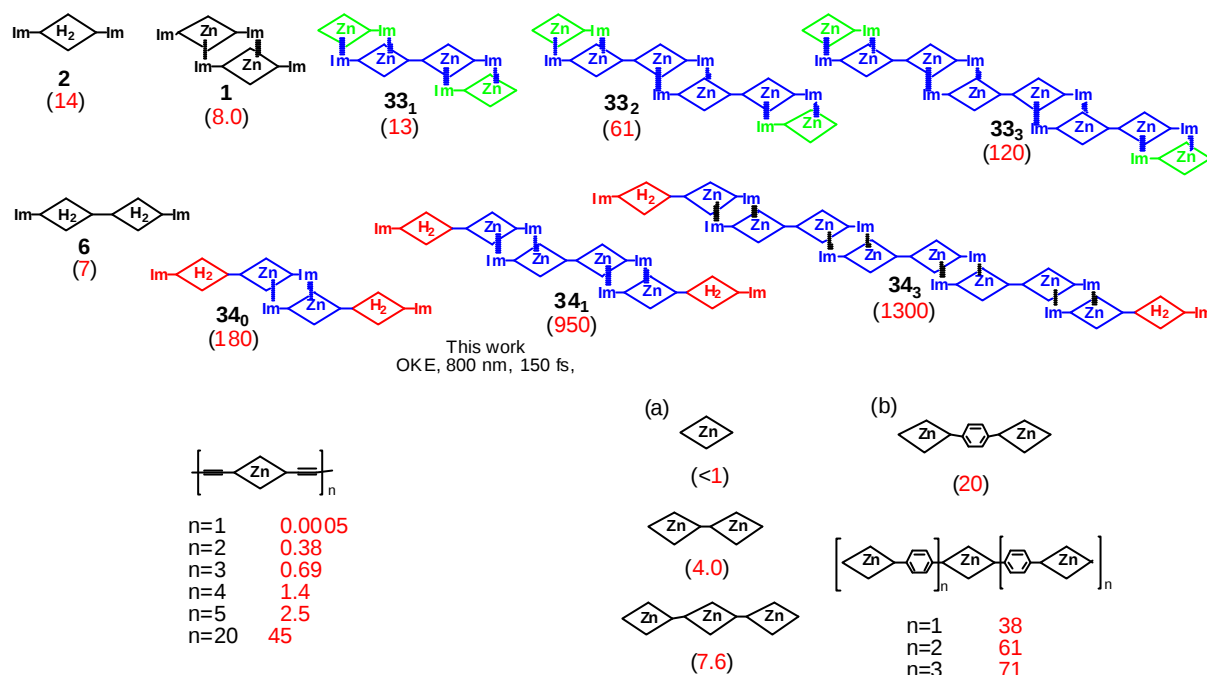


図 27 ポルフィリンの第二分子超分極率(赤の数値、 γ (10^{-32} esu))。

2. 二光子吸収材料

二光子吸収は近赤外領域のように一光子吸収が生じない波長においても、非常に強い光を照射した場合に生じる現象であり、照射波長の二倍のエネルギーに対応して分子が励起される。従って、レンズを使って近赤外レーザー光を集光させれば焦点近傍だけを選択的に励起でき、三次元方向での光制御が可能となる。例えば三次元光ディスクへの応用が期待され従来の二次元方式 (CD、DVD、MO等) よりも飛躍的に記録容量を増大することができる。また組織の表層にしか適用できなかった癌光線力学療法(PDT)の分野においても、深部の癌でさえもピンポイントで治療することが可能となる(図28)。このように夢の材料ではあるが通常の有機分子は二光子吸収特性が小さく、革新的な材料が開発されない限り実用化は困難であった。

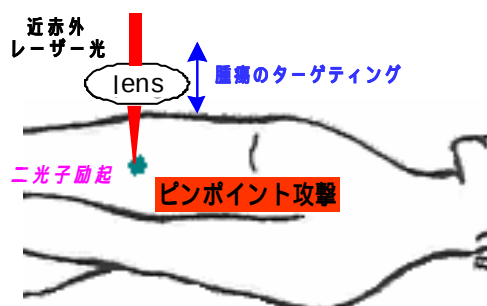


図28 二光子吸収を利用する癌治療。

二光子吸収も非線形光学現象の一種であり、その分子設計の指針は上述の光カー効果の場合と基本的に同じである。そこでポルフィリン間の π 電子共役を拡張したビス(ア

セチレン) 架橋ビスイミダゾリルポルフィリンを合成し、分子分極を期待してモノ亜鉛錯体二量体12を合成した(図13も参照)。二光子吸収断面積は120fsのレーザーを用いたZ-スキャン測定から求めた。12は波長890nmにおいて7600GMという非常に大きな二光子吸収断面積であったのに対してメソ-メソ直結型34₀は380GMであり20倍もの増大が見られた。フェムト秒レーザーを用いた場合、1000GMを超える有機分子は極めて稀であり報告されている中で最大値である。TPPで15GM、PDTに使われているヘマトポルフィリンは2GMであり、従来では不可能であった二光子による深部癌の選択的治療が期待できる。PDTでは癌細胞を破壊するために光増感剤からの一重項酸素の発生が重要となるが、12は効率よく一重項酸素を発生しPDT用薬剤として適していることがわかった。さらに水溶性化を計るとともに細胞やマウスを用いた検証を行い二光子PDTを確立させていく。

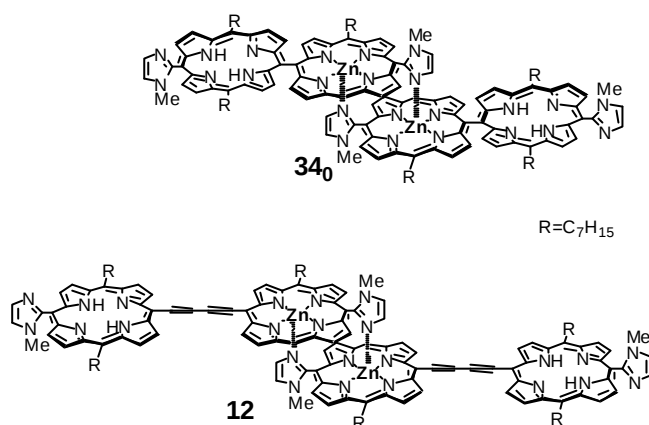


図 29 二光子吸収材料

3. 分子配線

切断、再結合が可能なポルフィリン組織化体は分子フォトニクス材料や分子エレクトロニクス材料として大いに期待できるものである。近年、単一分子配線が注目されその材料開発が活発に行なわれている中、簡単な構造で伝導性に有利な金属ポルフィリン集合体は候補の一つである。メソ-メソ直結型ポルフィリン7やビスアセチレンポルフィリン11を用いれば、チオール基等、電極表面に固定できる置換基を持ったイミダゾリルポルフィリン亜鉛錯体を「分子はんだ」35とし、これを基点に数百ナノメートルの長さの分子ワイヤーを構築することが可能である。そこで1000 nmのギャップを持つ金電極を作成し、チオールを有するはんだ分子の有る無しで7および11の電気伝導度を測定した。はんだ分子有りではまず電極表面上にはんだ分子のSAMを形成し、再組織化にてワイヤー分子を導入し、はんだ分子無しではワイヤー分子をキャストしたのみである。結果、はんだ分子無しではほとんど電流が流れないのに対して、はんだ分子で確実に分子末端を電極に接触させることで飛躍的に電気伝導度の向上が見られた。また、メソメソ直交型よりもビスアセチレンπ共役拡張型の方が一桁高い伝導度を示した。光照射によっても電気伝導度の向上が観測されており光応答型のデバイスとしても期待される。

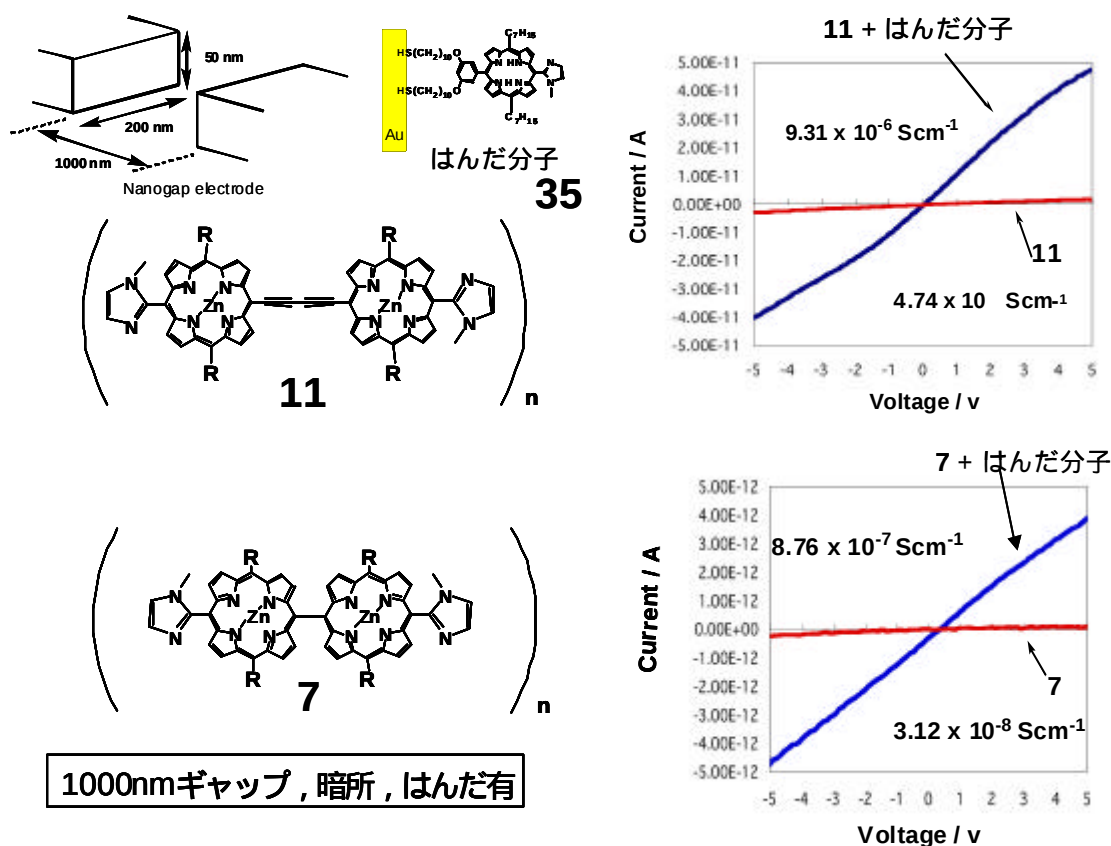


図 30 ナノギャップ電極を用いた一次元分子ワイヤーの電気伝導度。

上記ワイヤーとは別に、ポルフィリン単量体でも中心金属が6配位のビスイミダゾリルポルフィリンであれば一次元分子ワイヤーを構築することが可能となる。この場合、図31に示すように階段状に組織は伸張り、中心金属とイミダゾールとの平衡定数の大きさに比例して長い組織体が生成する。6配位の金属は数多くあるが、合成の容易さ、安定度、置換活性度の面からCo(III)を選んだ。その結果、ブロードで大きく分裂したソーレー帯が吸収スペクトルにおいて観測され、大きな組織体36の生成を示した(図31a)。AFMを測定すると1 μm を超える非常に長い棒状の組織体が観測された(図31b)、また光学異方性を持った大きな組織体が生成し更に高次の組織体を形成していることが示唆された。

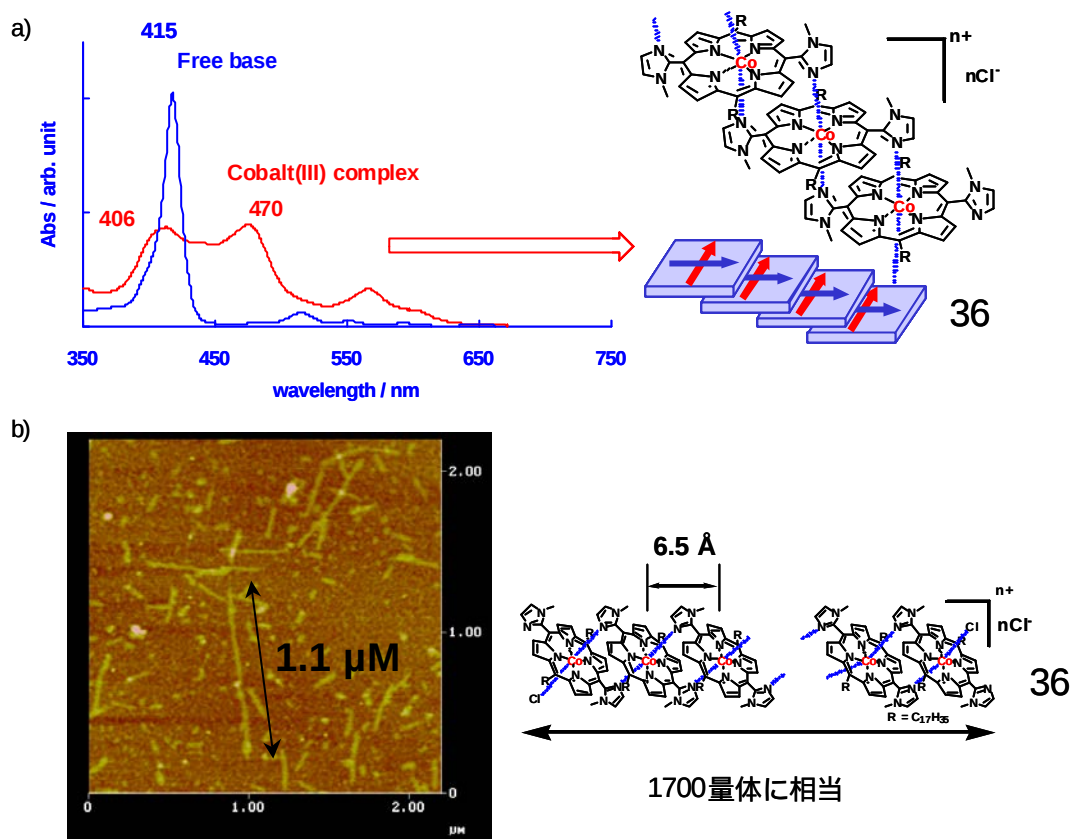


図 31 ビスイミダゾリルポルフィリン Co(III)錯体から成る分子ワイヤー。

光増感特性を示す Zn (II) と 6 配位である Co (III) の両方の性質を持つ Ga(III)錯体 37 を合成した。マイクロギャップ電極による伝導度測定を行った結果、Ga(III)錯体 37 は、532nm レーザー光の ON/OFF で約 8 倍の電気伝導度の上昇を示した。

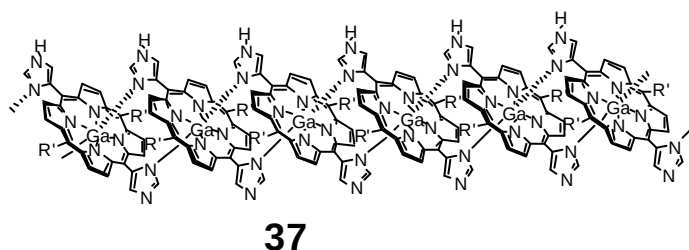


図32 ビスイミダゾリルポルフィリンGa(III)錯体から成る分子ワイヤー。

シートを形成する二次元組織体を同様な手法で形成するためにイミダゾール置換ポルフィリンをポルフィリンの4箇所のメソ位に結合した五量体38を合成した。二次元組織体は配線の途中に欠陥が生じてでもそこで伸張がストップすることなく組織を広げることができる期待される。組織体をフィルム状に作成し、吸収スペクトル、AFM、共焦点レーザー蛍光顕微鏡で評価したところ面積にして350×350 nm²以上、120個以上のポルフィリン五量体が集積していることがわかった。このフィルムを100 μmのギャップ電極上に作成し、電気伝導度を測定したところ、532nmのレーザー照射時に電気伝導度 10⁻⁷ Scm⁻¹が得られ、高い光応答性が認められた(図33)。

