

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 11 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24350065

研究課題名(和文)光・磁場・渦運動を用いた新規キラル科学の開拓

研究課題名(英文)Exploration of Novel Chiral Science based on Light, Magnetic Field and Vortex

研究代表者

石井 和之 (Ishii, Kazuyuki)

東京大学・生産技術研究所・教授

研究者番号：20282022

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究において我々は、磁気キラル二色性と機械的回転で生じる流体運動に誘起されたキラリティーについて研究した。

光合成細菌及びクロリンJ会合体の磁気キラル二色性観測に成功した。また、パルス電磁石を用いた磁気キラル二色性測定装置を開発し、そして励起子キラリティーを有するペプチド化合物は、芳香族アミノ酸よりも磁気キラル二色性が強いことを明らかにした。

ロータリーエバポレーターの機械的回転で生じる流体運動を数値解析した。また、CDスペクトルの解析から水溶性ポルフィリンのキラルJ会合体の超分子構造について計算し、その捻れが計算された流体運動の捻れと一致することを見出した。

研究成果の概要(英文)：In this study, we have investigated magneto-chiral dichroism (MChD) and mechanical rotation-induced chirality.

We succeeded in observing MChD for photosynthetic bacteria and chiral chlorin J-aggregates, respectively. In addition, we constructed a novel MChD measurement system based on the pulse electromagnet, and proposed that peptide compounds with the exciton chirality should show MChD stronger than aromatic amino acids.

Fluid motions resulting from the mechanical rotation of a rotary evaporator were investigated by numerical analyses. Based on analyses of the circular dichroism spectra, we also calculated the supramolecular structure of the chiral J-aggregates of water-soluble porphyrins, and found that the helical chirality of the chiral J-aggregates was consistent with that of the calculated fluid motions.

研究分野：錯体化学、光化学、スピン化学

キーワード：キラリティー 磁気キラル二色性 流体力学 光化学 ホモキラリティー

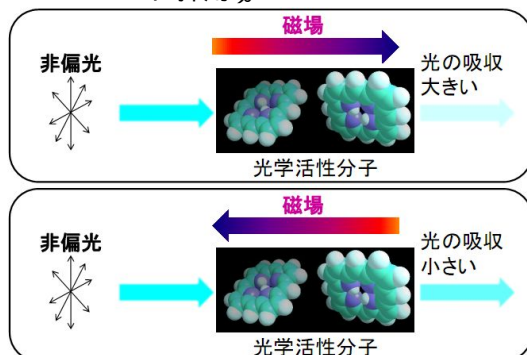
1. 研究開始当初の背景

(1) 生命のホモキラリティー

生物を構成するアミノ酸は、片方の鏡像異性体のL体のみである。これを生命のホモキラリティーと呼び、生命の起源に関わる未解決の難問である。その原因として、地球の惑星運動による渦運動、円偏光による光反応、磁気キラル二色性による光反応が考えられている (Guijarro, A.; Yus, M. *The Origin of Chirality in the Molecules of Life*, RSC, 2009)。

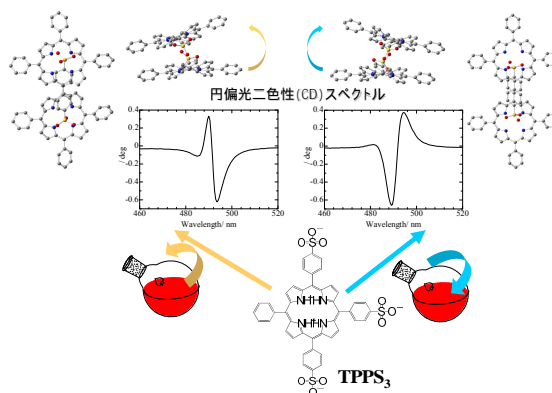
(2) 磁気キラル二色性 (MChD)

