

令和 6 年 6 月 24 日現在

機関番号：22701

研究種目：若手研究

研究期間：2021～2023

課題番号：21K14647

研究課題名(和文)外部刺激を用いたキラル反応化学の開拓

研究課題名(英文)Development of external stimuli responsive chiral reaction chemistry

研究代表者

服部 伸吾(Hattori, Shingo)

横浜市立大学・理学部・助教

研究者番号：90846726

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、 $[Pt(L)(solv)]^+$ に着目し、その会合構造形成・制御、キラル会合構造形成・制御を目指した。 $[Pt(L)(solv)]^+$ は、p-p型の会合体、Pt-Pt型の会合体を形成できることを明らかとした。また、水溶液中において大きな会合体が形成されること、キラル酒石酸添加によりキラル会合体を形成可能であることが明らかとした。また、 $[Pt(L)(solv)]^+$ は、タンパク質とキラル複合体を形成し、外部刺激(光照射)により光反応生成物(一重項酸素)を生成することを明らかとした。その他、外部刺激に応答・反応して色変化・構造変化を起こす金属錯体を新たに見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究成果は、マクロな外部刺激とナノスケールの分子構造に結びつけている点から、新しい科学分野となりえる。外部刺激によって分光学的性質が変化する金属錯体結晶は、外部環境や揮発性有機化合物を可視化できる化学センサーといったデバイスへと発展することが期待できる。

研究成果の概要(英文)：In this study, we focused on  $[Pt(L)(solv)]^+$  (HL = 1,3-(2-dipyridyl)benzene) and aimed to form and control its aggregate structure and chiral aggregate structure. We clarified that  $[Pt(L)(solv)]^+$  can form p-p type aggregates (thermodynamic products) and Pt-Pt type aggregates (kinetic products). We also clarified that large aggregates with Metal-Metal-to-Charge-Transfer (MMLCT) transitions are formed in aqueous solution, and that chiral aggregates can be formed by adding chiral tartaric acid. We also clarified that  $[Pt(L)(solv)]^+$  forms chiral complexes with protein (HSA) and generates photoproducts (singlet oxygen) in response to external stimuli (light irradiation). We also discovered new metal complexes that undergo color and structural changes in response to external stimuli.

研究分野：光化学・錯体化学

キーワード：キラリティ 白金(II)錯体 外部刺激 準安定状態 発光 超分子キラリティ

## 1. 研究開始当初の背景

キラリティ制御(キラル誘起)は、生命のホモキラリティ起源(生物はL-アミノ酸より構成)の解明、不斉合成法開発の両観点から興味深い。キラル触媒投与による化学的なキラリティ制御は、これまで数多く研究例がある一方、外部刺激による物理的なキラリティ制御は、報告数が少ない。申請者は、機械的な回転等の外部刺激による超分子キラリティ制御に初めて成功してきた(*Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 18454., *J. Phys. Chem. B* **2021**, 125, 2690.)。これら外部刺激による超分子キラリティ制御は、キラル触媒を使用せずにキラリティ制御が可能であるため、生命のホモキラリティ起源の解明に重要であり、新規不斉合成法としての可能性も秘めている。しかし現状では、どの分子で適用可能かについては未だ不明な点が多い。

## 2. 研究の目的

本研究では、どの分子で外部刺激により超分子キラリティ制御可能かを明らかとするとともに、外部刺激を用いたキラル反応へ展開することを目的とする。

## 3. 研究の方法

実験の詳細は、発表論文を参照されたい。

## 4. 研究成果

### (1) 外部刺激に応答するキラル白金錯体の調査

外部刺激によって超分子キラリティを制御するためには、(1)平面性があり集積可能であること、(2)π-π/金属間相互作用等の弱い相互作用によるネットワークが可能であること、この二点がこれまでの申請者の研究結果より推測できる。N<sup>4</sup>C<sup>4</sup>N型白金(II)錯体は、(1)平面性が高く、積層化が可能であること、(2)π-π/白金原子間相互作用が可能であること、(3)任意の位置に置換基を導入可能であることから、外部刺激による超分子キラリティ制御に適していると考えられる。本研究では、[Pt(L)(solv)]<sup>+</sup>(HL = 1,3-(2-dipyridyl)benzene)に着目し、その会合構造形成・制御、キラル会合構造形成・制御を目指した。[Pt(L)(solv)]<sup>+</sup>は、黄色結晶と赤色結晶の結晶多形であることを新たに発見し、単結晶 X 線構造解析により、黄色結晶はπ-π型の会合体(熱力学的生成物)、赤色結晶は Pt-Pt 型の会合体(速度論的生成物)であることを明らかとした。すなわち、[Pt(L)(solv)]<sup>+</sup>は条件により会合構造を制御できることが明らかとなった[1]。