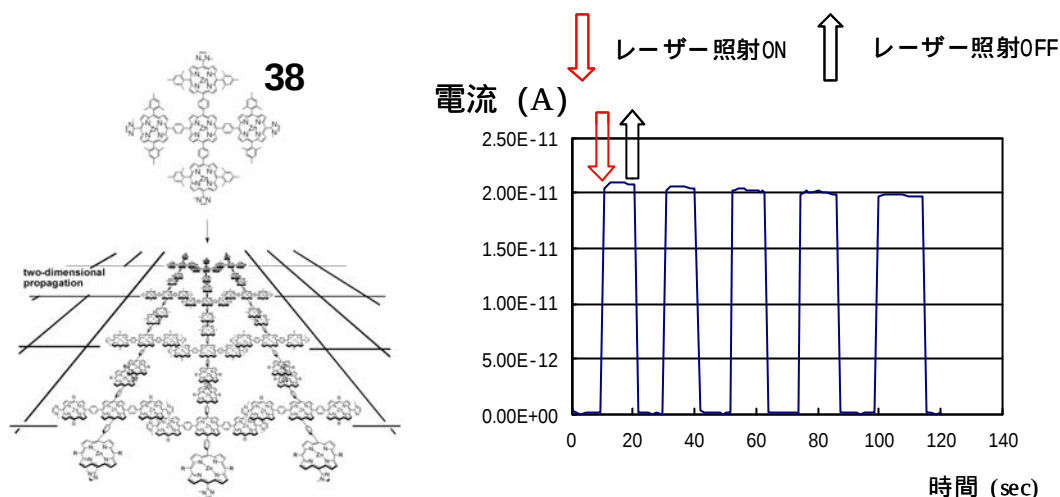


図33 二次元組織体の生成と電気伝導度特性。

4．ポルフィリン／カーボンナノチューブ複合体の合成

カーボンナノチューブはナノメートルサイズの分子デバイスとして様々な分野で応用が期待されており、中でも電子供与体や受容体をドーピングした半導体性チューブは単一分子FETとしての動作が確認されている。一方ポルフィリンは、光励起電子供与体として作用することが知られており、この両者を組み合わせることで光応答性を有する分子配線が構築できるものと期待される。本研究では、カーボンナノチューブ存在下にポルフィリンアルデヒド誘導体とジアミノピレンを脱水縮合させることにより、カーボンナノチューブ上でイミンポリマーを形成させ、安定な「ポルフィリン／カーボンナノチューブ複合体」の合成を行なった。合成した複合体をメンブランフィルターにあげ、複合体を形成していないポルフィリンとジアミノピレンをよく洗った後、クロロホルム溶液中で超音波処理を行い、目視で凝集体のない均一な複合体分散液を得た。クロロホルム中における複合体の紫外・可視・近赤外スペクトルでは、410nm 付近にポルフィリンに特徴的な Soret 帯が非常にブロードなピークとして、また、1600 nm 付近にはカーボンナノチューブに特徴的な半導体性バンドが観測され、ナノチューブの特性を失うことなく化学修飾されていることを示された。合成した複合体をシリコン酸化膜基板上に分散し、AFM 観察を行ったところ、高さ 6-20 nm 程度のチューブが均一に広がっている様子が観測できた。

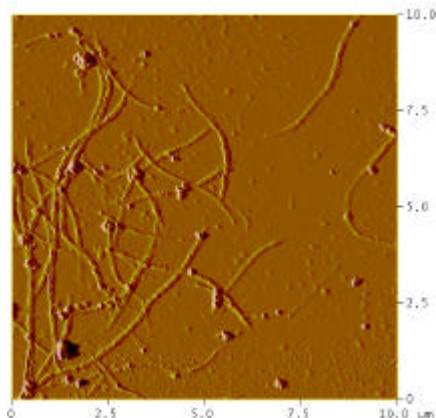
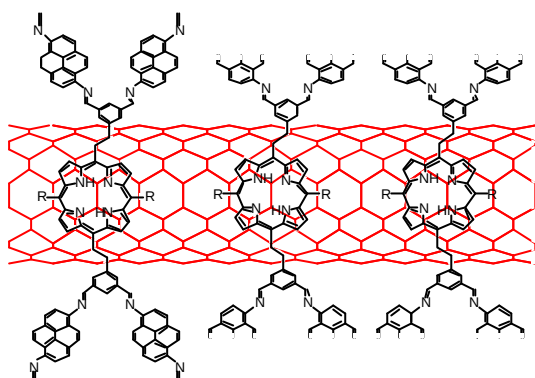
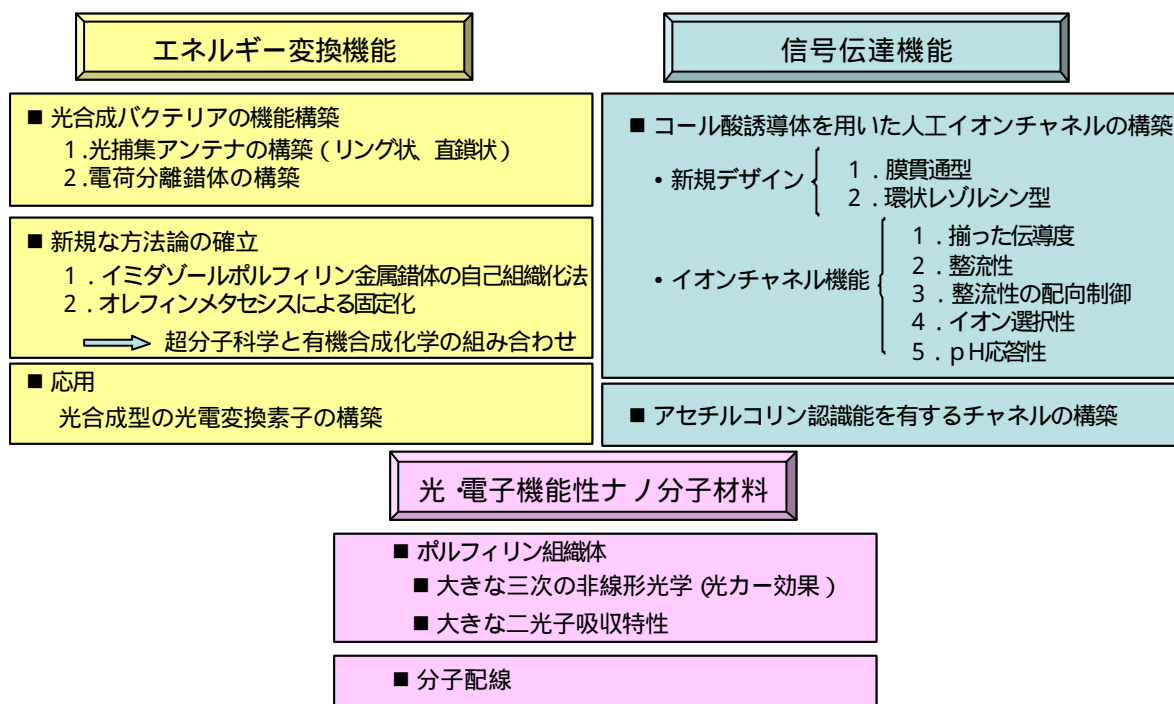


図 34 ポルフィリン / カーボンナノチューブ複合体の予想図(左)と複合体の AFM 像(右)

(2)研究成果及び今後期待される効果

小夫家チーム研究成果概略図



3.1 【エネルギー変換研究】

類似研究の国内外の動向

天然の光合成系を模倣した光機能性分子の人工構築の研究はわれわれのほかにも国内外で盛んに研究が行われている。国内では、大須賀の直鎖状や風車状、放射状のポルフィリン多

量体を用いた系や、相田のポルフィリン dendrimer を用いた系が有名である。海外では Lindsey らが共有結合でつながったポルフィリン多量体を精力的に研究している。しかしながら、人類のエネルギー需要に答えられるような経済的で高効率なシステムの構築にはまだいくつかのブレークスルーが必要であり、いまだ少し時間がかかりそうである。

成果の今後の展開見込

生物は複雑かつ高度なシステムを幾つも組み合わせることによって、光合成を始めとするエネルギー変換機能を獲得している。このような高度なシステムを有機合成化学の手法だけを用いて模倣することはほとんど不可能と考えられる。今後の発展のためには生物を真似た自己組織化などの手法を用いて人工システムをさらに集積化すると同時に、それを評価するシステムを開発することが欠かせないと考えられる。本研究の成果である、特異な構造を有するポルフィリン多量体の自己組織化法と、それを安定な形に固定化する技術はそのようなアプローチを行う上での基礎技術になると考えられる。すなわち今後は、自己組織化と固定化によって構築した安定な機能性組織体を一つの構成単位とし、再びこれを自己組織化によって組み上げることによってさらに高度な機能を付与することができると考えられる。

科学技術や社会への考えられる波及効果

生物のエネルギー変換機能のように全てが有機分子からなるエネルギー変換システムは、将来、軽くて柔らかい太陽電池などの製品へと応用されるであろう。また、製品のサイクルが早い現代社会では、製品の生産だけでなくその廃棄が問題となっている。有機分子からなるシステムは、使用後一定期間を経て自然界に帰るような環境にやさしい循環型の製品を可能にするであろう。

3.2 【信号伝達機能研究】

類似研究の国内外の動向

2003 年のノーベル化学賞がイオンチャネル研究に与えられたように、イオンチャネルの分子素子として機能と重要性が注目されつつある。しかしながら人工イオンチャネルの研究者は国内外あわせても限られており、今後の発展のためには様々な分野の研究者の参入が求められる。

成果の今後の展開見込

本研究では複雑なタンパク質を用いずに様々なイオンチャネル機能を発現できることを明らかにしてきたが、今後は天然のイオンチャネルに匹敵するようなイオン選択性やゲート機能を付与してゆくことが必要である。また、イオンを信号伝達媒体とした「イオニクスシステム」を構築するためには、さらにこれらを機能的に集積する必要がある。

科学技術や社会への考えられる波及効果

未来のイオニクスシステムでは、現在主流の1または0で情報処理を行うノイマン型コンピューターとは全く異なる動作原理で情報処理が行われると考えられる。それは、高速の計算よりもむしろ、人間の脳に見られるように複雑で並列的な論理計算を得意とするものとなるであろう。もしこのような脳型コンピューターが出現すると人間はものを考えなくなってしまうだろうか？将来の出現を楽しみにしたい。

3.3 【光・電子機能性ナノ分子材料研究】

類似研究の国内外の動向

21世紀に入って各国でナノテクノロジー推進宣言が出されてから、ナノを冠した研究のタイトルが溢れるようになった。「光・電子機能性ナノ分子材料」に分類されるものも無数あり、ここでは各々を述べることはしない。優れた光・電子機能をもつ新材料は間違いなく21世紀の新しい産業を興す駆動力になると考えられる。

成果の今後の展開見込

本研究で発見された大きな3次の非線形光学効果は、有機分子の系では非常に大きなものである。今後は、分子構造を改良することによってさらに非線形効果が大きく、応答性の速い系へと発展させてゆきたい。また、大きな二光子吸収特性を持つ分子の発見も医療へ応用などの大いなる可能性を秘めている。今後、癌の光線力学療法への適用を探るため、水溶性を高めた分子を合成し、生物実験を行う予定である。

科学技術や社会への考えられる波及効果

光通信、光コンピューターなど光を使ったシステムは大容量のデータを超高速で伝送し処理することが可能になるといわれている。すでに光を使った伝送システムは実用化されているが、情報処理を行う部分には電子回路が使われている。もしシステム全てを光だけで動か

すことができれば、現在よりもはるかに高速なシステムが可能となる。このようなシステムを実現するには、優れた光学特性を持った材料の開発が欠かせない。本研究で発見された分子とその作動原理を発展させることにより、このようなシステムへと応用可能と考えられる。

- 樋口グループ -

3.4 【ペプチド型信号伝達機能の構築とその機能制御】

(1) 研究内容

生体の高度な情報処理機能は、イオンチャネルに見られるように、生体膜中に存在する α - ヘリックス構造等の特定の二次構造を有するタンパク質が、高度に空間制御された集合体構造を形成することで発現される。本研究では構造的に安定な物質より構成される生体類似の信号伝達機能を有するデバイスの構築を目的とした。信号伝達機能の発現には機能分子の集合体形成が不可欠との観点より、タンパク質と同等の二次構造形成能を有し、構造的に安定なペプチドを用い、界面において同分子が形成する特異な集合体構造を利用して生体類似の信号伝達機能の発現を試みた。さらに同分子集合体に、その安定性を損なうことなく刺激（情報）応答性を付与し、合目的的な機能制御に関しても検討を行った。

具体的には疎水性ペプチドであるポリ(γ -メチル L-グルタメート)末端に分子認識能を有し、かつ、親水性である β -シクロデキストリン(β -CyD)を導入した両親媒性ペプチド(PMLG-CyD) (Fig. 1)を合成し、油/水界面において、同分子の単分子膜を形成した。 β -CyD部が水相側に配向するように PMLG-CyD 単分子膜の配向を制御した状態において、水相に β -CyD のゲスト分子である、2-*p*-トルイジニルナフタレン-6-スルホン酸(TNS)あるいは、1-アダマンタンカルボン酸(ADC)等を添加したところ、周期的な界面圧の変化が観察された。その周期・振幅は加えるゲスト分子種に強く依存し、PMLG-CyD 単分子膜の界面圧振動のパターン変化から、ゲスト分子種のセンシングが可能であることが示された。ペプチド界面単分子膜を用いた分子認識システムの構築には、ペプチド末端に導入した分子認識部位に対するゲスト分子の結合能に加え、界面におけるペプチド分子の分子配向が重要であるとの結論を得た。

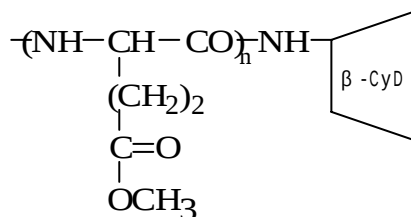


Fig. 1. PMLG_n-CyD (n=19,24,34)

また、抗原等の種々の化学物質を特異的に認識し、その認識情報を電気信号に変換するペプチドナノ集合体より成る新規センシングシステムの構築を試みた。具体的には、末端に種々の官能基を導入した剛直な棒状構造を有するペプチド分子が、脂質単分子膜中で認識対象物質との相補的相互作用により再配列し、同物質に対し特異的な認識能を有する受容体が構築されることを明らかにした(Fig. 2)。また、同受容体に、信号変換機能の付与のために、ペプチドナノ集合体中にイオン透過機能(チャネル形成能)を導入することで、基質認識機能と信号変換機能を併せ持つ新規センシングシステムの構築を試みた。これは、基質との相補的相互作用により形成されたチャネル構造を有するペプチドナノ集合体への基質の再結合が、同チャネル孔を閉鎖することでイオン透過性が変化し、基質の認識情報が膜電位変化等の電気化学的信号に変換されることを利用するものである。将来的には、電極表面にこのペプチド集合体を固定化することで、pH メータのようなパーソナルユーズの化学物質センサーへの発展が期待される。

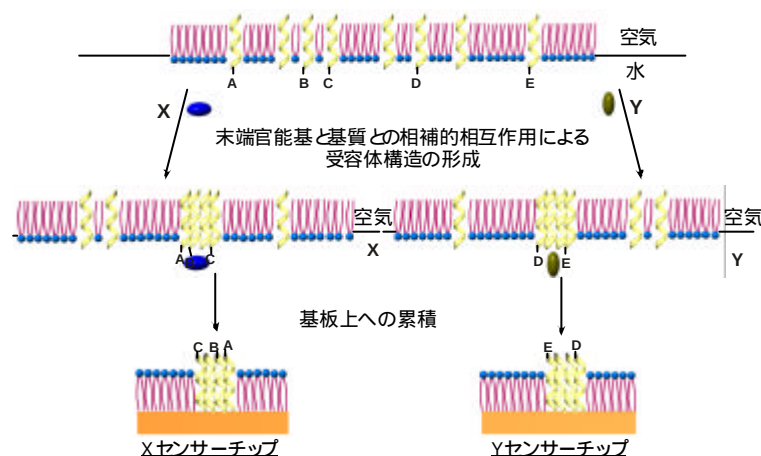


Fig. 2. Concept of the formation of a ligand induced recognition structures in a peptide assembly.