磁気キラル二色性 (下図、物質に非偏光を当てた時、磁場の方向により吸光度が異なる現象) は、円偏光二色性 (CD) と、磁場中で観測される磁気円偏光二色性 (MCD) のクロス効果によって生じる。Rikken らによる希土類錯体・f-f 遷移を用いた最初の観測以降 (Nature, 390, 493 (1997).) 遷移金属 d-d 遷移を用いた磁気キラル二色性、Cr 錯体の磁気キラル二色性を用いた光不斉反応等も報告されている (Rikken et al., Nature, 405, 932 (2000).) 2011 年に研究代表者らは、水溶性ポルフィリンのキラルJ会合体を用いて、有機化合物における磁気キラル二色性を初めて観測することに成功した (Angew. Chem. Int. Ed., 50, 9133 (2011). Very Important Paper と Cover Picture に採用)。



(3) 渦運動による不斉合成

Ribo らは、水溶性ポルフィリンが、ロータリーエバポレーターにより回転しながら濃縮することで、キラルJ会合体を形成し、励起子キラリティー由来の大きな CD を示すことを報告した (Science, 292, 2063 (2001).) 本系は、回転の方向でキラリティーを制御できる。しかし、キラルJ会合体の構造は、AFM 等によるマイクロ構造の観察のみで、分子レベルでの同定・解析は不十分であった。研究代表者らは、ロータリーエバポレーターを改良 (回転方向制御可能) することで、ポルフィリンJ会合体の両エナンチオマー合成に成功するとともに、吸収・CD スペクトルと量子化学計算の比較から、キラルJ会合体では、互いのポルフィリンが捻れた構造をとることを提案した。(下図, Angew. Chem. Int. Ed., 50, 9133 (2011).)。



2. 研究の目的

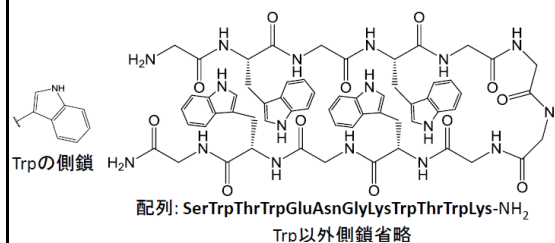
以上のような背景を踏まえ、本研究では、光・磁場・流体運動により誘起される分子キラリティーに基づく新規キラル科学の開拓を目的とした。具体的には、生体分子や光合成細菌の磁気キラル二色性を測定し、生命のホモキラリティーと磁気キラル二色性の関係解明、新規不斉合成法の開拓等を行った。また、エバポレーター回転で生成するキラルJ会合体を様々なスケールで解析することで、流体運動と超分子ナノキラリティーの関係解明、キラルJ会合体を不斉場とした単分子の光学活性誘起等も試みた。これらの研究を遂行することで、光・磁場・流体運動を利用した新規不斉合成法を開発するとともに、生命のホモキラリティー解明への手掛かりを得ることを目指した。

3. 研究の方法

(1) 生命のホモキラリティー

励起子キラリティー由来の強い CD と芳香族 π 電子軌道角運動量由来の MCD を期待し、芳香族アミノ酸から構成されるポリペプチドについて検討した。具体的には、トリプトファンジッパー (Trpzip, 下図) を、ペプチド固相合成法により合成した。

これらの測定により、生命のホモキラリティーと磁気キラル二色性について手掛かりを得ることを目指した。



(2) 磁気キラル二色性

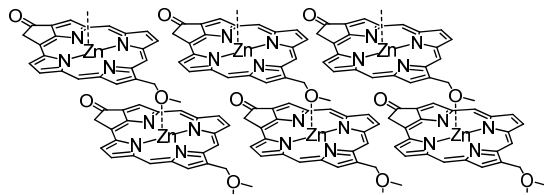
これまでに開発してきた磁気キラル二色性も測定できる磁気光学効果測定装置 (350 ~ 800nm) を、本科学研究費補助金により、紫外領域の測定もできるように改良した。

また、本科学研究費補助金でパルス磁場発生装置 (~10T) を導入し、強磁場下磁気キラル二色性測定装置の開発も行った。

4. 研究成果

(1) 磁気キラル二色性

芳香族化合物の $\pi\pi^*$ 、励起子キラリティーに基づく、新しい系での磁気キラル二色性観測を試みた。具体的には、光合成細菌における光捕集のモデル化合物である Zn クロリン J 会合体 (下図) について検討した。Soret 帯が強く、Q 帯が弱いポルフィリンとは異なり、Zn クロリンでは、より大きな軌道角運動量を持つ Q 帯 ($\Delta m_L = \pm 9$) が強い電子吸収を持つため、大きな MCD 発現が期待できる。また、Zn クロリン J 会合体は、自己集合によって励起子キラリティーに基づく強い CD 信号を示す。これまでに開発した磁気キラル二色性測定装置を用いて、この会合体の磁気キラル二色性観測に成功した。これは、芳香族化合物 $\pi\pi^*$ による 2 例目の磁気キラル二色性である。