[Pt(L)(solv)]<sup>+</sup>は固体状態で双安定構造を有することが明らかとなった。キラル会合構造を自在に制御し、キラル反応へと展開するためには、溶液中において会合構造を形成させる必要である。そこで、水溶液中において[Pt(L)(solv)]<sup>+</sup>の会合構造の構築が可能かどうかを調査するために、水溶液中における分光学的性質を調査した。驚くべきことに、水溶液中において Metal-Metal-to-Charge-Transfer (MMLCT)遷移に由来するブロード吸収帯が観測され、水溶液中で大きな会合体が形成されることが明らかとなった。[Pt(L)(solv)]<sup>+</sup>の類縁体である[Pt(L<sup>1</sup>)Cl]<sup>2-</sup>(HL<sup>1</sup> = 1,3-di(5-carboxy-2-pyridyl)benzene)では、塩基性水溶液に CO<sub>2</sub> ガスをバブリングすると水溶液の色が黄色から青緑色へと変化することが明らかとなった。この色変化は Ar, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> ガスバブリングでは起こらず、CO<sub>2</sub> ガ

スとの選択的反応であることが明らかとなった。赤色結晶と青緑色結晶を作製し、赤色結晶は X 線単結晶構造解析により、 $\text{CO}_3^{2-}$ が白金に架橋配位子した二量体構造をとることが明らかとなった。青緑色結晶は X 線単結晶構造解析が困難であったが、元素分析により、 $\text{Na}_3[\text{Pt}(\text{L}^2)(\text{CO}_3)] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{HL}^2 = 1,3\text{-di}(5\text{-carboxylate-2-pyridyl})\text{benzene}$ )であることが示唆された。 $[\text{Pt}(\text{L}^2)(\text{CO}_3)]^{3-}$ の吸収スペクトルの時間変化を速度論解析と特異値分解を行うことにより、青緑色会合体が少なくとも 3 2 量体であることが示唆された[2]。

水溶液中でキラル会合が形成可能かどうかを検討するために、 $[\text{Pt}(\text{L})(\text{solV})]^+$ を溶解させた水溶液にキラル酒石酸を添加して、そのキラル分光学的性質を調査した。キラル酒石酸を添加すると、会合体に由来する MMLCT 吸収帯に CD シグナルが誘起され、その符号は酒石酸のキラリティに依存して反転した。これより、 $[\text{Pt}(\text{L})(\text{solV})]^+$ は水溶液中においてキラル添加物下キラル会合体を形成可能であることが明らかとなった。また、 $[\text{Pt}(\text{L})(\text{solV})]^+$ は、タンパク質 (HSA) とキラル複合体を形成し、外部刺激 (光照射) により光反応生成物 (一重項酸素) を生成することを明らかとした[3]。

[1] *Inorg. Chem.* **2023**, *62*, 9491.

[2] *ChemSusChem* **2024**, *17*, e202301174.

[3] *Under revision*

## ( 2 ) 溶媒蒸気に感応して色変化する金属錯体の開発

ベイポクロミズムは、外部環境や揮発性有機化合物を可視化できる化学センサーとして注目されている。申請者は、ルテニウム錯体  $\text{M}[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{CN})_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{bpy} = 2,2'\text{-bipyridine}$ ,  $\text{M}^{2+} = \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$ ) の Metal-to-Ligand Charge Transfer (MLCT) 遷移が水蒸気の脱着により長波長シフトすることで結晶の色が黄色から橙色へと変化することを新たに見出した[4]。また、 $[\text{Ir}(\text{tpy})_2]\text{I}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  の X<sup>-</sup>-to-Ligand Charge Transfer (XLCT) 遷移に由来するベイポクロミズムの観測に初めて成功し、溶媒蒸気分子と X<sup>-</sup>との相互作用が XLCT 遷移に影響を与え、結晶の色変化を引き起こすことを見出した[5]。その他、クロロホルム蒸気が結晶内の細孔に入り込むことで N<sup>^C^N</sup> 型白金(II)錯体  $[\text{Pt}(\text{L})(\text{CN})]$  ( $\text{HL} = 4,6\text{-difluoro-1,3-di}(2\text{-}(4\text{-methyl})\text{pyridyl})\text{benzene}$ ) の会合構造が変化し、結晶の色変化が引き起こされることを新たに見出した[6]。

[4] *Dalton Trans.* **2022**, *51*, 1474.

[5] *Dalton Trans.* **2022**, *51*, 7068.

[6] *Dalton Trans.* **2022**, *51*, 15830.