(2)研究成果及び今後期待される効果

信号伝達機能を有するペプチド分子膜システムの構築を目的に界面に形成したペプチド単分子膜の構造を刺激(化学情報)により制御し、その構造変化に伴う膜物性の変化を信号として取り出し得る分子膜の構築に関し、主に以下の二つの系に関して検討した。

ペプチド界面単分子膜を用いた分子認識システムの構築

分子認識化学に関する研究は、生体関連物質を始め、各種の有機・無機化合物を対象に、幅広く展開されている。代表的な有機ホスト化合物の一つとして、シクロデキストリン(CyD)が挙げられる。CyDは、内部は疎水的で外側は親水的な構造の円筒状分子であり、内孔の大きさに応じて有機分子を疎水性相互作用により取りこむことが知られている。また、様々な

CyD 誘導体が合成され、その単分子膜系でのゲスト分子との相互作用などが検討されている。そこで本研究では、分子認識能を有し、かつ親水性である β -シクロデキストリン(β -CyD)を分子鎖末端に配したポリ(γ -メチル L-グルタメート)(PMLG-CyD)を調製し、油/水界面における同単分子膜の構造・機能を解析した。

アミノ基を有する β -シクロデキストリン(6-NH₂- β -CyD)を開始剤として、 γ -メチル L-グルタメート N-カルボキシ酸無水物(MLG-NCA)の重合を行い、PMLG_n-CyD(重合度 $n=19,24,34$)を調製した。PMLG_n-CyD 単分子膜の調製は、 n -ヘキサン/水界面に PMLG_n-CyD の DMF 溶液を逐次展開することにより行った。単分子膜形成後、ADC 水溶液を水相に添加し、Wilhelmy 法によって界面圧の時間変化を測定した。

n -ヘキサン/水界面における PMLG_n-CyD の分子配向を評価するため、界面圧 - 面積(π -A)測定を行った(Fig. 3)。その結果、全ての PMLG_n-CyD の π -A 曲線において一分子当たりの面積 A の減少に伴い界面圧が急激に上昇する領域が 2 ヶ所存在し、PMLG_n-CyD 単分子膜は n -ヘキサン/水界面において構造の異なる 2 種の固体膜状態を形成することが示唆された。狭い面積 A_s は、PMG 主鎖の重合度が異なるにも関わらず各試料とも 3.05 nm²/molecule であった。これは A_s 以下の面積では水相側に親水性である分子鎖末端の CyD を保ちつつ、 α -ヘリックスが界面に対して垂直方向に配向していることを示唆した。そこで PMLG₃₄-CyD の分子配向を界面に対して垂直方向に制御した状態で、CyD のゲスト分子である ADC を水相に添加した。この時、水相の ADC 初期濃度は 2.1×10^{-5} M である。ADC 添加前後(ADC 添加時を横軸ゼロ秒とした)における PMLG₃₄-CyD 単分子膜の界面圧変化を Fig. 4 に示した。ADC 添加の約 50 秒後から界面圧の上向きのピークが発生した。さらに上向きのピークが 550 秒ほど続いた後、下向きのピークに変化するというパターンを示した(Fig. 5)。これはゲストとして 2-*P*-トルイジニルナフタレン-6-スルホン酸カリウム塩(TNS)を用いたときの振動とは逆のパターンである。また ADC に誘起される PMLG₃₄-CyD 単分子膜の振動は、1~2 秒の周期であり、TNS に誘起される場合(振動周期 18 秒)とは大きく異なっている。CyD に対する TNS および ADC の結合定数を比較すると後者(3.3×10^4)は前者(2.5×10^3)より一桁高い。CyD に対するゲスト分子の結合能の違いが振動のパターンや周期に大きく影響していると思われる。

このようなゲスト分子種を認識し、振動の周期及びパターンの変化として応答する界面単分子膜システムの構築には、CyD の分子認識能に加え、界面におけるペプチド分子の分子配向とペプチド間相互作用が重要であると考えている。

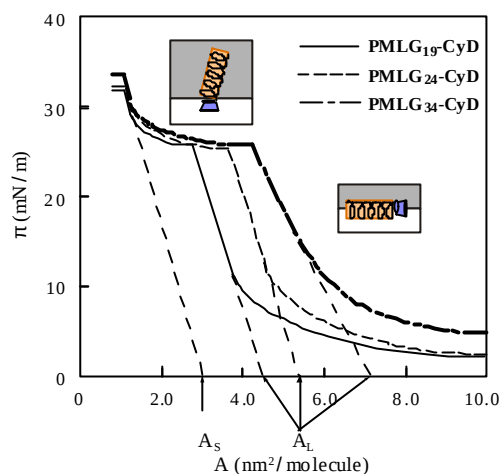


Fig. 3. Interfacial pressure-area (p-A) isotherms of monolayer of PMLG_n-CyD at n-hexane / water interface.

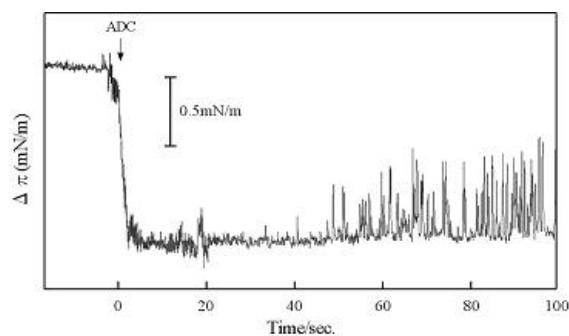


Fig. 4. Oscillation of the interfacial pressure of PMLG_n-CyD monolayer at n-hexane/water interface induced by ADC adding into the water phase (2.1×10^{-5} M) at time = 0.

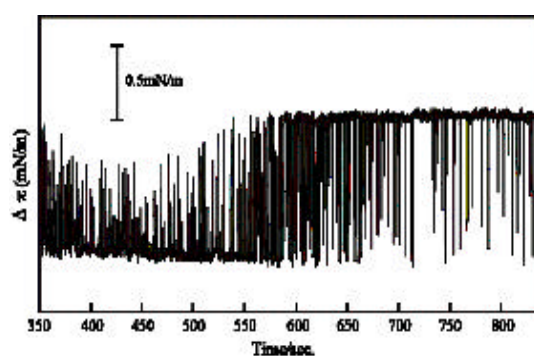


Fig. 5. Oscillation of the interfacial pressure of PMLG_n-CyD monolayer at n-hexane/water interface induced by ADC adding into the water phase (2.1×10^{-5} M) at time = 0.

情報認識・変換機能を有するペプチドナノ集合体を用いた多様性を有する分子認識システムの構築

ホスト-ゲスト化学や超分子化学の手法を用いて特定の物質を高感度に認識する受容

体が種々報告されているが、これらは各々の認識対象物質に対しその都度、受容体の分子設計・合成を行わなければならない、また、その検出には大掛かりな分析システムを必要とした。一方、生体系では高度に自己組織化された分子集合体が、情報の認識・変換・伝達機能を併せ持つ究極のナノマシンを構築している。本研究では、これら高度な物質認識・情報変換機能を、認識対象物質との相補的相互作用により形成されるチャネル形成能を有するペプチド集合体を用い、基質認識機能と信号変換機能を併せ持つ新規センシングシステムの構築に関し検討した。具体的には、基質との相補的相互作用により形成されたチャネルペプチド集合体への基質の再結合が、同チャネル孔を閉鎖することによるイオン透過性の変化を利用し、基質認識情報の電気化学的信号への変換に関し検討した。

Table 1. Binding Constant of Analytes to the Polypeptide Assembly in DPPC Monolayer Prepared on Various Subphase Solutions.

Subphase	Analyte	Binding Constant/ M^{-1}
Buffer solution with 0.1 mM ACh	ACh	1.5×10^5
	GABA	3.6×10^4
Buffer solution with 0.1 mM GABA	ACh	4.1×10^4
	GABA	7.6×10^4

ポリメチルグルタメート(PMG, 重合度:22)のN末端に、アセチルコリン(ACh)結合サイトとしてAsp, Tyr, Trp、 γ -アミノ酪酸(GABA)結合サイトとして、Ser, Tyrをそれぞれ有するペプチドを合成した。これらペプチドの側鎖メチルエステルを部分的に加水分解し、その5 mol%を親水性のグルタミン酸に変換した。この4種末端修飾両親媒性ペプチドと、末端未修飾のPMGをモル比で1:1:1:1:4含むDPPC複合単分子膜を、基質であるAChあるいはGABAを水溶液上に形成し、表面圧45mN/mにおいて水平付着法により金蒸着ガラス基板上に1層累積した。これら得られた膜の基質添加に伴う表面プラズモン共鳴角変化より、膜表面への基質分子の結合定数を求めた(Table 1)。ACh水溶液上で形成したペプチド複合単分子膜では、AChに対し、一方GABA水溶液上で形成した複合単分子膜では、GABAに対してそれぞれ特異的な結合能を示した。この結果は、水溶液中に加えた基質と両親媒性ペプチド末端官能基との相補的相互作用により形成されるペプチド集合体が、対応する基質に対しそれぞれ特異的な受容体として機能することを示唆した。そこで、これら基質との相補的相互作用により形成されたペプチド集合体の基質認識情報の電気化学情報への変換能を、ペプチド集合体を介するイオン透過性変化に基づく膜電位変化より評価した。測定は、ベシクル系(内水相;200mM Glu-K, 外水相;200mM

Glu-Na)を用い、膜電位感受性蛍光色素(di-S-C3(5))の蛍光強度変化より評価した(Fig. 6)。比較のため、カチオンチャネルであるグラミシジン添加による膜電位変化も合わせて測定した。グラミシジン添加時には、イオン透過の増加に伴い膜電位は脱分極し、蛍光強度の増加が確認された。AChとの相補的相互作用により形成されたペプチド集合体を含む膜ではACh添加の場合のみ、また、GABAとの相補的相互作用により形成されたペプチド集合体を含む膜ではGABA添加の場合のみ、それぞれ蛍光強度が減少し、その電位が過分極した(Fig. 7)。この結果は、基質との相補的相互作用により形成されたペプチド集合体への基質の再結合が、同集合体を介するイオン透過性を抑制することを示した。つまり、ペプチド集合体の基質認識情報が、同集合体を介するイオン透過性の変化という形で、電気化学的信号に変換されたことを示し、同システムを用いた基質認識機能と信号変換機能を併せ持つ新規センシングシステムの構築の可能性が示唆された。

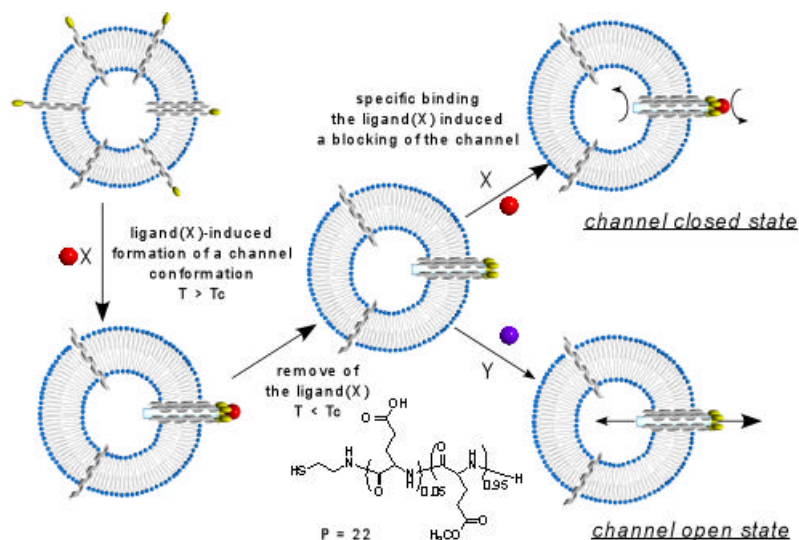


Fig. 6. Preparation of ligand-printed ion channel.

以上のように、界面に形成したペプチド分子膜が外部刺激（化学情報）により、その構造変化が誘起され、界面圧の自励的発信現象や、特異的な物質認識サイトの形成を見出してきた。

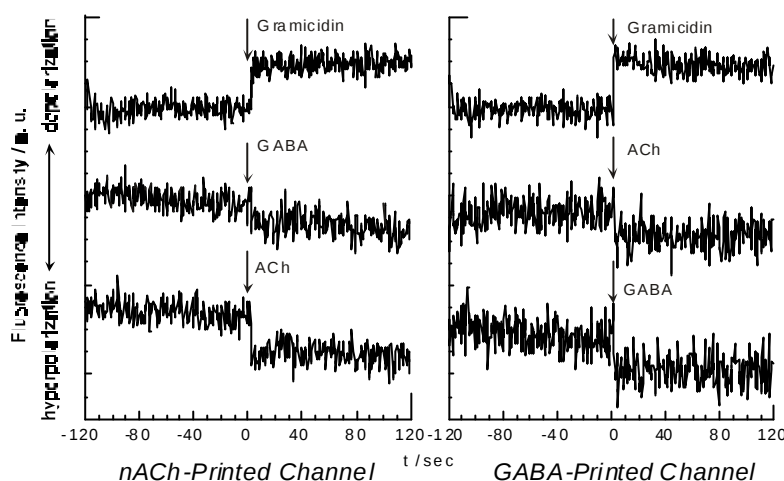
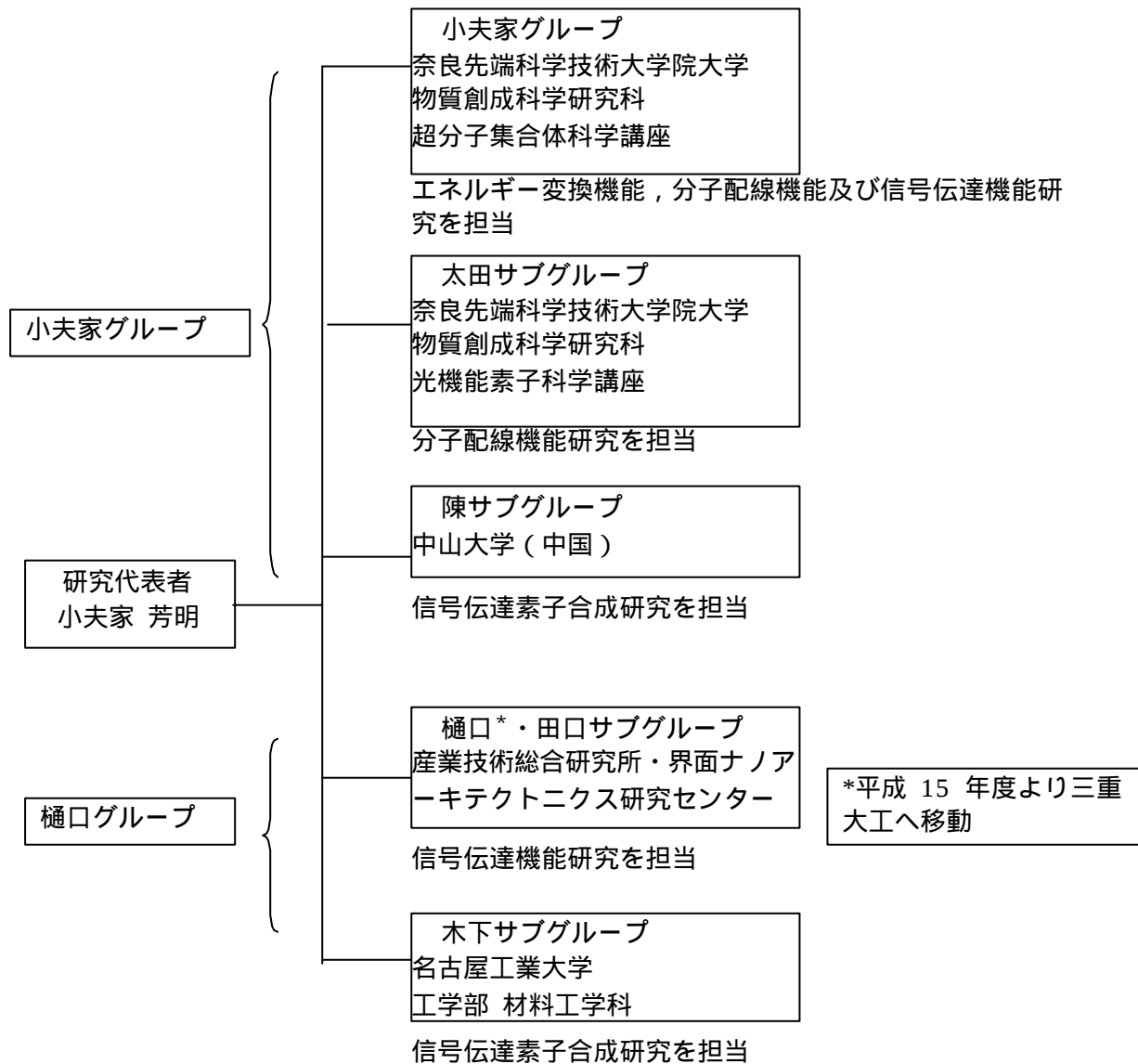


Fig. 7. Substrate-induced fluorescence intensity changes of di-S-C3(5) in DPPC vesicle containing polypeptides that incubated with ACh or GABA.