磁気キラル二色性信号強度は、磁場の強さに比例すると考えられているので、微弱な磁気キラル二色性を観測可能とする、パルス電磁石を用いた強磁場中での磁気キラル二色性測定法を開発した。パルス磁場とオシロスコープを同期し、Zn クロリン J 会合体について、各波長における透過光強度の時間変化を測定したところ、パルス磁場印加時にマイナスの信号が観測された。この信号は Zn クロリン J 会合体の磁気キラル二色性信号と符号・ピーク位置が一致していた。信号強度も 10 倍程度大きくなっていることから、磁気キラル二色性信号と結論した。これより、パルス電磁石を用いた磁気キラル二色性測定装置を開発し、パルス電磁石を用いた磁気キラル二色性測定に初めて成功した。

次に、光合成細菌についても磁気キラル二色性測定を行った。この光合成細菌では、光捕集を行うクロロフィル集合体が、700nm 付近に励起子キラリティーに由来する強い CD 信号及び MCD 信号を示す。磁場方向に依存する吸光度の差を測定することで、生細胞における初めての磁気キラル二色性観測に成功した。

さらに、このような励起子キラリティーに由来する磁気キラル二色性スペクトルの理論計算を行い、その起源を明らかにした。

(2) 生命のホモキラリティーと磁気キラル二色性

生命のホモキラリティーと関連するアミノ酸、ペプチドにおいては、非芳香族性アミノ酸の理論的検証がなされているのみで、芳香族アミノ酸については検討されていない。そこで、励起子キラリティーを示す芳香族側鎖を有するペプチド (Trpzip) に着目し、励起子キラリティーがどの程度磁気キラル二

色性信号強度に寄与するかについて検討した。

紫外領域も測定できるように改良した磁気光学効果測定装置も用いて、L-トリプトファン (Trp) と Trpzip の電子吸収、CD、MCD スペクトルを測定した。既報 (*Phys. Rev. E* 1998, 58, 5081.) により、 g_{MCD} の絶対値は $g_{CD} \times g_{MCD}$ と同程度の大きさであることが報告されている ($g = \Delta Abs / Abs$)。そこで、磁場 1 T における $g_{CD} \times g_{MCD}$ スペクトルを算出した。Trpzip における $g_{CD} \times g_{MCD}$ の最大値は、Trp に対し、10 倍程度大きいことが明らかとなった。これは、励起子キラリティーにより、Trpzip の CD が Trp より 10 倍程度大きいことで説明できる。このことから、芳香族化合物同士が励起子キラリティーを示す場合、磁気キラル二色性がより起こりやすいことを明らかとした。

これらの測定により、芳香族有機化合物における磁気キラル二色性を実証するとともに、励起子キラリティーを示すペプチドにおいて、磁気キラル二色性が期待できることが明らかとなった。観測された磁気キラル二色性信号は非常に弱かったが、芳香族有機化合物の基本的な性質に起因しているため、今後、さまざまな有機化合物の磁気キラル二色性が観測されると考えられる。

マーチソン隕石において観測されたアミノ酸では、L-体が過剰であったことから、生命のホモキラリティーは、宇宙に由来するという説がある。宇宙における不斉反応として、円偏光による光不斉反応、磁気キラル二色性による光不斉反応等が考えられる。磁気キラル二色性の特徴は、磁場が強ければ、エナンチオ選択性が非常に高まる点である。とくに宇宙には、地球上にはない大変高い磁場 (中性子星は $10^8 \sim 10^{12}$ テスラ) が存在する。

