

令和 3 年 6 月 3 日現在

機関番号：22701

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2019～2020

課題番号：19K23634

研究課題名(和文) 外部刺激応答性に基づくキラル化学の開拓

研究課題名(英文) Development of external stimuli responsive chiral 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) 2,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、機械的回転により誘起されるポルフィリンJ会合体の高調波光散乱信号のその場観測に初めて成功し、ポルフィリンJ会合体の動的キラル構造とキラル誘起・解離機構を明らかとした。また、機械的回転下でフタロシアニン錯体薄膜を作製することにより、高い再現性でキラル会合体を合成することに初めて成功し、フタロシアニン錯体からなるキラル会合体のキラル誘起機構を明らかとした。これらの研究成果により、外部刺激によってキラリティを制御するための新たな知見を得た。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究成果は、マクロな機械的回転とナノスケールの分子キラリティに結びつけている点から、新しい科学分野となりえるだけでなく、生命のホモキラリティ起源を考える上での手がかりも提供した。さらに、キラル触媒を用いない不斉合成法やキラル光学材料へ調整する方法へと発展することが期待できる。

本研究成果は、Angewandte Chemie International Editionに論文が掲載され、日本経済新聞、Chem-Station等のメディアにて紹介された。

研究成果の概要(英文)：In this study, we succeeded in in-situ observation of harmonic light scattering signals of porphyrin J-aggregates induced by mechanical rotation for the first time, and clarified the dynamic chiral structure and chiral induction/dissociation mechanism of porphyrin J-aggregates. In addition, we succeeded in synthesizing chiral aggregates of phthalocyanine under mechanical rotation with high reproducibility for the first time, and clarified the chiral induction mechanism of the chiral aggregates composed of the phthalocyanine complex. From these research results, we have obtained new insight for controlling chirality by external stimuli.

研究分野：光化学・錯体化学

キーワード：キラリティ 外部刺激応答性 準安定状態 金属錯体 高調波光散乱 発光

## 1. 研究開始当初の背景

機械的な外部刺激や環境変化に応じて分子集積構造が変化し、発光色が変化する固体群が相次いで報告され、次世代スマート材料として注目を集めている( *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 5105. )。これまで申請者は、外部刺激や環境変化による超分子キラリティ制御とその機構解明に関する研究を展開してきた( 1. S. Hattori et al. *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 3066., 2. S. Hattori et al. *J. Phys. Chem. B* **2019**, *123*, 2925. )。機械的な外部刺激や環境変化によるキラリティ制御可能な分子は、刺激応答性円偏光発光材料( *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 12474. )や、機械的刺激に基づく不斉合成法の観点からも非常に興味深く、新規キラル化学開拓の可能性を有している。しかし、再現よくキラリティを制御できる例は限られており、どのような分子で制御可能で、どのようにキラリティが生成するかは不明な点が多い。

## 2. 研究の目的

本研究では、機械的刺激を用いた、金属錯体のキラル集積構造の制御と機構解明、新規キラル化学の開拓を目的とする。

## 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) ポルフィリンJ会合体の超分子キラル誘起過程観測

ポルフィリンJ会合体は、スターラーなどの機械的回転によって超分子キラリティが誘起されることが知られている。これまで、静的条件においてポルフィリンJ会合体の構造解析はなされてきたが、動的条件におけるポルフィリンJ会合体の構造解析は円偏光二色性によるものに限られてきた。ポルフィリンJ会合体のキラル誘起機構解明には、キラリティ・サイズ変化に関する情報を同時にその場で観測できる新しい測定法の開発が不可欠である。対称心を持たない物質において観測される高次高調波光散乱測定法は、第二高調波光散乱によりキラリティに関する情報、第三高調波光散乱によりサイズに関する情報を同時にその場で観測することができるため、外部刺激下での超分子キラル構造のその場観測法として有望であるが、これまで発案・検討はなされていなかった。

本研究では、高調波光散乱測定法を用いたポルフィリンJ会合体のキラル誘起過程の直接観測に初めて成功した(図1)。スターラー回転中に高調波光散乱信号の増加が観測された一方、分極率は一定であったことから、対称性を変化させることなく超分子キラル構造が形成することが示された。スターラー回転停止後には、信号が二重指数関数的に減衰し、二段階で超分子キラル構造の解離が進行することが示唆された。これより、スターラー回転中のポルフィリンJ会合体の動的超分子構造、及びキラル誘起・解離機構を明らかとした。本成果は、*The Journal of Physical Chemistry B* に論文が掲載された。