ペプチド集合体を用いた生体類似の高度な情報の受容・伝達機能を有する分子膜の構築は、国内外で盛んに研究されている。特に、膜面に対し同分子を垂直配向させた分子膜は、そのマクロダイポール、光学活性等を利用した非線形光学素子やベクトル的な物質輸送機能を有する分子素子として期待され、LB 膜、自己組織化膜、表面グラフト重合膜等の構築が報告されている。しかしながらこれらの研究はペプチド分子の垂直配向制御に主眼が置かれ、その構造と機能との相関に関する研究はほとんど行われていない。我々は、界面におけるペプチド集合体の高次構造を刺激（化学情報）により制御することで、その構造変化に伴う膜物性の変化を信号として取り出し得るペプチド分子膜の構築を行った。本研究で得られたセンシングシステムは、センシング素子自体が、情報の受容部と変換部・出力部を併せ持つことから、ナノテクノロジーで問題となっているトータルシステムの微細化に対する一つのブレークスルーを与えるものと考えられる。従来のホスト - ゲスト化学、超分子化学の手法を用い構築されるセンシングシステムでは、特定の化学物質に対する受容体の構築には多大の労力とコストが必要な上、センシングには大掛かりな検出装置が必要である点が根本的に異なるため、近年問題となっている、シックハウス症候群に関する建材の汚染、O-157 病原性大腸菌等による食品汚染等に対して、家庭での簡易モニタリング可能なパーソナルユーズのセンシングシステムとして、環境分野への波及効果も期待できる。

4．研究実施体制

(1)体制



(2)メンバー表

小夫家グループ（奈良先端大）

氏 名	所 属	役職	担当する研究項目	参加時期
小夫家 芳明	奈良先端科学技術大学院 大学物質創成科学研究科	教 授	研究総括，エネルギー変換機能研究，信号伝達機能研究，分子配線機能研究	H10.12- 15.11
釘宮 慎一	奈良先端科学技術大学院 大学物質創成科学研究科	助教授	エネルギー変換機能研究、 信号伝達機能研究	H10.12- 15.11
佐竹 彰治	奈良先端科学技術大学院 大学物質創成科学研究科	助 手	エネルギー変換機能研究、 信号伝達機能研究	H11.4- 15.11
小川 和也	奈良先端科学技術大学院 大学物質創成科学研究科	助 手	エネルギー変換機能研究，分子配線機能研究	H13.4- 15.11
小川 和也	奈良先端科学技術大学院 大学物質創成科学研究科	CREST研究員	エネルギー変換機能研究，分子配線機能研究	H11.4- H13.3
Liu Tianjun	派遣先	CREST研究員	エネルギー変換機能研究	H11.10- 12.9
池田 忠作	派遣先	CREST研究員	エネルギー変換機能研究	H13.4- 15.3
大橋 淳史	派遣先	CREST研究員	エネルギー変換機能研究	H13.4- 15.3
Murugaeson Ravi Kumar	派遣先	CREST研究員	エネルギー変換機能研究	H14.4- 14.8
野元 昭宏	派遣先	CREST研究員	エネルギー変換機能研究	H12.4- 14.3
陳 文華	派遣先	CREST研究員	信号伝達機能研究	H12.4- 14.3
根木 滋	派遣先	CREST研究員	エネルギー変換機能研究	H13.4- 14.3
藤原 栄一	派遣先	CREST研究員	エネルギー変換機能研究	H13.4- 14.3
荘司 長三	派遣先	CREST研究員	エネルギー変換機能研究	H14.4- 15.11
長谷川 秀樹	派遣先	CREST研究員	エネルギー変換機能研究	H14.4- 15.8
森末 光彦	派遣先	CREST研究員	エネルギー変換機能研究	H14.5- 15.11
Dipak Kalita	派遣先	CREST研究員	エネルギー変換機能研究	H14.12- 15.11
Roopali Rai	派遣先	CREST研究員	エネルギー変換機能研究	H14.12- 15.8
稲葉 優介	派遣先	CREST研究員	エネルギー変換機能研究	H15.4- 15.11
後藤 千草	派遣先	CREST研究員	エネルギー変換機能研究	H11.1- 13.3
山村 美香	派遣先	実験補助員	信号伝達機能研究	H11.10- 15.11
天野 千尋	派遣先	実験補助員	信号伝達機能研究	H12.12- 13.4
村田 亜紀	派遣先	研究補助員	チーム経理・庶務等	H11.1- 12.3

小夫家グループ（奈良先端大グループ）続き

氏 名	所 属	役職	担当する研究項目	参加時期
佐竹 弓月	派遣先	研究補助員	チーム経理・庶務等	H11.5- 11.10
平野 育子	派遣先	研究補助員	チーム経理・庶務等	H12.1- 13.12
折井 緑	派遣先	研究補助員	チーム経理・庶務等	H13.12- 14.5
水田 真紀	派遣先	研究補助員	チーム経理・庶務等	H14.5- 14.12
山本 容志江	派遣先	研究補助員	チーム経理・庶務等	H14.12- 15.11
春田 則子	WDB 株式会社	実験補助員	エネルギー変換機能研究	H14.5- 15.11
竹内 一郎	WDB 株式会社	実験補助員	エネルギー変換機能研究	H15.7- 15.11
稲葉 優介	奈良先端科学技術大学院 大学物質創成科学研究科	M2-D3	エネルギー変換機能研究	H11.4- 15.3
尾関 秀謙	奈良先端科学技術大学院 大学物質創成科学研究科	M2-D3	エネルギー変換機能研究	H11.4- 15.3
服部 良一	奈良先端科学技術大学院 大学物質創成科学研究科	M2-D3	エネルギー変換機能研究	H11.4- 15.3
永田 直人	奈良先端科学技術大学院 大学物質創成科学研究科	M2	エネルギー変換機能研究	H11.4- H12.3
吉野 直美	奈良先端科学技術大学院 大学物質創成科学研究科	M2	信号伝達機能研究	H11.4- 15.3
満永 雅一	奈良先端科学技術大学院 大学物質創成科学研究科	M2-D3	信号伝達機能研究	H12.4- 15.11
西川 昌則	奈良先端科学技術大学院 大学物質創成科学研究科	M2-D3	信号伝達機能研究	H12.4- 15.11
亀山 和也	奈良先端科学技術大学院 大学物質創成科学研究科	M2-D2	エネルギー変換機能研究	H13.4- 15.11
宮崎 有史	奈良先端科学技術大学院 大学物質創成科学研究科	M2-D2	エネルギー変換機能研究	H13.4- 15.11
山田 浩士	奈良先端科学技術大学院 大学物質創成科学研究科	M2-D2	信号伝達機能研究	H13.4- 15.11
中川 博道	奈良先端科学技術大学院 大学物質創成科学研究科	M2-D1	エネルギー変換機能研究	H13.4- 15.11
倉持 悠輔	奈良先端科学技術大学院 大学物質創成科学研究科	D1	エネルギー変換機能研究	H13.4- 15.11
永田 直人	奈良先端科学技術大学院 大学物質創成科学研究科	D1	エネルギー変換機能研究	15.10-15. 11

小夫家グループ（奈良先端大太田グループ）

太田 淳	奈良先端科学技術大学院 大学物質創成科学研究科	助教授	分子配線機能研究	H13.9- 15.11
徳田 崇	奈良先端科学技術大学院 大学物質創成科学研究科	助 手	分子配線機能研究	H13.9- 15.11
沖仲 元毅	奈良先端科学技術大学院 大学物質創成科学研究科	D2-D3	分子配線機能研究	H13. 9- 14.3
笹川 清隆	奈良先端科学技術大学院 大学物質創成科学研究科	D1-D3	分子配線機能研究	H13. 9- 15.3

小夫家グループ（中山大グループ）

氏 名	所 属	役職	担当する研究項目	参加時期
陳 文華	中山大学	助教授	信号伝達素子合成研究	H12.4- 15.11
汪 波	中山大学	助教授	信号伝達素子合成研究	H14.4- 15.11
許 遵楽	中山大学	教 授	信号伝達素子合成研究	H14.4- 15.11

樋口グループ（三重大グループ）

氏 名	所 属	役職	担当する研究項目	参加時期
樋口 真弘	三重大学	助教授	信号伝達機能研究	H15.4- 15.11

樋口グループ（産総研グループ）

樋口 真弘	産業技術総合研究所 界面ナノアーキテクニクス研究センター	主任研究員	信号伝達機能研究	H10.12- 14.3
Jon Wright	派遣先	CREST 研究員	信号伝達機能研究	H11.2- 13.3
古賀 智之	派遣先	CREST 研究員	信号伝達機能研究	H13.4- 14.3
田口 和宏	産業技術総合研究所 界面ナノアーキテクニクス研究センター	主任研究員	信号伝達機能研究	H10.12- 15.11

樋口グループ（名工大グループ）

氏 名	所 属	役職	担当する研究項目	参加時期
木下 隆利	名古屋工業大学 工学部 材料工学科	教 授	信号伝達素子合成研究	H10.12- 15.11
吉水 広明	名古屋工業大学 工学部 材料工学科	助教授	信号伝達素子合成研究	H11.4- 15.11
桜井 敏彦	名古屋工業大学 工学部 材料工学科	D2-D3	信号伝達素子合成研究	H10.12- 12.3
土井 智清	名古屋工業大学 工学部 材料工学科	D2-D3	信号伝達素子合成研究	H11.4- 13.3
横井 秀典	名古屋工業大学 工学部 材料工学科	D2-D3	信号伝達素子合成研究	H13.4- 15.11
毛利 安宏	名古屋工業大学 工学部 材料工学科	D2	信号伝達素子合成研究	H13.4- 14.3

5．研究期間中の主な活動

(1)ワークショップ・シンポジウム等

年月日	名称	場所	参加人数	概要
1998年12月26日	チーム内打ち合わせ	奈良先端科学技術大学院大学	6名	研究チーム内での役割分担を明確にし、プロジェクト内での各研究項目の位置づけを明らかにするため、研究チーム顔合わせ、研究紹介を行なう
1999年5月29日	チーム内打ち合わせ	京都国際会館5F	15名	各グループ研究進展状況報告、新メンバーの研究テーマ紹介を行なう。
1999年12月4日	チーム内打ち合わせ	伊豆長岡	9名	研究の進捗状況報告と今後の取り進め方討議決定

(2)招聘した研究者等

氏 名（所属，役職）	招聘の目的	滞在先	滞在期間
曾我部正博（名古屋大学医学部，教授）	特別講義	奈良先端大	1999年1月14日
Dr. Jean Weiss（ルイパスツール大学ベル研究所 CNRS 研究員）	特別講義	奈良先端大	2000年10月25日
坂田祥光（大阪大学産業科学研究所教授）	特別講義	奈良先端大	2000年12月25日
住 斉（筑波大学物質工学系教授）	特別講義	奈良先端大	2001年1月19日
吉原経太郎教授（北陸先端科学技術大学院大学副学長）	特別講義	奈良先端大	2001年1月19日
石川 満（アトムテクノロジーグループリーダー）	特別講義	奈良先端大	2001年1月19日
小川琢治（愛媛大学理学部助教授）	特別講義	奈良先端大	2001年1月19日
相田卓三（東京大学工学研究科教授）	特別講義	奈良先端大	2001年1月19日

氏 名（所属，役職）	招聘の目的	滞在先	滞在期間
Dr. Mary Anne Mehta（静岡大学助教授）	特別講義	奈良先端大	2001 年 7 月 2 日
柳田祥三（大阪大学工学研究科物質・生命科学専攻，教授）	特別講義	奈良先端大	2001年11月28日
Dr. Philip A. Gale（University of Southampton）	特別講義	奈良先端大	2002年8月3日
Prof. Klaus Müllen， （Max-Planck-Institut für Polymer Research）	特別講義	奈良先端大	2002年9月19日
岡本裕己（分子科学研究所教授）	特別講義	奈良先端大	2002年10月21日
松下道雄（東京工業大大学院理学研究科助教授）	特別講義	奈良先端大	2002 年 12 月 5 日
笛野高之（大阪大学名誉教授）	特別講義	奈良先端大	2002年12月5日
福住俊一（大阪大大学院工学研究科物質・生命科学専攻教授）	特別講義	奈良先端大	2003 年 2 月 10 日
Dr. Christin T. Choma (Rensselaer Polytechnic Institute, Department of Chemistry)	特別講義	奈良先端大	2003 年 3 月 6 日
Prof. Dr. Thomas Basché （Institut für Physikalische Chemie der Universität）	特別講義	奈良先端大	2003 年 7 月 23 日
Prof. Harry L. Anderson （Oxford University, Department of Chemistry）	特別講義	奈良先端大	2003年7月31日

6．主な研究成果物、発表等

【小夫家グループ】

（１）論文発表（原著論文31件，著書・総説10件）

（a）原著論文（原著論文，海外 28件，国内 3件）

1. Y. Kobuke and H. Watanabe, Metal-Assisted Crown Ethers for Evolutionary Design of Metal Hosts, *J. Inc. Phen. Mol. Recogn.*, **32**, 347-361 (1998).
2. Y. Kobuke and K. Morita, Artificial Ion Channels of Amphiphilic Ion Pairs Composed of

- Oligoether-Ammonium and Hydrophobic Carboxylate or Phosphates, *Inorg. Chim. Acta*, **283**, 167-174 (1998).
3. V. Rubtsov, Y. Kobuke, H. Miyaji, and K. Yoshihara, Energy Transfer in Porphyrin Chelate Assembly, *Chem. Phys. Lett.*, **308**, 323-328 (1999).
 4. Y. Tanaka, M. Miyachi, and Y. Kobuke, Selective Vesicle Formation from Calixarenes by Self-Assembly, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, **38**, 504-506 (1999).
 5. K. Ogawa and Y. Kobuke, Giant Supramolecular Porphyrin Array by Self-Coordination, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **39**, 4070-4073 (2000).
 6. N. Nagata, S. Kugimiya, and Y. Kobuke, Antenna Functions of 5,15-Bis(4-imidazolyl)-10,20-bis(4-dodecyloxyphenyl) Porphyrin Supramolecular Assembly through Imidazole-imidazole Hydrogen Bondings, *Chem. Commun.*, 1389-1390 (2000).
 7. Y. Kobuke and N. Nagata, Supramolecular Porphyrin Assemblies for Photosynthetic Antenna Mimics, *Mol. Crystals and Liquid Crystals*, **342**, 51-56 (2000).
 8. Y. Kobuke and T. Nagatani, A Supramolecular Ion Channel Based on Amphiphilic Cholic Acid Derivatives, *Chem. Lett.*, 298-299 (2000).
 9. Y. Tomohiro, A. Satake, and Y. Kobuke, Synthesis of Bipyridylene-Bridged Bisporphyrin by Nickel-Mediated Coupling Reaction: ON-OFF Control of Cofacial Porphyrin Unit by Reversible Complexation, *J. Org. Chem.*, **66**, 8442-8446 (2001).
 10. N. Nagata, S. Kugimiya, and Y. Kobuke, Liposome Made of Imidazolyl-substituted Porphyrin as a Single Component, *Chem. Commun.*, 689-690 (2001).
 11. C. Goto, M. Yamamura, A. Satake, and Y. Kobuke, Artificial Ion Channels Showing Rectified Current Behavior. *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 12152-12159 (2001).
 12. Y. Kobuke and T. Nagatani, Transmembrane Ion Channels Constructed of Cholic Acid Derivatives and Characterizations by Single Channel Current Measurements. *J. Org. Chem.*, **66**, 5094-5101 (2001).
 13. N. Yoshino, A. Satake, and Y. Kobuke, Artificial Ion Channel by Macrocyclic Resorcin[4]arene Having Amphiphilic Cholic Acid Ethers. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **40**, 457-459 (2001).
 14. Y. Kobuke, H. Miyaji, and K. Ogawa, Tris(porphyrinyl-oxinato)Ga Complexes as a Photosynthetic Antenna Miniature, *Supramol. Chem.*, **14**, 159-170 (2002).
 15. M. Mitsunaga, A. Satake, S. Kugimiya, and Y. Kobuke, Voltage-Dependent Ion Channels formed by Dodeca- and Pentadecaoligopeptides with Two Charged Terminal Groups, *J. Supramol. Chem.*, **2**, 39-48 (2002).
 16. K. Ogawa and Y. Kobuke, Large Third-order Optical Nonlinearity of Self-assembled