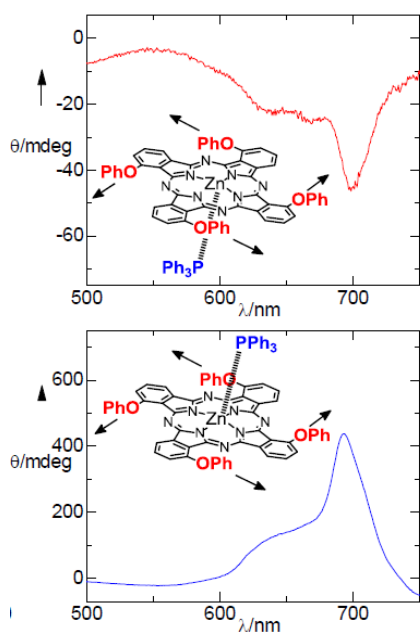
このような強磁場下における磁気キラル二色性反応は、高いエナンチオ選択性を示すと予想される。また、宇宙で最も豊富な有機分子は、磁気キラル二色性を示し得る多環芳香族炭化水素 (PAH) である (宇宙の炭素の 20%)。円偏光を利用した光不斉反応の場合、エナンチオ選択性が低いことを鑑みると、磁気キラル二色性は、生命のホモキラリティーを説明する有力な候補と考えられることが明らかとなった。

(3) 渦運動による不斉合成

水と同程度の密度を有するポリスチレン粒子の動きを撮影することで、エバポレータ一回転で生じるナスフラスコ内の mm ~ μ m の水の動きを可視化し、巨視的流体運動を流体力学的に理論解析した。また、量子化学計算を用い、吸収・CD スペクトル・AFM 等のデータを完全に再現できる数十 nm オーダーのポルフィリンキラル J 会合体の構造を決定することに成功した。その結果、流体運動の捻れと超分子の捻れの向きが一致することを見出した。これより、流体運動が超分子キ

ラリティーを誘起するメカニズムについて初めて提案することに成功した。

さらに、ポルフィリンキラルJ会合体薄膜を用いて、卍型 Zn フタロシアニン (ZnPc) 錯体への PPh₃ 軸配位不斉反応を検討した(下図)。この PPh₃ 軸配位は溶液中で配位・非配位の動的平衡状態にあること、ZnPc 錯体はポルフィリンと区別しやすい吸収帯を有すること、ZnPc の周辺置換基、PPh₃ とともに遷移双極子モーメントの大きなフェニル基を有するため、励起キラルティーにより強い CD 信号が期待できること等から、不斉場を調べるプローブとして有効と期待できる。ポルフィリンモノマー水溶液をエバポレーター(正回転)で溶媒留去し、フラスコ内にポルフィリンキラルJ会合体の薄膜を作成、卍型 ZnPc、PPh₃ 配位子を含む有機溶液を添加し、溶媒を除き薄膜を作成すると、この二重膜が ZnPc-PPh₃ 錯体由来の正の CD 信号を示すことを見出した。これより、エバポレーターの渦運動で自在に不斉反応場を構築できるキラルフラスコを提案した。



5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 16 件)

1. S. Hattori and K. Ishii "Magneto-chiral dichroism of aromatic π -conjugated systems" *Optical Materials Express*, **4**, 2423-2432, (2014).
2. Y. Mulyana* and K. Ishii* "A novel aspect of spectroscopy for porphyrinic compounds under magnetic fields" *Dalton Trans.*, **43**, 17596-17605 (2014).
3. T. Tatsuma, Y. Kuroiwa, K. Ishii, K. Kudo, and A. Sakoda "Uptake and Electrochemical Ejection of Cesium Ion by a Prussian Blue-modified Electrode" *Chem. Lett.*, **43**, 1281-1283 (2014).
4. 石井和之 "パルスレーザーで調節可能な吸光係数を有する光増感剤の開発: 深部腫瘍組織への光線力学的療法に関する新しいコン

セプト" *レーザ加工学会誌*, **22**, 61-62 (2015).

5. 高橋勇介、藤井隆夫、島長義、石井和之、工藤一秋、立間徹、藤田洋崇、佐藤理夫、迫田章義 "汚染土壌からの放射性セシウムの除去・回収" *生産研究*, **66**, 403-409 (2014).

6. 石井和之、工藤一秋、立間徹、迫田章義 "環境中の放射性セシウムを除染する技術の開発" *東京大学環境報告書 2014*, **22** (2014).