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Shingo Hattori, Shusei Kawajiri, Akiko Sekine, Keisuke Sumi, Hitomi Narumiya, Kyouhei Sato, Kazuteru Shinozaki	4. 巻 62
2. 論文標題 Kinetic Formation of Pt-Pt Dimers of Cationic and Neutral Platinum(II) Complexes under Rapid Freeze Conditions in Solution	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 9491 ~ 9500
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.3c00820	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Hiroyuki Mita, Shingo Hattori, Toshiyuki Sasaki, Satoshi Takamizawa, Kazuteru Shinozaki	4. 巻 17
2. 論文標題 Assembling of a Water Soluble N <sup>4</sup> C <sup>4</sup> N Coordinated Pt(II) Complex Aggregate Assisted by Carbon Dioxide in Basic Aqueous Solution	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 ChemSusChem	6. 最初と最後の頁 e202301174
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/cssc.202301174	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Masahiro Ikeshita, Shinya Watanabe, Seika Suzuki, Shota Tanaka, Shingo Hattori, Kazuteru Shinozaki, Yoshitane Imai, Takashi Tsuno	4. 巻 60
2. 論文標題 Circularly polarized phosphorescence with a large dissymmetry factor from a helical platinum(II) complex	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 2413 ~ 2416
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D3CC06293G	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Shingo Hattori, Takumi Nakano, Nanako Kobayashi, Yuri Konno, Eiji Nishibori, Tomasz Galica, Kazuteru Shinozaki	4. 巻 51
2. 論文標題 Luminescence color change of [3,4-difluoro-2,6-bis(5-methyl-2-pyridyl)phenyl- 3N,C1, μ ]cyanidoplatinum(II) by aggregation	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 15830 ~ 15841
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D2DT02360A	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Shingo Hattori, Shuntaro Hirata, Kazuteru Shinozaki	4. 巻 125
2. 論文標題 Emission Intensity Enhancement for Iridium(III) Complex in Dimethyl Sulfoxide under Photoirradiation	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry B	6. 最初と最後の頁 9260 ~ 9267
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.1c03753	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Shingo Hattori, Tomoya Nagai, Akiko Sekine, Takuhiro Otsuka, Kazuteru Shinozaki	4. 巻 51
2. 論文標題 Reversible colour/luminescence colour changes of tetracyanoruthenium(II) complexes by sorption/desorption of water molecules in crystals	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 1474 ~ 1480
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1DT03666A	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Shingo Hattori, Mio Kondo, Akiko Sekine, Kazuteru Shinozaki	4. 巻 51
2. 論文標題 Vapochromism of iridium(III) bis-terpyridine complex based on modulation of halide-to-ligand charge transfer transition	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 7068 ~ 7075
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D2DT00368F	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計10件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 4件）

1. 発表者名 Shingo Hattori
2. 発表標題 Luminescence of N <sup>4</sup> C <sup>4</sup> N-coordinated platinum(II) complex aggregates
3. 学会等名 International Congress of Pure and Applied Chemistry Bali 2023 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Shingo Hattori, Kazuteru Shinozaki
2. 発表標題 Vapochromism of metal complexes based on charge transfer transitions
3. 学会等名 31st International Conference on Photochemistry (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 服部伸吾, 三田博之, 篠崎一英
2. 発表標題 塩基性水溶液中で二酸化炭素によって誘起されるN <sup>+</sup> C <sup>+</sup> N型白金(II)錯体の自己集合
3. 学会等名 日本化学会第104春季年会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 服部伸吾, 三田博之, 川尻柊星, 篠崎一英
2. 発表標題 N <sup>+</sup> C <sup>+</sup> N型白金(II)錯体の自己集合
3. 学会等名 第2回ソフトクリスタル研究会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 服部伸吾, 荻島瑞希, 北澤茉歩, 中島忠章, 佐藤友美, 篠崎一英
2. 発表標題 水溶性N <sup>+</sup> C <sup>+</sup> N型白金(II)錯体の光化学的性質と光細胞毒性
3. 学会等名 第34回配位化合物の光化学討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 服部伸吾、近藤美緒、関根あき子、篠崎一英
2. 発表標題 イリジウム(III)錯体のXLCT遷移に基づくベイボクロミズム
3. 学会等名 第33回配位化合物の光化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 服部伸吾、永井智也、関根あき子、大塚拓洋、篠崎一英
2. 発表標題 Reversible color/luminescence color changes of tetracyanoruthenium(II) complexes by sorption/desorption of water molecules in crystal
3. 学会等名 錯体化学会第72回討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Shingo Hattori
2. 発表標題 Vapochromism of metal complexes based on intermolecular interactions
3. 学会等名 International Congress of Pure and Applied Chemistry Kota Kinabalu 2022 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 服部伸吾、篠崎一英
2. 発表標題 準安定状態を有するキラル白金(II)錯体の光物性
3. 学会等名 第32回 配位化合物の光化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Shingo Hattori, Kazuyuki Ishii, Kazuteru Shinozaki
2. 発表標題 External Stimuli-Based Selection of Supramolecular Chirality
3. 学会等名 Pacifichem 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

Youtubeで研究成果が紹介 <a href="https://youtu.be/1e0mNQyCzPY">https://youtu.be/1e0mNQyCzPY</a>
--

6. 研究組織		
氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------