- Porphyrin Oligomers, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 22-23 (2002).
17. A. Nomoto and Y. Kobuke, Photocurrent Generation System Incorporated with Antenna Function, *Chem. Commun.*, 1104-1105 (2002).
 18. T. Koga, K. Taguchi, M. Kogiso, Y. Kobuke, T. Kinoshita, and M. Higuchi, Amyloid Formation of Native Folded Protein Induced by Peptide-based Graft Copolymer, *FEBS Lett.*, **531**, 137-140 (2002).
 19. C. Ikeda, A. Satake, E. Fujiwara and Y. Kobuke, Long Rod-like Array of Bis(imidazolyl)porphyrinatocobalt(III) by Successive Complementary Coordination, *Chem. Commun.*, 616-617 (2003).
 20. H. Ozeki and Y. Kobuke, Incorporation of a Photosynthetic Supramolecular Complex by Using Imidazolyl Zn Porphyrin Dimers in Bilayer Lipid Membrane, *Tetrahedron Lett.*, **44**, 2287-2291 (2003).
 21. R. Takahashi and Y. Kobuke, Hexameric Macroring of Gable-porphyrins as a Light-harvesting Antenna Mimic, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 2372-2373 (2003).
 22. A. Nomoto, H. Mitsuoka, H. Ozeki, and Y. Kobuke, Porphyrin Hetero-dimer as Charge Separating System for Photocurrent Generation, *Chem. Commun.*, 1074-1075 (2003).
 23. N. Nagata, S. Kugimiya, E. Fujiwara, and Y. Kobuke, Staircase-form Assembly with 5,15-Bis(imidazol-4-yl)porphinatogallium Steps, *New J. Chem.*, 743- 747 (2003).
 24. T. Koga, K. Taguchi, Y. Kobuke, T. Kinoshita, and M. Higuchi, Structural Regulation of a Peptide-Conjugated Graft Copolymer: A Simple Model for Amyloid Formation, *Chem. Eur. J.*, **9**, 1146-1156 (2003) .
 25. A. Ohashi, A. Satake, and Y. Kobuke, Covalent Linking of Coordination-organized Slipped Cofacial Porphyrin Dimers, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 印刷中 (2004).
 26. C. Ikeda, A. Satake, and Y. Kobuke, Proofs of Macrocyclization of Gable-Porphyrins as Mimics of Photosynthetic Light-Harvesting Complexes, *Org. Lett.*, **5**, 4935-4938 (2003).
 27. K. Ogawa, A. Ohashi, Y. Kobuke, K. Kamada, and K. Ohta, Strong Two-photon Absorption of Self-assembled Butadiyne-linked Bisporphyrin, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 13356-13357 (2003).
 28. S. Morikawa, C. Ikeda, K. Ogawa, and Y. Kobuke, Two-dimensional Porphyrin Array Assembled by Self-coordination, *Lett. Org. Chem.*, **1**, 6-11 (2004).
 29. Y. Kobuke, A. Satake, and K. Ogawa, Porphyrin Supramolecules as Materials for Photosynthesis and Third Order Nonlinear Optics , *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, 印刷中 (2004).
 30. N. Nagata, S. Kugimiya, E. Fujiwara, and Y. Kobuke, Molecular Wire by Supramolecular Array of Hexacoordinating Imidazolyl Porphyrin Ga Complex , *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*,

印刷中 (2004).

31. I. Inaba and Y. Kobuke, Synthesis of a Complementary Dimer from Mono(imidazolyl)-Substituted Cobalt(II) Porphyrin as a New Artificial T-form Hemoglobin, *Tetrahedron*, 印刷中 (2004).

(b) Review, 総説, 著書 (著書・総説 10 件, 海外 5 件, 国内 5 件)

1. 小夫家芳明「生理現象の有機化学」丸善 (1998).
2. Y. Kobuke, "Functional 2D Organized Supramolecules by Coordinate Bonds, in Precision Polymers and Nano-organized Systems", T. Kunitake, S. Nakashima, and T. Toshima Ed., Kodansha, 185-188 (2000).
3. 小夫家芳明「イオンチャネル (生体の信号伝達素子) 機能の模倣」化学と教育, **48**, 370-373 (2000).
4. 小夫家芳明「超分子ポルフィリン機能体 人工光合成・分子デバイス - 」Material Integration, **14**, 59-62 (2001).
5. 小夫家芳明「ポルフィリン組織体の構築 - 人工光合成・分子配線 - 」応用物理, **71**, 1467-1473 (2002).
6. Y. Kobuke and K. Ogawa, "Porphyrin Supramolecules Toward Artificial Photosynthesis and Molecular Photonic/Electronic Materials", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **76**, 689-708 (2003).
7. 小夫家芳明「生体系の自己組織化」自己組織化とナノテクノロジー(6), 現代化学, 7 月号, 388, 49-55 (2003).
8. K. Ogawa and Y. Kobuke, "Self-assembled porphyrin arrays", H. S. Nalwa Ed., Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology X, American Scientific Pub., 1-30 (2003).
9. Y. Kobuke and S. Kugimiya, "Alkali Metal Cations in Biochemistry", J. L. Atwood Ed., Encyclopedia of Supramolecular Chemistry, Marcel Dekker Inc., 印刷中 (2004).
10. Y. Kobuke, Porphyrin supramolecules by complementary coordination for units constructing photosynthetic systems, *J. Porphyrins and Phthalocyanines*, 印刷中 (2004).
11. 小夫家芳明「光捕集系の構築」有機合成化学協会誌 (2004).

(2) 口頭発表 (109 件 うち国際会議における招待講演・特別講演 15 件 その他の招待講演 26 件)

・国際会議における招待講演

1. Y. Kobuke, "Construction of Biological Energy Conversion and Signal Transduction Systems by Supramolecular Approaches", NAIST Symposium on Nanotechnology and Biotechnology for Future Devices, 奈良, 1998 年 11 月 26 日

2. Y. Kobuke, "Artificial Ion Channels - Mimics of Biological Signal Transduction", Invited Lecture, NAIR Workshop '99 on Chemo-Intelligence, つくば, 1999 年 3 月 2 日
3. Y. Kobuke, "Supramolecular Porphyrin Array as Photo-Electronic Wire", International Symposium on Chaos and Order in Chemistry, 奈良, 2000 年 3 月 19 日
4. Y. Kobuke, "Supramolecular Organization of Antenna-Reaction Center System for Photosynthesis", First International Conference on Porphyrin and Phthalocyanines (ICPP-1), France • Dijon, 2000 年 6 月 25-30 日
5. Y. Kobuke, "Supramolecular Porphyrin Assemblies", 11th International Symposium on Supramolecular Chemistry (ISSC XI), 福岡, 2000 年 7 月 30 日-8 月 4 日
6. Y. Kobuke, "Imidazolyl porphyrin as a building block of supramolecular materials", 2000 環太平洋国際化学会議 (PACIFICHEM2000), 米国・ハワイ, 2000 年 12 月 16 日
7. Y. Kobuke, "Supramolecular Approach to Construct Photosynthetic Bacteria Cell", ULP/Kyoto-U Memorial Pre-Symposium -Novel Approach to denovo Cells-, 京都, 2001 年 2 月 8 日
8. Y. Kobuke, Supramolecular Approaches to Construct Electronic and Photonic Energy-Conducting Materials, 2001 NAIST/K-JIST Symposium on advance Materials, 2002.3.14(K-JIST, Kwangju, Korea)
9. Y. Kobuke, "Supramolecular approaches to construct electronic and photonic energy-conducting materials", 2002 NAIST / K-JIST Joint Symposium on Advanced Materials, 奈良, 2002 年 3 月 14 日
10. Y. Kobuke, H. Ozeki, "Significance of Special Pair Formation for Efficient Photo-Induced Charge Separation", ICPP2, 京都, 2002 年 7 月 3 日
11. Y. Kobuke, "Supramolecular Porphyrin Assemblies for Artificial Photosynthesis and Related Topics", Gordon Research Conference in Organic Structure and Properties, 兵庫, 2002 年 7 月 30 日
12. Y. Kobuke, "Coordination Assembly of Porphyrins towards Artificial Photosynthesis", XIIth International Symposium on Supramolecular Chemistry, イスラエル・Eilat, 2002 年 10 月 9 日
13. Y. Kobuke, A. Satake, and K. Ogawa, "Porphyrin Supramolecules as Materials for Photosynthesis and Third Order Nonlinear Optics", The 8th IUMRS International Conference on Advanced Materials (IUMRS-ICAM 2003), 横浜, 2003 年 10 月 10 日
14. Y. Kobuke and K. Ogawa, "Porphyrin Supramolecules for Nonlinear Optics Materials", The 3rd K-JIST/NAIST Joint Symposium, 韓国・Jeju, 2003 年 11 月 14 日
15. Y. Kobuke, "Porphyrin Supramolecules toward Photosynthesis -Light Harvest and Charge

Separation-“, 第 14 回国際シンポジウム 次世代の分子触媒化学, 札幌, 2003 年 11 月 25 日

・その他の招待講演

1. 小夫家芳明「超分子科学を用いる生体のエネルギー変換・信号伝達機能の全構築」・有機合成若手セミナー「明日の有機合成を担う人のために」京都, 1998 年 12 月 16 日
2. 釘宮慎一「超分子科学の方法論による自己組織化ペプチドの組織化構造と機能」立命館大, 1999 年 6 月 5 日
3. 小夫家芳明「生体のエネルギー変換・信号伝達機能の全構築」, 第 31 回構造有機化学若手の会夏の学校, 神戸, 1999 年 8 月 10 日
4. 小夫家芳明「超分子科学の手法を用いる生体の信号伝達機能の人工的構築」, 大阪大学, 1999 年 12 月 13 日
5. 小夫家芳明「人工イオンチャネルの設計と機能」, 通産省工業技術院大阪工業技術研究所, 2000 年 1 月 14 日
6. 小夫家芳明「金属配位結合を用いるポリフィリンの自己組織化」, 第 78 日本化学会春季年会, 船橋, 2000 年 3 月 28 日
7. 小夫家芳明「ポルフィリンの超分子組織体 - 光合成から分子エレクトロニクス材料への展開 - 」山口東京理科大学コロキウム, 山口, 2000 年 7 月 19 日
8. 小夫家芳明, 小川和也「金属配位結合による巨大ポルフィリン分子」, 第 30 回 構造有機化学討論会, 京都, 2000 年 9 月 29 日
9. 小夫家芳明「分子と生物とエレクトロニクス」平成 12 年度 公開講座 生活の中の物質と科学 - エレクトロニクス, 医療, エネルギー - 」, 奈良先端大, 2000 年 11 月 18 日
10. 小夫家芳明「イミダゾール - 金属イオンの配位結合を用いるポルフィリンの自己組織化」第 51 回錯体化学討論会, 松江, 2001 年 9 月 28-30 日
11. 小夫家芳明「人工光合成、分子デバイス材料としてのポルフィリン超分子組織体」, ソニー融合領域研究所セミナー, 東京, 2001 年 10 月 22 日
12. 小夫家芳明「ポルフィリンの直線、リング、平面状組織体に観るマジック」, 奈良先端科学技術大学院大学物質創成科学研究科アドバイザー委員会, 奈良, 2001 年 10 月 30 日
13. 小夫家芳明「ポルフィリンの超分子組織体を用いるナノマテリアルの創成」, 日本学術振興会, 分子ナノテクノロジー第 174 委員会, 東京, 2001 年 11 月 21 日
14. 小夫家芳明「ポルフィリン集積体の設計と構造・機能解析」理研シンポジウム「第 2 回 分析・解析技術と化学の最先端」, 理研, 2001 年 12 月 14 日

15. 小夫家芳明「生体のエネルギー変換機能を有する人工システム」高分子同友会関西勉強会，大阪，2002 年 1 月 17 日
16. 小夫家芳明「ポルフィリン集積体が発現する超分子機能」日本私立学校振興共済事業団学術プロジェクト研究「高度な物質、情報変換機能を目指した分子材料の創製と集積化」公開シンポジウム，東京，2002 年 2 月 9 日
17. 小夫家芳明「エネルギー・電子・正孔輸送担体としてのポルフィリンを組織化したナノマテリアルの創製」NAIST 東京シンポジウム，東京，2002 年 6 月 27 日
18. 小夫家芳明「機能性分子集合体の構築と光励起ダイナミクス」第 4 回分子ダイナミック分光ワークショップ，浜松，2002 年 7 月 4 日
19. 小夫家芳明「ポルフィリン超分子組織体の構築と機能 -人工光合成と分子エレクトロニクスへの展望-」第 15 回配位化合物の光化学討論会，神奈川，2002 年 8 月 10 日
20. 小夫家芳明「人工光合成と分子エレクトロニクスへの展開」NAIST 産学連携フォーラム，東京，2002 年 8 月 21 日 関経連
21. 小夫家芳明「人工光合成と分子コンピュータ」第 776 回セミナー 電力館，東京，2002 年 11 月 2 日
22. Y. Kobuke「Synthesis of Tactics for Efficient Charge Separation and Light Harvesting in Photosynthesis」，広州，2002 年 11 月 25 日
23. Y. Kobuke「Supramolecular Porphyrin Assemblies toward Artificial Photosynthesis and Molecular Electronic Materials」，北京，2002 年 11 月 27 日
24. 小夫家芳明「超分子組織化法を用いる光合成反応中心と光捕集系の人工的構築」愛媛大，松山，2003 年 1 月 15 日
25. 小夫家芳明「自然に学ぶ超分子色素組織体の科学の可能性を探る」光電子ナノ材料研究会第 1 回講演会，宇治，2003 年 8 月 22 日
26. 小夫家芳明「ポルフィリン超分子組織体の構造制御と機能」第 52 回高分子討論会，山口，2003 年 9 月 26 日

国内学会口頭発表 95 件

1. Y. Kobuke, "Salicylate Derived Metal-Assisted Crown Ether for Efficient and Selective Binding of Metal Ions", NAIR Workshop '99 on Chemo-Intelligence, 筑波, 1999 年 3 月 1 日
2. 稲葉優介, 佐竹彰治, 釘宮慎一, 小夫家芳明「イミダゾール置換ピケットフェンス鉄ポルフィリン二量体の酸素及び一酸化炭素親和性」, 第 78 日本化学会春季年会, 船橋, 2000 年 3 月 28 日
3. 小川和也, 佐竹彰治, 釘宮慎一, 小夫家芳明「ビス(イミダゾール置換ポルフィリン)-モ

ノ亜鉛錯体の配位組織化とILR⁺-移動」, 第 78 日本化学会春季年会, 船橋, 2000 年 3 月 28 日

4. 小川和也, 佐竹彰治, 釘宮愼一, 小夫家芳明「イミダゾール - 亜鉛配位結合により連結したポリ (ポリフィリン)」, 第 78 日本化学会春季年会, 船橋, 2000 年 3 月 28 日
5. 尾関秀謙, 佐竹彰治, 釘宮愼一, 小夫家芳明 (奈良先端大・CREST) 「イミダゾール置換ポルフィリンの超分子組織化を用いた光合成反応中心複合体モデルの構築」, 第 78 日本化学会春季年会, 船橋, 2000 年 3 月 29 日
6. 後藤千草, 山村美香 (CREST), 小夫家芳明「アニオン場および両親媒性基を有するル-フィオンチャネルの合成と電流特性」, 第 78 日本化学会春季年会, 船橋, 2000 年 3 月 30 日
7. 後藤千草, 山村美香, 小夫家芳明「コール酸二量体を用いる非対称膜貫通型イオンチャネルの電流特性」, 第 78 日本化学会春季年会, 船橋, 2000 年 3 月 30 日
8. 稲葉優介, 佐竹彰治, 釘宮愼一, 小夫家芳明「モノイミダゾリルピケツフェンス鉄() ポルフィリン二量体の酸素及び一酸化炭素親和性」, 第 10 回 金属の関与する生体関連反応シンポジウム, 東京, 2000 年 5 月 26 日
9. 小川和也, 小夫家芳明「亜鉛 - イミダゾール配位結合により構築されたポルフィリンワイヤの光学特性」第 13 回配位化合物の光化学討論会, 奈良, 2000 年 8 月 8 日
10. 服部良一, 佐竹彰治, 釘宮愼一, 小夫家芳明「ビス - イミダゾリル置換ゲートルポルフィリンによる相補的配位組織化」錯体化学討論会 50 回記念国際シンポジウム, 草津, 2000 年 9 月 18 日
11. 小川和也, 佐竹彰治, 釘宮愼一, 小夫家芳明「亜鉛 - イミダゾール配位結合により自己組織化した巨大ポルフィリンワイヤの解離と再構築」錯体化学討論会 50 回記念国際シンポジウム, 草津, 2000 年 9 月 18 日
12. 小川和也, 小夫家芳明「Molecular Organization by Imidazolyl-Zn Coordination to Afford Giant Porphyrin イミダゾリル - Zn の配位を用いる巨大ポルフィリンへの分子組織化」錯体化学討論会 50 回記念国際シンポジウム, 草津, 2000 年 9 月 20 日
13. 小川和也, 佐竹彰治, 釘宮愼一, 小夫家芳明「自己組織化法により構造制御されたポルフィリンワイヤ」第 15 回生体機能関連化学シンポジウム, 奈良 2000 年 9 月 23 日
14. 稲葉優介, 佐竹彰治, 釘宮愼一, 小夫家芳明「イミダゾリル置換ピケツフェンス鉄() ポルフィリン二量体の高酸素親和特性」第 15 回 生体機能関連化学シンポジウム, 奈良, 2000 年 9 月 24 日
15. 小川和也, 小夫家芳明「金属配位結合による巨大ポルフィリン分子」第 30 回 構造有機化学討論会, 京都, 2000 年 9 月 29 日
16. 小川和也, 小夫家芳明「自己組織化法により構造制御されたポルフィリン多量体による分子ワイヤ」, 第 3 回 分子エレクトロニクス研究会, 松山, 2000 年 11 月 7 日