7. Y. Kitagawa, J. Hiromoto, and K. Ishii "Electronic absorption, MCD, and luminescence properties of porphyrin J-aggregates" *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **17**, 703-711 (2013).

8. F. Hamba, K. Niimura, Y. Kitagawa, and K. Ishii "Helicity transfer in rotary evaporator flow" *Phys. Fluids*, **26**, 17101 1-12 (2013).

9. S. Sakata, K. Yoshida, Y. Kitagawa, K. Ishii, and K. Hirakawa "Rotation and Anisotropic Molecular Orbital Effect in a Single H₂TTP Molecule Transistor" *Phys. Rev. Lett.*, **111**, 246806(5) (2013). (Editors' Suggestion)

10. 石井和之、他 11 名 1 番目 "低コストな放射性セシウム除染布の開発" *配管技術*, **55**, 1-4 (2013).

11. 石井和之 "ポルフィリンの π 電子軌道角運動量を利用した新規磁気光学効果" *Jasco Report*, **55**, 1, 1-6 (2013).

12. Y. Kitagawa, T. Miyatake, and K. Ishii "Magneto-chiral dichroism of artificial light-harvesting antenna" *Chem. Commun.*, **48**, 5091-5093 (2012). (A Hot Article)

13. J. F. Zhao, J. Wang, J.-Y. Chen, W. Chidawanykia, T. Nyokong, K. Ishii, and N. Kobayashi "Gallium Phthalocyanine Photosensitizers: Carboxylation Enhances the Cellular Uptake and Improves the Photodynamic Therapy of Cancers" *Anti-Cancer Agents Med. Chem.*, **12**, 604-610 (2012).

14. K. Ishii "Functional singlet oxygen generators based on phthalocyanines" *Coord. Chem. Rev.*, **256**, 1556-1568 (2012).

15. 石井和之、北川裕一 "有機化合物の磁気キラル二色性" *高分子*, **61**, No.10, 781-782 (2012).

16. 石井和之 "有機ラジカル結合型色素の光化学と光機能" *光化学*, **43**, 69-74 (2012).

〔学会発表〕(計 63 件)

以下招待講演のみ

1. K. Ishii "Photofunctions of Porphyrins based on Magnetic Properties" 8th International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines, Istanbul, Turkey, June 22-27 (2014).

2. K. Ishii "Photophysical properties and photofunctions based on the magnetic properties of porphyrinic compounds in the excited states" 2014 年光化学討論会、2014 年 10 月 11-13 日、札幌。

3. 石井和之 "ビタミン C 検出用蛍光プローブ: ニトロキシドラジカル結合型フタロシア

ニン錯体” 日本化学会第 95 春季年会(2015)、2015 年 3 月 26-29 日・船橋

3. K. Ishii “Photofunctions of the Excited Multiplet States” The 7th Japanese-Russian Workshop on Open Shell Compounds and Molecular Spin Devices, Awaji, Japan, Nov.18-20 (2013).

4. K. Ishii and Y. Kitagawa “Magneto-Chiral Dichroism of Porphyrin J-aggregates” 4th Georgian Bay International Conference on Bioinorganic Chemistry, Parry Sound, Canada, May 19-23 (2013).

5. 石井和之 “錯体・超分子の新規機能創出” 早稲田大学学術講演会、2013 年 12 月 3 日、東京。

6. 石井和之 “光励起多重項状態 - 観測と応用 - ”、第 52 回電子スピサイエンス学会年会(SEST2013)、2013 年 10 月 24-26 日、大宮。

7. 石井和之 “ポルフィリンの光機能化”北海道大学フロンティア化学教育研究センター講演会、2013 年 10 月 7 日、札幌。

8. 石井和之、他 11 名 1 番目“放射性セシウム除染布の開発”、公益社団法人環境科学会 2013 年会、2013 年 9 月 3-4 日、静岡。

9. 石井和之 “ポルフィリンを用いた光機能性材料の開発”日本化学会第 93 春季年会「光機能化学展望～デバイスからバイオまで～」2013 年 3 月 13 日、草津。

10. 石井和之 “ポルフィリン誘導体の光機能化と分光評価”生産研-産研交流会プログラム「界面・表面の物質科学：機能、プローブ、デバイス」2013 年 3 月 6 日、大阪。