17. 小夫家芳明「分子と生物とエレクトロニクス」, 2000 年度 公開講座 生活の中の物質と科学 エレクトロニクス、医療、エネルギー, 奈良, 2000 年 11 月 18 日
18. 小夫家芳明「ポルフィリン連鎖で拓く人工光合成と分子エレクトロニクス」 「分子複合系の構築と機能」公開シンポジウム, 千駄ヶ谷, 2000 年 11 月 28 日
19. 吉井麻実, 小夫家芳明「コール酸を用いる膜貫通型・ハーフ型イオンチャネルの合成と特性」日本化学会 第 79 春季年会, 神戸, 2001 年 3 月 28 日
20. 西川昌則, 佐竹 彰治, 釘宮慎一, 小夫家芳明「アルキル鎖末端にカルボキシル基を有するレゾルシン 4 量体イオンチャネル」日本化学会 第 79 春季年会, 神戸, 2001 年 3 月 28 日
21. 小夫家芳明, 後藤千草, 山村美香「両末端に非対称なイオン性基を配した膜貫通型イオンチャネル」日本化学会 第 79 春季年会, 神戸, 2001 年 3 月 28 日
22. 劉天軍, 佐竹 彰治, 釘宮慎一, 小夫家芳明「ビス(ビスイミダゾール置換ポルフィリン)亜鉛錯体」日本化学会 第 79 春季年会, 神戸, 2001 年 3 月 28 日
23. 佐竹彰治、小夫家芳明「ニッケル錯体を用いたアリール化合物のホモカップリングによるポルフィリン誘導体の合成」日本化学会 第 79 春季年会, 神戸, 2001 年 3 月 28 日
24. 小川和也, 佐竹彰治, 釘宮慎一, 小夫家芳明「亜鉛 - イミダゾール間の相補的配位により構築されるポルフィリン集合体」日本化学会 第 79 春季年会, 神戸, 2001 年 3 月 28 日
25. 野元昭宏, 佐竹彰治, 釘宮慎一, 小夫家芳明「イミダゾール置換ポルフィリンの相補的配位組織体による光電流発生」日本化学会 第 79 春季年会, 神戸, 2001 年 3 月 28 日
26. 陳文華, 小夫家芳明「光制御基を備えた人工アセチルコリン受容体チャネルの合成」日本化学会 第 79 春季年会, 神戸, 2001 年 3 月 28 日
27. 服部良一, 佐竹彰治, 釘宮慎一, 小夫家芳明「15,15' - ビスイミダゾールリゲンドポルフィリンによる相補的配位組織化」日本化学会 第 79 春季年会, 神戸, 2001 年 3 月 28 日
28. 満永雅一, 釘宮慎一, 小夫家芳明「交互 D, L アミノ酸から成る直鎖状 12 残基ペプチドによるイオンチャネル電流の観測」日本化学会 第 79 春季年会, 神戸, 2001 年 3 月 28 日
29. 亀山和也, 佐竹彰治, 釘宮慎一, 小夫家芳明「配位性窒素基を有するフタロシアニンの合成研究」日本化学会 第 79 春季年会, 神戸, 2001 年 3 月 28 日
30. 尾関秀謙, 小夫家芳明「光合成アンテナ・反応中心複合体モデル」光化学討論会, 金沢, 2001 年 9 月 11 日
31. 野元昭宏, 小夫家芳明「ポルフィリン自己集合体を用いる光電流発生」光化学討論会, 金沢, 2001 年 9 月 11 日
32. 小川和也, Tieqiao Zhang, 小夫家芳明, 吉原経太郎「自己組織化ポルフィリンワイヤの三次の非線形光学特性」光化学討論会, 金沢, 2001 年 9 月 12 日
33. 光岡宏明, 野元昭宏, 小川和也, 佐竹彰治, 釘宮慎一, 小夫家芳明, 「金電極上での相補的配位組織化によるポルフィリンヘテロ 2 量体の光励起電子移動」第 16 回生体機能関連

化学シンポジウム，東京，2001 年 9 月 19 日

34. 尾関秀謙，小川和也，佐竹彰治，釘宮慎一，小夫家芳明「光合成アンテナ - 反応中心モデルにおける光励起エネルギー/電子移動」第 16 回生体機能関連化学シンポジウム，東京，2001 年 9 月 19 日
35. 野元昭宏，小夫家芳明「相補的配位組織化によるポルフィリン多層集合体の光電流特性」第 16 回生体機能関連化学シンポジウム，東京，2001 年 9 月 19 日
36. 小川和也，小夫家芳明「自己組織化ポルフィリンワイヤによる分子エレクトロニクスへのアプローチ」日本化学会第 80 秋季年会，千葉，2001 年 9 月 20 日
37. 小川和也，森川諭，小夫家芳明「分子エレクトロニクスを目指した自己組織化ポルフィリン錯体」第 51 回錯体化学討論会，松江，2001 年 9 月 28 日
38. 小夫家芳明「ポルフィリンの直線、リング、平面状組織体に観るマジック」奈良先端科学技術大学院大学物質創成科学研究科アドバイザー委員会，奈良，2001 年 10 月 30 日
39. 小川和也，小夫家芳明「超分子ポルフィリン連鎖体による分子エレクトロニクスと非線形光学特性」公開シンポジウム "分子エレクトロニクスの化学"，札幌，2001 年 12 月 6 日
40. 佐竹彰治，吉井麻実，山村美香，小夫家芳明「水酸基を有する膜貫通型コール酸誘導体イオンチャネルの特性」日本化学会第 81 春季年会，東京，2002 年 3 月 26 日
41. 山津繁，野元昭宏，小夫家芳明「アルカンチオール鎖を二本有するイミダゾール置換ポルフィリンの自己組織単分子膜の光電流特性」日本化学会第 81 春季年会，東京，2002 年 3 月 27 日
42. 根木滋，野元昭宏，小夫家芳明「ITO 電極の光電流発生ポルフィリンヘテロダイマー修飾」日本化学会第 81 春季年会，東京，2002 年 3 月 27 日
43. 相川将崇，佐竹彰治，釘宮慎一，小夫家芳明「 π -カルボキシル長鎖アルキル基を配したイミダゾール置換ポルフィリンの合成と水素結合による超分子組織化」日本化学会第 81 春季年会，東京，2002 年 3 月 27 日
44. 池田忠作，藤原栄一，佐竹彰治，小夫家芳明「イミダゾール置換ポルフィリンコバルト(III)錯体による直鎖状組織の構築」日本化学会第 81 春季年会，東京，2002 年 3 月 27 日
45. 北岸宏亮，佐竹彰治，小夫家芳明「ビピリジル架橋ビスポルフィリンの合成とそのルテニウム錯体」日本化学会第 81 春季年会，東京，2002 年 3 月 27 日
46. 服部良一，小夫家芳明「イミダゾール-亜鉛ポルフィリンの相補的配位組織化法による環状光捕集複合体の構築」日本化学会第 81 春季年会，東京，2002 年 3 月 27 日
47. 尾関秀謙，小川和也，野元昭宏，小夫家芳明，細田耕，村上昌孝，宮坂博，岡田正「ピロメリットイミド連結亜鉛ポルフィリンダイマーの光励起電子移動」日本化学会第 81 春季年会，東京，2002 年 3 月 27 日
48. 大橋淳史，佐竹彰治，小川和也，小夫家芳明「アセチレン架橋一次元ポリフィリン集合体

の合成評価」日本化学会第 81 春季年会，東京，2002 年 3 月 27 日．

49. 稲葉優介，野元昭宏，小夫家芳明「イミダゾリル置換ピケットフェンス金属ポルフィリン二量体の結晶構造及び可逆的酸素分子吸脱着能」日本化学会第 81 春季年会，東京，2002 年 3 月 27 日
50. 満永雅一，陳文華，樋口真弘，古賀智之，小夫家芳明「SPR による 2-シアノレゾルシン[4]アレーンのアセチルコリン結合能評価」日本化学会第 81 春季年会，東京，2002 年 3 月 28 日．
51. 小川和也，張鉄橋，吉原経太郎，小夫家芳明「一次元ポルフィリン集合体による三次の光学非線形特性」日本化学会第 81 春季年会，東京，2002 年 3 月 29 日．
52. 青木一生，西岡直美，高木幸治，木下隆利，結城康夫「ポリペプチド単分子膜の構造異方性とゲスト分子吸着」第 51 回高分子年次大会，横浜，2002 年 5 月 30 日
53. 尾関秀謙，野元昭宏，小川和也，小夫家芳明，細田耕，村上昌孝，宮坂博，岡田正「イミダゾリル亜鉛ポルフィリンダイマーにおける光励起電荷分離によるカチオンラジカルの非局在化」第 17 回生体機能関連化学シンポジウム（大阪）2002 年 9 月 25 日
54. 稲葉優介，小夫家芳明「イミダゾリル置換ピケットフェンス金属ポルフィリン二量体の酸素分子吸脱着能」第 17 回生体機能関連化学シンポジウム，大阪，2002 年 9 月 25 日
55. 水野貴仁，小夫家芳明「コール酸誘導体レゾルシン環状 4 量体イオンチャネルの合成と電流特性」第 17 回生体機能関連化学シンポジウム，大阪，2002 年 9 月 26 日
56. 満永雅一，釘宮慎一，小夫家芳明「交互 D、L-アミノ酸から成る直鎖状 15 残基ペプチドによるイオンチャネル電流の観測」第 17 回生体機能関連化学シンポジウム，大阪，2002 年 9 月 26 日
57. 池田忠作，丸尾敬司，藤原栄一，佐竹彰治，小夫家芳明「ビスイミダゾールポルフィリンコバルト（ ）錯体の相補的配位による直鎖状組織体の構築と高次の超分子組織体形成」第 82 日本化学会秋季年会，大阪，2002 年 9 月 27 日
58. 北岸宏亮，佐竹彰治，小夫家芳明「ルテニウム錯体によって連結された 2 つのトリス（亜鉛ポルフィリン）配位子場の構築」第 52 回錯体化学討論会，東京，2002 年 9 月 30 日
59. 小夫家芳明，佐竹彰治，小川和也，池田忠作，大橋淳史「ポルフィリン超分子組織体の共有結合による固定」第 82 回有機合成シンポジウム，東京，2002 年 11 月 5 日
60. 宮崎有史・稲葉優介・佐竹彰治・小夫家芳明「イミダゾリル基を有するポルフィリン鉄(III)錯体を触媒とした P-450 型酸化反応」第 83 日本化学会春季年会，東京，2003 年 3 月 18 日
61. 尾関秀謙，桃澤理，小川和也，野元昭宏，小夫家芳明，KHAN, Sazzadur Rahman，宮坂博，岡田正「光合成反応中心の電荷分離におけるスペシャルペア配列の重要性」第 83 日本化学会春季年会，東京，2003 年 3 月 18 日

62. 小川和也, 大橋淳史, 小夫家芳明, 鎌田賢司, 太田浩二「超分子ポルフィリン組織体の二光子吸収特性」第 83 日本化学会春季年会(東京) 2003 年 3 月 19 日
63. 高橋良一, 小夫家芳明「イミダゾリルポルフィリン環状組織体の構造と機能」第 83 日本化学会春季年会, 東京, 2003 年 3 月 19 日
64. 山田浩士, 佐竹彰治, 小夫家芳明「金属組織化によりイオン捕捉能を有するクマリン鎖状ホストの合成と性質」第 83 日本化学会春季年会, 東京, 2003 年 3 月 20 日
65. 森末光彦, 山津繁, 小夫家芳明「配位組織化/メタセシス反応による亜鉛イミダゾールポルフィリン光捕集アンテナの金基板上への段階的集積」第 83 日本化学会春季年会, 東京, 2003 年 3 月 20 日
66. 山津繁, 森末光彦, 小夫家芳明「イミダゾール置換ポルフィリンの自己組織化膜上でのフラーレンの相補的配位組織化とその光電流特性」第 83 日本化学会春季年会, 東京, 2003 年 3 月 20 日
67. 田中昌・佐竹彰治・小夫家芳明「モノ(1-メチル-5-イミダゾリル)コバルト(III)ポルフィリンの相補的配位による環状組織体の構築」第 83 日本化学会春季年会, 東京, 2003 年 3 月 21 日
68. 池田忠作, 佐竹彰治, 小夫家芳明「閉環メタセシス反応を用いた亜鉛(II)ビス(イミダゾリル)ゲーブルポルフィリン大環状組織体の固定」第 83 日本化学会春季年会, 東京, 2003 年 3 月 21 日
69. 北岸宏亮, 佐竹彰治, 小夫家芳明「ルテニウムビビリジン錯体によって連結された亜鉛ポルフィリン六量体の分子認識特性」第 83 日本化学会春季年会, 東京, 2003 年 3 月 21 日
70. 森末光彦, 山津繁, 小夫家芳明「イミダゾール亜鉛ポルフィリンの段階的配位組織化/メタセシス反応による光捕集アンテナの構築と光電流発生」第 52 回高分子学会年次大会, 名古屋, 2003 年 5 月 29 日
71. 佐竹彰治, 北岸宏亮, 小夫家芳明「Specific Binding of Triamines with Hexaporphyrin Complex and their Electronic Spectra」第 16 回配位化合物の光化学討論会, 草津, 2003 年 8 月 1 日
72. 小川和也, 小夫家芳明, 鎌田賢司, 太田浩二「二光子吸収材料を目指した自己組織化ポルフィリン」第 53 回錯体化学討論会, 山形, 2003 年 9 月 24 日
73. 小夫家芳明, 佐竹彰治, 小川和也「生体機能を担う配位組織化法の理解と活用」第 33 回構造有機化学討論会, 富山, 2003 年 10 月 4 日
74. 小川和也, 大橋淳史, 小夫家芳明, 鎌田賢司, 太田浩二「大きな二光子吸収特性を示すポルフィリン超分子」第 18 回生体機能関連化学シンポジウム, 熊本, 2003 年 10 月 12 日
75. 小川和也, 小夫家芳明, 鎌田賢司, 太田浩二「大きな二光子吸収特性を示すポルフィリンの創成と P D T への応用」第 24 回日本レーザー医学会総会, 岐阜, 2003 年 11 月 14 日
76. 小夫家芳明, 小川和也, 鎌田賢司, 太田浩二「大きな二光子吸収断面積を有するポルフィ