11. 石井和之 “回転に着目した光機能化学”複合系の光機能研究会シンポジウム「複合系の光機能と電子スピン科学」2013 年 2 月 9 日、東京。

12. 石井和之 “光で機能するポルフィリン”分子研研究会「錯体及び有機金属化学の現在と将来」2013 年 1 月 13 日、岡崎。

13. K. Ishii and Y. Kitagawa “NOVEL PHOTOFUNCTIONS OF PORPHYRIN J-AGGREGATES” IUPAC 8th International Conference on Novel Materials and Synthesis (NMS-VIII) & 22nd International Symposium on Fine Chemistry and Functional Polymers (FCFP-XXII) Oct. 12 (2012).

14. 石井和之 “細胞内で光により機能する分子の開発”疾患分子工学研究連携ユニット第 3 回講演会、2012 年 11 月 9 日、東京。

15. 石井和之 “光機能分子の開発”光応用工学特別研究会、2012 年 6 月 26 日、東京。

〔図書〕(計 2 件)

1. K. Ishii and Y. Kitagawa “Photofunctions of Phthalocyanines and Related Compounds” *Handbook of Porphyrin Science*; ed by K. Kadish, R. M. Smith, and R. Guilard, World Scientific Publishing, Singapore, Vol. **32**, Chapter 168, 173-270 (2014).

2. Y. Kitagawa and K. Ishii

“MAGNETO-CHIRAL DICHOISM OF ORGANIC COMPOUNDS” *Advances in Multi-Photon Processes and Spectroscopy*; ed by S. H. Lin, A. A. Villaeys, and Y. Fujimura, World Scientific Publishing, Singapore, Vol. **22**, 195-215 (2014).

〔産業財産権〕

○出願状況(計 5 件)

名称：光機能性ナノファイバー及びその製造方法

発明者：石井和之、松橋直樹、渡邊圭

権利者：東京大学

種類：特願

番号：2014-173152

出願年月日：2014/8/27

国内外の別：国内

名称：カソード反応に活性酸素を利用する燃料電池

発明者：石井和之、ンゴオティーホンチャン

権利者：東京大学

種類：特願

番号：2013-161204

出願年月日：2013/8/2

国内外の別：国内

名称：発光によるレドックス分子検出法及び定量法

発明者：石井和之、横井孝紀

権利者：東京大学

種類：特願

番号：2013-222318

出願年月日：2013/10/25

国内外の別：国内

名称：放射性物質で汚染された土壤の除染方法及び除染装置

発明者：石井和之、迫田章義、藤井隆夫、高橋勇介、藤田洋崇、工藤一秋、立間徹、小尾匡司、佐藤理夫、島長義

権利者：生産技術研究奨励会

種類：特願

番号：2013-261750

出願年月日：2013/12/18

国内外の別：国内

名称：放射性セシウム吸着材およびその製造方法、ならびに該吸着剤による環境中の放射性セシウムの除去方法

発明者：石井和之、小尾匡司、赤川賢吾、工藤一秋、立間徹、迫田章義

権利者：生産技術研究奨励会

種類：PCT

番号：PCT/JP2012/070844

出願年月日：2012/8/17

国内外の別：国際

○取得状況(計 2 件)

名称：METHODS FOR DETECTION AND

DETERMINATION OF VITAMIN C BY
LUMINESCENCE

発明者：K. Ishii, K. Kubo, Y. Sakai, and K.
Komori

権利者：The University of Tokyo

種類：U.S. Pat.

番号：8,187,891

出願年月日：May 29, 2012

取得年月日：2012/5/29

国内外の別：国外

名称：発光によるビタミンC検出法及び定量
法

発明者：石井和之、窪謙佑、小森喜久夫、酒
井康行

権利者：東京大学

種類：特許

番号：5669123

出願年月日：2009/3/17

取得年月日：2014/12/26

国内外の別：国内

6. 研究組織

(1)研究代表者 石井和之

(ISHII, Kazuyuki)

(東京大学・生産技術研究所・教授)

研究者番号：20282022

(2)研究分担者 なし

(3)連携研究者 半場 藤弘

(HAMBA, Fujihiro)

(東京大学・生産技術研究所・教授)

研究者番号：20251473