リン組織体の合成」第 84 回有機合成シンポジウム「機能物質創成のための有機合成 新反応、新現象、新手法」, 東京, 2003 年 11 月 18 日

77. 尾関秀謙, 桃澤理, 小川和也, 小夫家芳明, Khan Sazzadur Rahman, 細田 耕, 村上昌孝, 宮坂博, 岡田正「光合成反応中心モデルの構築とスペシャルペア構造の役割」, 2003 年光化学討論会, 松江, 2003 年 11 月 23 日
78. 熊崎茂一, 池田忠作, 小川和也, 吉原経太郎, 小夫家芳明「光合成アンテナ色素リングを正確に模倣した人工アンテナ色素リングにおける電子励起エネルギー移動」, 2003 年光化学討論会, 松江, 2003 年 11 月 24 日
79. 鎌田賢司, 太田浩二, 小川和也, 小夫家芳明「末端にポルフィリン基を有するジアセチレン誘導体の二光子吸収特性」, 2003 年光化学討論会, 松江, 2003 年 11 月 24 日

ポスター発表 (国内 38 件, 国際会議 23 件)

1. K. Ogawa, A. Satake, S. Kugimiya, and Y. Kobuke, "Porphyrin -Wire Self-Assembled through Zinc-Imidazole Coordination Bond ", 11th International Symposium on Supramolecular Chemistry (ISSC XI), 福岡, 2000 年 7 月 30 日-8 月 4 日
2. R. Inaba , A. Satake, S. Kugimiya, and Y. Kobuke, " High Oxygen Affinity of Self-Self-Assembled Imidazolyl-Substituted Picket Fence Iron Porphyrin Dimer ", 11th International Symposium on Supramolecular Chemistry (ISSC XI), 福岡, 2000 年 7 月 30 日-8 月 4 日
3. C. Goto , M. Yamamura, and Y. Kobuke, " Synthesis and Characteristics of Channel Currents by Use of Asymmetrical Transmembrane Ion Channel from Cholic Acid Dimer ", 11th International Symposium on Supramolecular Chemistry (ISSC XI), 福岡, 2000 年 7 月 30 日-8 月 4 日
4. C. Goto , M. Yamamura, N. Yoshino and Y. Kobuke, " Ion Channel Currents of Resorcin[4]arenes Having Trimethylcholyl as Tail Units ", 11th International Symposium on Supramolecular Chemistry (ISSC XI), 福岡, 2000 年 7 月 30 日-8 月 4 日
5. M. Yoshii, M. Yamamura, and Y. Kobuke, " Supramolecular and Bimolecular ion Channels Having Amphiphilic Hydroxycholanyl Units ", 2000 環太平洋国際化学会議 (PACIFICHEM2000), 米国・ハワイ, 2000 年 12 月 14-19 日
6. H. Ozeki, A. Satake, S. Kugimiya, and Y. Kobuke, " Construction of Photosynthetic Reaction Center Model by Use of Supramolecular Organization of Imidazole Substituted Porphyrin ", 2000 環太平洋国際化学会議 (PACIFICHEM2000), 米国・ハワイ, 2000 年 12 月 14-19 日
7. S. Morikawa, A. Satake, S. Kugimiya, and Y. Kobuke, " Synthesis of Cross-Shaped Porphyrin

- Pentamer having four imidazole groups and its Supramolecular Organization ”, 2000 環太平洋国際化学会議 (PACIFICHEM2000), 米国・ハワイ , 2000 年 12 月 14-19 日
8. M. Mitsunaga, S. Kugimiya, and Y. Kobuke, “ Linear decapeptide ion channel composed of alternating L and D amino acids ” , 2000 環太平洋国際化学会議 (PACIFICHEM2000), 米国・ハワイ , 2000 年 12 月 14-19 日
 9. N. Kosugi, A. Satake, Y. Kobuke, and H. Watanabe, “ Metal-assisted crown ethers using bis-salicylic acid derivatives and uranyl acetate ” 2000 環太平洋国際化学会議 (PACIFICHEM2000), 米国・ハワイ , 2000 年 12 月 14-19 日
 10. K. Ogawa, Y. Kobuke, and N. Nagata, “ Coordination Polymer of Porphyrins ” , 2000 環太平洋国際化学会議 (PACIFICHEM2000), 米国・ハワイ , 2000 年 12 月 14-19 日
 11. N. Yoshino, C. Goto, M. Yamamura, and Y. Kobuke, “ Rectified artificial ion channels and control of ion selectivities ” , 2000 環太平洋国際化学会議 (PACIFICHEM2000), 米国・ハワイ , 2000 年 12 月 14-19 日
 12. K. Ogawa and Y. Kobuke, “ Imidazolyl porphyrin as a building block of supramolecular materials ” , 2000 環太平洋国際化学会議 (PACIFICHEM2000), 米国・ハワイ , 2000 年 12 月 14-19 日
 13. C. Ikeda , K. Maruo, E. Fujiwara, A. Satake, S. Kugimiya, Y. Kobuke, “ Construction of Long Rod-like Assemblies by Bis(Imidazolyl)Porphyrin Cobalt(III) Complex ” , ICPP2 , 京都 , 2002 年 7 月 4 日
 14. R. Hattori and Y. Kobuke, “ Macroring Interlocking Gable Porphyrins as a Model of LH2-B850 ” , ICPP2 , 京都 , 2002 年 7 月 2 日
 15. Y. Inaba , A. Nomoto, and Y. Kobuke, “ Reversible Oxygen Binding of Imidazolyl-Substituted “ Picket Fence ” Fe(II) and Co(II) Porphyrin Dimer ” , ICPP2 , 京都 , 2002 年 7 月 2 日
 16. A. Satake, H. Tomohiro, H. Kitagishi, and Y. Kobuke, “ Synthesis of Bispyridylene-Bridged Bisporphyrin by Nickel-Mediated Coupling Reaction ” , ICPP2 , 京都 , 2002 年 7 月 2 日
 17. K. Ogawa , T. Zhang , K. Yoshihara, and Y. Kobuke, “ Nonlinear Optical Properties of Self-Assembled Porphyrin ” ICPP2 , 京都 , 2002 年 7 月 2 日
 18. Y. Kobuke and A. Nomoto, “ Photocurrent Generation by Electrodes Modified by Special Pair-Acceptor Combinations ” , ICPP2 (京都 , 2002 年 7 月 2 日
 19. K. Ogawa, A. Ohashi, Y. Kobuke, K. Kamada and K. Ohta, “ Two-Photon Absorption Property of Self-Assembled Porphyrin Array ” , The 8th IUMRS International Conference on Advanced Materials (IUMRS-ICAM 2003), 2003 年 10 月 10 日
 20. Y. Kobuke , A. Satake, and K. Ogawa, “ Porphyrin Supramolecules as Materials for

Photosynthesis and Third Order Nonlinear Optics ” , The 8th IUMRS International Conference on Advanced Materials (IUMRS-ICAM 2003), 2003 年 10 月 10 日

21. M. Morisue, S. Yamatsu, and Y. Kobuke, “ Photocurrent Generation by Light-Harvesting Antenna System Consisting of Organized Multiporphyrin Arrays ” , The 8th IUMRS International Conference on Advanced Materials (IUMRS-ICAM 2003), 2003 年 10 月 10 日
22. N. Nagata, S. Kugimiya, E. Fujiwara, and Y. Kobuke, “ Molecular Wire by Supramolecular Array of Hexacoordinating Imidazolyl Porphyrin Ga Complex ” , The 8th IUMRS International Conference on Advanced Materials (IUMRS-ICAM 2003), 2003 年 10 月 10 日
23. O. Shoji and Y. Kobuke, “ Self-Assembled Ring of Porphyrin Trimers as Photosynthetic Antenna and Reaction Center Mimics ” , The 8th IUMRS International Conference on Advanced Materials (IUMRS-ICAM 2003), 2003 年 10 月 12 日

プレス発表

小夫家芳明 奈良先端科学技術大学院大学プレスリリース 2003 年 3 月

(3) 特許出願 (国内 11 件 , 海外 5 件)

国内 (11 件)

1. 小夫家芳明, 稲葉優介, 釘宮愼一「イミダゾリルポルフィリン金属錯体を単量体とするポルフィリン二量体」, 出願番号: 特願平 11-255978, 公開日: 2001 年 03 月 27 日
2. 小夫家芳明, 小川和也, 釘宮愼一「イミダゾリルポルフィリン金属錯体を構成単位とするポリ (ポルフィリン)」, 特許番号 3303053 特許日 平成 14 年 5 月 10 日
3. 小夫家芳明, 小川和也「新規なメルカプト置換イミダゾリルポルフィリン金属錯体単量体及びこれを繰り返し単位として有する重合体並びにこれらの製造方法」, 公開番号 2001-253883 公開日 平成 13 年 9 月 18 日
4. 小夫家芳明, 小川和也「イミダゾリルポルフィリン金属錯体を構成単位とするポルフィリン連鎖体およびその製造方法」, 出願番号: 特願 2002-025983 出願日: 平成 14 年 2 月 1 日
5. 小夫家芳明, 佐竹彰治「共有結合によって固定化された配位性ヘテロ芳香族置換ポルフィリン金属錯体を構成単位とするポルフィリン多量体とこれらの製造方法」, 出願番号: 特願 2002-281616, 出願日: 平成 14 年 9 月 26 日
6. 小夫家芳明, 小川和也「大きな二光子吸収特性を示すビスアセチレン結合により連結されたビス(イミダゾリルポルフィリン金属錯体)を構成単位とするポルフィリン連鎖体の製造方法」, 出願番号: 特願平 14-33526, 出願日: 平成 14 年 11 月 19 日
7. 小夫家芳明, 佐竹彰治「イミダゾリル基を有するポルフィリン金属錯体を使用するア

ダマンタンの位置選択的酸化触媒及びこれを用いるアダマンタンの位置選択的酸化方法」出願番号：特願 2003-054720，出願日：平成 15 年 2 月 28 日

8. 小夫家芳明，佐竹彰治「共有結合により固定化されたポルフィリン多量体を基板上に積層させた光機能分子素子及びその製造方法」出願番号：特願 2003-054719，出願日：平成 15 年 2 月 28 日
9. 小夫家芳明，佐竹彰治「共有結合によって固定化された配位性ヘテロ芳香環置換ポルフィリン金属錯体を構成単位とするポルフィリン多量体とこれらの製造方法」出願番号：特願 2003-336100，出願日：平成 15 年 9 月 26 日
10. 小夫家芳明，佐竹彰治「カーボンナノチューブ複合体」出願番号：特願 2003-400691，出願日：平成 15 年 11 月 28 日
11. 小夫家芳明，佐竹彰治，小川和也「 π 系が直接結合したポルフィリン - フタロシアニン二量体及び四量体並びにそれらの製造方法」，出願番号：特願 2003-402169，出願日：平成 15 年 12 月 1 日

海外（5 件）

1. Y. Kobuke, K. Ogawa, and S. Kugimiya, "poly(porphyrin) arrays having meso-dimeric imidazolyl porphyrin metal complexes as monomer units", 米国出願日 2001.1.24 出願番号 09/767,900; 特許登録日 2002.8.6, 特許番号 6,429,310Y.
2. Y. Kobuke and K. Ogawa, "Novel mercapto-substituted imidazolylporphyrin metal complex monomer, polymer having the same as a repeating unit and method of preparing the same", 米国出願日 2001.3.12, 出願番号 09/802,923; 特許登録日 2003.8.5, 特許番号 6,602,998Y.
3. Y. Kobuke and K. Ogawa, "Porphyrin array having imidazolyl porphyrin metal complex as structural unit thereof and method of producing the same", 米国出願日 2002.8.30, 出願番号 10/231,074
4. Y. Kobuke and A. Satake, "covalently fixed porphyrin polymer having porphyrin metal complex substituted with coordinating hetero aromatic ring as constituting unit thereof, and method of producing the same", 米国出願日 2003.4.22, 出願番号 10/419,767
5. Y. Kobuke and K. Ogawa, "porphyrin array exhibiting large two photon absorption property and including, as structural unit, bis(imidazolylporphyrin metal complex) linked with acetylenic bond and the derivative thereof, and method of producing the same", 米国出願日 2003.11.19, 出願番号 未着

(4) 新聞報道等

新聞，雑誌報道（16件）

1. 2001年11月22日 京都新聞「ふくらむ夢技術 人工的に光合成」「学研都市」
2. 2002年3月4日 産経新聞「人工的に光合成を再現 超効率的な動力源開発に期待」
3. 2002年5月28日朝日新聞「超分子科学」
4. 2002年6月4日 朝日新聞「光のエネルギー」
5. 2002年6月11日 朝日新聞「分子をつなぐ，光の伝達材として期待」
6. 2002年7月2日 日本経済新聞社「人工光合成、細菌システムに着目」
7. 2002年8月30日 奈良テレビ「News ライン特集コーナー」
8. 2003年1月19日 日経産業新聞「次世代製品 生物に学べ」
9. 2003年3月3日 Web 掲載，*Chemical & Engineering News*, **81**, p12, 「LIGHT-HARVESTING ANTENNA MODEL」
10. 2003年3月6日 奈良新聞「人工光合成へ一歩 光集め伝えるアンテナ構築に成功」
11. 2003年3月6日 京都新聞「光のアンテナ”合成に成功」
12. 2003年3月6日 奈良日日新聞「光合成反応アンテナモデル タンパク質を使わずに合成」
13. 2003年3月6日 日経産業新聞「受光アンテナを作製 光合成、細菌を手本に再現」
14. 2003年3月7日 朝日新聞「輪の分子」で人工光合成へ
15. 2003年4月号 p. 376. O plus E 「天然光合成を模した光補集分子を合成」
16. 2003年5月31日 朝日新聞「電子のバケツリレー 新しい電池にも応用」

【樋口グループ】

(1)論文発表（原著論文32件：国内21件，海外11件）

1. T. Kinoshita, T. Doi, A. Kato, H. Hosokawa, Y. Tsujita, and H. Yoshimizu, The Guest-induced Oscillation of a Monolayer Composed of Polypeptide Containing α -Cyclodextrin at the terminal, *Chaos*, **9**, 276-282 (1999).
2. 杉山圭, 櫻井敏彦, 山本高司, 木下隆利, 辻田義治, 吉水広明, ペプチド系ミセルの構造と可溶化挙動, *高分子論文集*, **56**, 456-453 (1999).
3. M. Higuchi, pH-Induced Structural Changes of a Polymer Micelle Composed of Amphiphilic Polyallylamine Containing Hydrophilic Poly(L-glutamic acid) in the side Chain, *Polym. J.*, **31**, 279-284 (1999).
4. M. Higuchi, K. Taguchi, and T. Kinoshita, Specific Binding of L-Alanine onto a Monolayer Composed of Polyallylamine Containing Poly(L-alanine) Graft Chains, *Chem. Lett.*,

- 1117-1118 (1999).
5. T. Doi, T. Kinoshita, Y. Tsujita, and H. Yoshimizu, Molecular Orientation of Amphiphilic Block Copolymer of Poly(peptide-co-ethylene glycol) at Air-Water Interface, *Sen'i Gakkaishi*, **56**, 221-226 (2000).
 6. H. Yokoi, T. Kinoshita, Y. Tsujita, and H. Yoshimizu, Nano-Phase Separation in the Monolayer Composed of α -Helical Copolypeptide at Air/Water Interface, *Chem. Lett.*, 1210-1211 (2000).
 7. T. Doi, T. Kinoshita, H. Kamiya, Y. Tsujita, and H. Yoshimizu, A Spontaneous Aggregate Formed by Polypeptide-Based Amphiphile in Water, *Chem. Lett.*, 262-263 (2000).
 8. M. Higuchi, K. Taguchi, J. P. Wright, and T. Kinoshita, Substrate-induced Formation of a Recognition Structure in a Polypeptides-Lipid Membrane System, *Trans. MRS-J*, **25**, 409-412 (2000).
 9. M. Higuchi, K. Taguchi, J. P. Wright, and T. Kinoshita, Substrate-induced Formation of a Recognition Structure in a Polypeptides-Lipid Monolayer System, *J. Polym. Sci., A: Polym. Chem.*, **38**, 2186-2191 (2000).
 10. 樋口真弘, 光応答性合成ポリペプチドチャンネルの構造と機能制御, 膜, **25**, 226-232 (2000).
 11. 樋口真弘, グラフト型両親媒性ポリペプチド単分子膜の構造及び基質認識制御, 膜, **25**, 285-286 (2000).
 12. M. Higuchi, J. P. Wright, K. Taguchi, and T. Kinoshita, Structure and Molecular Recognition Properties of Poly(allylamine) Monolayer Containing Poly(L-alanine) Graft Chains, *Langmuir*, **16**, 7061-7065 (2000).
 13. T. Kinoshita and Y. Mouri, The High Orientation of Polypeptide in the Monolayer and the Self-Oscillation, *Oleoscience*, **1**, 943-948 (2001).
 14. 近藤雅敦, 杉山 圭, 櫻井敏彦, 木下隆利, 辻田義治, 吉水広明, 配位子を内包するペプチドミセルの調製, 高分子論文集, **58**, 202-208 (2001).
 15. T. Kinoshita, S. Hayashi, and Y. Yokogawa, Preparation of a structural color forming system by polypeptide-based LB films, *Photochem. Photobiol., A: Chemistry*, **145**, 101-106 (2001).
 16. T. Doi, T. Kinoshita, H. Kamiya, S. Washizu, Y. Tsujita, and H. Yoshimizu, Aggregation of Polypeptide-Based Amphiphiles in Water, *Polym. J.*, **33**, 160-164 (2001).
 17. T. Doi, T. Kinoshita, Y. Tsujita, and H. Yoshimizu, Control of Molecular Orientation of α -Helix in the Monolayer at Air-Water Interface, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **74**, 1-5 (2001).
 18. 樋口真弘, Wright, J. P., 田口和宏, 木下隆利, グラフト型両親媒性ポリペプチドによるミセル形成とアミノ酸認識, 高分子論文集, **58**, 267-272 (2001).

19. K. Taguchi, T. Murakami, M. Higuchi, M. Goto, K. Hiratani, A. Okada, S. Akabori, Y. Miyake, and M. Miyata, Insoluble Lithium Complex of Polyether Carboxylic Acids Consisting of Naphthalene Repeating Unit and Its Stable Monolayer on Aqueous Surfaces, *Chem. Lett.*, 1160 (2001).
20. S. Hayashi, Y. Yokogawa, and T. Kinoshita, LB Deposition of a Stearic Acid Multilayer without Heavy Metals, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **75**, 867-870 (2002).
21. H. Yokoi, S. Mizutani, and T. Kinoshita, Molecular Shape of Polypeptides and Nanometer-scale Pattern Formation in their Monolayers, *Trans. MRS-J.*, **27**, 551-554 (2002).
22. T. Miyagi, T. Kinoshita, S. Hayashi, Y. Yokogawa, and S. Washizu, Structural Color with Polypeptide LB Film, *Trans. MRS-J.*, **27**, 555-558 (2002).
23. I. Aoki, N. Nishioka, K. Takagi, Y. Yuki, and T. Kinoshita, The Adsorption of Guest Molecule onto Self-assembled Monolayers of α -Helical Polypeptide, *Trans. MRS-J.*, **27**, 559-563 (2002).
24. M. Higuchi, T. Koga, K. Taguchi, and T. Kinoshita, Substrate-Induced Conformation of an Artificial Receptor with Two Receptor Sites, *Langmuir*, **18**, 813-818 (2002).
25. T. Koga, K. Taguchi, T. Kinoshita, and M. Higuchi, pH-Regulated Formation of Amyloid-like β -Sheet Assemblies from Polyglutamate Grafted Polyallylamine, *Chem. Commun.* 242-243 (2002).
26. M. Higuchi, T. Koga, K. Taguchi, and T. Kinoshita, Preparation of Vertically and Unidirectionally Orientated Polypeptide Assemblies on Self-Assembled Monolayer by Stepwise Polymerization, *Chem. Commun.* 1126-1127 (2002).
27. M. Higuchi, T. Koga, K. Taguchi, and T. Kinoshita, Preparation of Vertically and Unidirectionally Oriented α -helical Sequential Polypeptide Assemblies on Self-Assembled Monolayers, *Trans. MRS-J.*, **27**, 489-492 (2002).
28. T. Koga, K. Taguchi, M. Higuchi, and T. Kinoshita, Spontaneous Formation of Fibrillar β -sheet Assemblies from Peptide-Grafted Polyamine; Effect of Complexation with Poly(Ethylene glycol) Derivatives, *Trans. MRS-J.*, **27**, 493-496 (2002).
29. T. Koga, K. Taguchi, M. Kogiso, Y. Kobuke, T. Kinoshita, and M. Higuchi, Amyloid Formation of Native Folded Protein Induced by Peptide-based Graft Copolymer, *FEBS Lett.*, **531**, 137-140 (2002).
30. H. Yokoi, S. Hayashi, and T. Kinoshita, Polypeptide Membranes at an Interface, *Prog. Polym. Sci.*, 341-357 (2003).
31. T. Koga, K. Taguchi, Y. Kobuke, T. Kinoshita, and M. Higuchi, Structural Regulation of Peptide-conjugated Graft Copolymer: A Simple Model for Amyloid Formation, *Chem. Eur. J.*

9, 1146-1156 (2003).

(著書・総説 6 件 , 国内 4 件 , 海外 2 件)

1. 木下隆利 , ポリペプチド膜の構造および機能制御, 繊維学会誌, 55, 315-319 (1999).
2. T. Kinoshita, Peptide-Based Molecular Membrane Systems at Interfaces, *Recent Res. Devel. Pure & Appl. Chem.*, 3, 225-243 (1999).
3. 木下隆利, 生体界面に学ぶ, 文部科学教育通信, 9, 20-21 (2001).
4. 横井秀典、木下隆利, 両親媒性ポリペプチドからなる分子集合体の構築, 機能材料, 21, 38-44 (2001).
5. 木下隆利, 膜の微細構造制御と評価, 高分子, 50, 648-651 (2001).
6. T. Kinoshita, S. Hayashi, Y. Yokogawa, and S. Washizu, Structural Color Forming System Composed of Polypeptide-based LB Films, *Nanotechnology and Nano-Interface Controlled Electronic Devices*, Elsevier Science Ltd , 233-252 (2003).

(2)口頭発表

招待 , 口頭講演 (国内 2 1 件、海外 0 件)

・招待講演

1. 樋口真弘 , 「アミノ酸分子システムの構造と機能」, 第 15 回膜-その基礎科学と技術-に関するシンポジウム , 幕張 , 1999 年 5 月 12 日
2. 樋口真弘 , 「グラフト型両親媒性ポリペプチド単分子膜の構造及び基質認識制御」, 日本膜学会第 22 年会ミニシンポジウム , 渋谷 , 2000 年 5 月 11 日
3. 樋口真弘 , 「光応答性合成ポリペプチドチャネルの構造と機能制御」, 日本膜学会第 22 年会 , 渋谷 , 2000 年 5 月 12 日
4. 樋口真弘 , 「定配列したペプチドの超薄膜」, 分子研研究会「物質科学と生命科学の境界をめざして」, 岡崎 , 2001 年 3 月 4 日
5. 樋口真弘 , 「合成ペプチドイオンチャネルの構造と機能」, イオン交換セミナー「ナノテクノロジーとイオン交換材料」, 東京 , 2001 年 7 月 17 日
6. 木下隆利 , 「高分子薄膜における構造制御」, 第 52 回高分子学会年次大会 , 名古屋国際会議場 , 2003 年 5 月 30 日
7. 木下隆利 , 「高分子膜における微細構造制御」, 高分子同友会講演会 , 東京 , 2003 年 6 月 23 日
8. 木下隆利 , 「高分子薄膜を基とする化学物質可視化センシングチップ」, 平成 15 年度繊維学会秋季研究発表会 , 仙台 , 2003 年 9 月 30 日

・その他の口頭発表

9. M. Higuchi and T. Kinoshita, "Structure and Functional Control of a Synthetic Photo-responsive Ion Channel" The 3rd NIMC International Symposium on Photoreaction Control and Photofunctional Materials, Tsukuba, 2000 年 3 月 17 日
10. M. Higuchi, K. Taguchi, T. Koga, and T. Kinoshita, "Ligand-Printed Ion Pore Composed of Polypeptide Assembly in a Lipid Bilayer Membrane", The 8th IUMRS International Conference on Advanced Materials, Yokohama, 2003 年 10 月 10 日
11. 樋口真弘, 田口和宏, 木下隆利, 「末端に種々の官能基を有するポリアミノ酸集合体よりなる受容体の構築」, 第 48 回高分子討論会, 1999 年 10 月 7 日.
12. 樋口真弘, 田口和宏, J. P. Wright, 木下隆利, 「ポリアミノ酸集合体による多様性を有する受容体の構築」, 第 49 回高分子討論会, 仙台, 2000 年 9 月 27 日
13. 樋口真弘, 田口和宏, 木下隆利, 「側鎖にポリ(L-アラニン)グラフト鎖を有するポリアリルアミン単分子膜の構造とそのアミノ酸認識能」, 平成 13 年度繊維学会年次大会, 浜松, 2001 年 6 月 6 日
14. 樋口真弘, 古賀智之, 田口和宏, 木下隆利, 「グラフト型両親媒性ペプチド単分子膜の構造及びアミノ酸の光学認識」, 第 50 回高分子討論会, 東京, 2001 年 9 月 12 日
15. 樋口真弘, 古賀智之, 田口和宏, 木下隆利, 「基質により誘起されるペプチド集合体構造を用いた多様性を有する受容体の構築」, 第 50 回高分子討論会, 東京, 2001 年 9 月 13 日
16. 樋口真弘, 古賀智之, 田口和宏, 木下隆利, 「膜面に対し垂直配向した定配序ペプチド超薄膜調製」, 膜シンポジウム 2001, 京都, 2001 年 11 月 29 日
17. 古賀智之, 田口和宏, 木下隆利, 樋口真弘, 「グラフト型両親媒性ポリグルタメートによる β - シート集合体の形成と界面組織化」, 膜シンポジウム 2001, 京都, 2001 年 11 月 29 日
18. M. Higuchi, T. Koga, K. Taguchi, and T. Kinoshita, "Preparation of Vertically orientated Sequential Peptide Assembly on Self Assembled Monolayer ", 第 13 回日本 MRS 学術シンポジウム, 神奈川, 2001 年 12 月 20 日
19. T. Koga, K. Taguchi, M. Higuchi, and T. Kinoshita, "Spontaneous Formation of Fibrillar β -sheet Assemblies from Polypeptide Grafted Polyamine", 第 13 回日本 MRS 学術シンポジウム, 神奈川, 2001 年 12 月 20 日
20. 古賀智之, 田口和宏, 木下隆利, 樋口真弘, 「側鎖にペプチド鎖を有するポリアミンによるアミロイド様 β -シート会合体の形成」, 日本化学会第 81 春季年会, 東京, 2002 年 3 月 27 日
21. 田口和宏, 樋口真弘, 古賀智之, 「イミダゾールをもつ複素環化合物単分子膜へのバ

ルビツール酸と金属イオンの結合」，日本化学会第 81 春季年会，東京，2002 年 3 月 28 日

ポスター発表（国内 48 件，海外 5 件）

1. M. Higuchi, K. Taguchi, and T. Kinoshita, "Specific Binding of L-Alanine onto a Monolayer Composed of Polyallylamine Containing Poly(L-alanine) Graft Chains" 218th ACS National Meeting, New Orleans , 1999年8月23日
2. M. Higuchi, K. Taguchi, J. P. Wright, and T. Kinoshita "Molecular Recognition by a Polypeptide Assembly in the Lipid Membrane" M. Higuchi, K. Taguchi, J. P. Wright, and T. Kinoshita, Gordon Research Conference on Organic Structure and Properties, New London , 2000年6月19日
3. T. Koga, K. Taguchi, M. Higuchi, and T. Kinoshita, "Novel Peptide Nanofilm Composed of Fibrillar β -Sheet Assembly" The International Congress on Membrane and Membrane Processes, France, Toulouse , 2002年7月8日
4. M. Higuchi, T. Koga, K. Taguchi, and T. Kinoshita, "Substrates-Induced Formation of Artificial Receptor with Diversed Recognition Ability Composed of Polypeptide assembly in a Lipid Monolayer" The International Congress on Membrane and Membrane Processes, France, Toulouse , 2002年7月11日
5. A. Takasu, T. Bandou, Y. Morimoto, S. Oyaizu, T. Hirabayashi and T. Kinoshita, "Asymmetric Epoxidation of Olefins having Neighboring Sugar Template and Alternating Copolymerization with Succinic Anhydride", 226th ACS meeting, New York , 2003年9月10日
6. 青木一生，西岡直美，高木幸治，木下隆利，結城康夫，“ポリペプチド単分子膜の構造異方性とゲスト分子吸着”，第51回高分子年次大会，横浜，2002年5月30日
7. 横井秀典，水谷慎一，木下隆利，“空気/水界面におけるコポリペプチド単分子膜のナノスケール相分離構造”，第51回高分子年次大会，横浜，2002年5月30日
8. 古田真士，木下隆利，比嘉充，“油/水界面単分子膜の構造と機能の光制御”，第51回高分子年次大会，横浜，2002年5月30日
9. 古田真士，木下隆利，“蛍光法によるポリペプチド単分子膜の分子配向評価”，第51回高分子年次大会，横浜，2002年5月30日
10. 青木一生，木下隆利，小夫家芳明，“界面単分子膜の振動と分子認識”，第51回高分子年次大会，横浜，2002年5月30日

11. 青木一生，木下隆利，小夫家芳明，“分子認識能を有する単分子膜の界面圧振動現象”，第51回高分子討論会，北九州，2002年10月4日
12. 川又哲也，木下隆利，“油/水界面に形成したポリペプチド単分子膜機能の光制御”，第52回高分子学会年次大会，名古屋，2003年5月29日
13. 加藤明義、木下隆利、横井秀典、“ポリペプチド混合単分子膜系のナノ相分離構造”，第52回高分子学会年次大会，名古屋，2003年5月29日
14. 青木一生，木下隆利，小夫家芳明，“油/水界面に形成した単分子膜の分子認識と界面圧振動”，第52回高分子学会年次大会，名古屋，2003年5月29日

プレス発表

なし

(3)特許出願（国内 2 件、海外 0 件）

国内

1. 樋口真弘，田口和宏，木下隆利，“認識多様性を有するセンサーチップ”，特願平 11-231401 号，科学技術振興事業団，工業技術院長，平成 11 年 8 月 18 日
2. 樋口真弘，古賀智之，田口和宏，木下隆利，“基体表面に一方向に配向した α - ヘリックス構造を有する定配序ペプチド集合体薄膜”，特願 2001-308428，科学技術振興事業団，産業技術総合研究所理事長，平成 13 年 10 月 4 日

(4)新聞報道等

新聞報道

1. 木下隆利，「LSI 配線 - ポリペプチド使い形成」，日経産業新聞，平成 15 年 1 月 27 日

受賞

1. 樋口真弘，平成 12 年度日本膜学会研究奨励賞「光応答性合成ペプチドチャンネル構造と機能制御」，平成 12 年 5 月 12 日
2. 土井智清，木下隆利，日本化学会 BCSJ 賞，平成 13 年 10 月
3. 古賀智之，平成 14 年度日本 MRS 研究奨励賞「Controlling Nanostructure of Amyloidogenic Peptide Assembly」，平成 14 年 12 月 20 日

その他

1. 日経先端技術 「産総研と大学グループ、ナノ分子集合体で新センシングシステム、簡便・迅速にセンシング構造体を構築、多種類の物質を捕捉可能」，平成 15 年 1 月 27 日

7. 結び

代表者は平成10年度のCRESTプロジェクト(研究領域「分子複合系の構築と機能」)に採択され、研究課題「生体のエネルギー変換・信号伝達機能の全構築」を5年間推進してきた。この間、代表者が開発した自己組織化手法を使って様々な研究成果を生み出すことができた。ナノスケールで分子の構造と機能が自在に制御できるこの自己組織化手法は多くの成果を生み、知的財産を形成し、成果から更なる研究課題へと発展させてきた。エネルギー変換系については当初の目標である光捕集アンテナ系と電荷分離系の全構築に成功し、分子エレクトロニクスへ展開できたので、ほぼ目標は達成したと言える。細菌型光合成のクロロフィルの役割を解明し、構造機能モデルを構築できた意義は大きい。

新たに誕生した研究課題である大きな二光子吸収特性を持つ自己組織化ポルフィリン系の開発は、構築原理の一端を得ることまで到達した。今後はこの二光子吸収・一重項酸素発生能を最適化し、医療材料への基礎・応用研究に展開させる計画である。

プロジェクトについては、高額な機器の使用、経費の弾力的な運用、潤沢な人件費とどれをとってもありがたく、多くのポスドクや学生をプロジェクトに参加させ、育成することができた。また終了後も引き続き、機器の使用が認められており、今後の研究の推進に役立てることができる。

CRESTプロジェクトのような大型プロジェクトに採択して頂いて初めて、このような研究成果に至ったと心から感謝している。