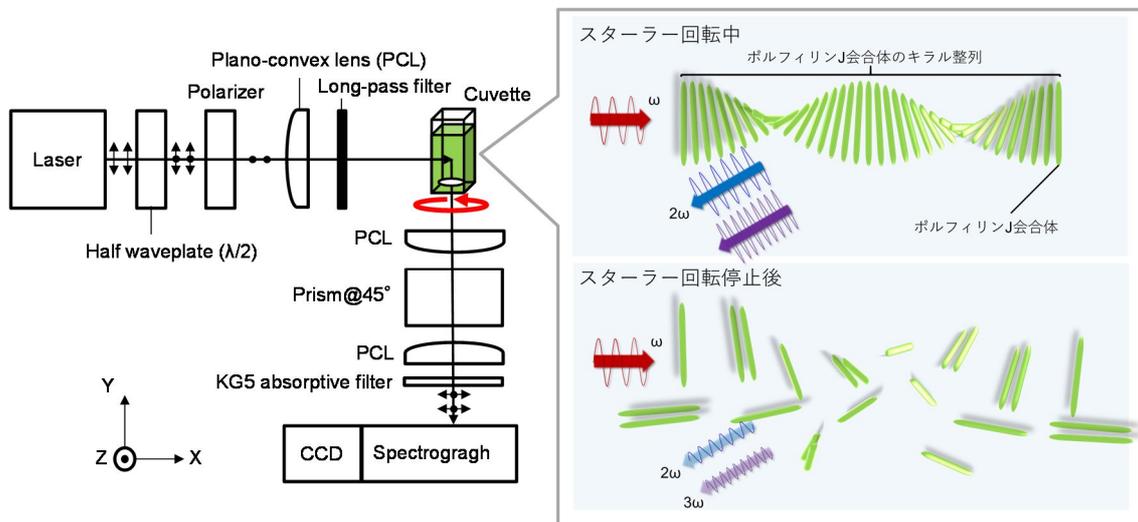


図 1、高次高調波光散乱測定法

### (2) フタロシアニン錯体の超分子キラリティ制御

ロータリーエバポレーターの機械的回転を使用したキラル化合物の合成は、生命のホモキラリティ起源の候補であることやキラル触媒を用いない不斉合成法などの観点から注目を集めている。一方、再現性が低く、キラリティを誘起する機構も不明であった。

本研究では、フタロシアニン錯体薄膜を作製することにより高い再現性でキラル会合体の合成を実現した。また、フタロシアニン錯体の対称性とキラル誘起機構との関係性を明らかとした。本成果は、マクロな機械的回転 ( $\sim 10^{-1}\text{m}$ ) とナノスケールの分子キラリティ ( $10^{-7} \sim 10^{-9}\text{m}$ ) に結びつけている点から、新しい科学分野となりえるだけでなく、生命のホモキラリティ起源を考える上での手がかりも提供した。さらに、キラル触媒を用いない不斉合成法やキラル光学材料へ調整する方法へと発展することが期待できる。本成果は、Angewandte Chemie International Edition に論文が掲載され、Chem-Station などのメディアで紹介された。

### (3) 白金錯体の超分子キラリティ制御

キラルな配位子を有する白金錯体を新規に合成した。本錯体は、溶解させた溶媒の種類によって固体化させた際の光吸収特性・円偏光二色性が変化することが明らかとなった。これより 1 種類のキラル分子から、溶媒の違いによって超分子キラリティの制御が可能であることが明らかとなった。

「雑誌論文」(計5件)

1. M. Kuroha, S. Nambu, S. Hattori, Y. Kitagawa, K. Niimura, F. Hamba, K. Ishii, “Chiral Supramolecular Nano-architectures from Macroscopic Mechanical Rotations: Effects on Enantioselective Aggregation Behavior of Phthalocyanines”, *Angewandte Chemie International Edition*, **2019**, 58, 18454-18459.
2. K. Ishii, S. Hattori, Y. Kitagawa, “Recent advances in studies on magneto-chiral dichroism of organic compounds”, *Photochemical & Photobiological Sciences*, **2020**, 19, 8-19.
3. M. Asahara, H. Kurimoto, M. Nakamizu, S. Hattori, K. Shinozaki, “H/D solvent isotope effects on photoracemization reaction of enantiomeric tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(II) complex and its analogues”, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2020**, 22, 6361-6369.
4. W. Ito, S. Hattori, M. Kondo, H. Sakagami, O. Kobayashi, T. Ishimoto, K. Shinozaki, “Dual emission from an iridium(III) complex/counter anion ion pair”, *Dalton Transactions*, **2021**, 50, 1887-1894.
5. S. Hattori, M. Moris, K. Shinozaki, K. Ishii, T. Verbiest, “Vortex-Induced Harmonic Light Scattering of Porphyrin J-Aggregates”, *The Journal of Physical Chemistry B*, **2021**, 125, 2690-2695.

「学会発表」(計12件)

1. 服部伸吾、石井和之、篠崎一英、「外部刺激による超分子キラリティ制御とその場観測」、複合系の光機能研究会 オンラインライジングスター研究会、2020年11月
2. 服部伸吾、大和田李奈、篠崎一英、「平面型白金(II)錯体からなる会合体の分光学的性質」、日本化学会第101春季年会、2021年3月

その他 10件

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Kuroha Mizuki, Nambu Shohei, Hattori Shingo, Kitagawa Yuichi, Niimura Kazuhiro, Mizuno Yuki, Hamba Fujihiro, Ishii Kazuyuki	4. 巻 58
2. 論文標題 Chiral Supramolecular Nanoarchitectures from Macroscopic Mechanical Rotations: Effects on Enantioselective Aggregation Behavior of Phthalocyanines	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 18454 ~ 18459
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.201911366	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 Ishii Kazuyuki, Hattori Shingo, Kitagawa Yuichi	4. 巻 19
2. 論文標題 Recent advances in studies on the magneto-chiral dichroism of organic compounds	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Photochemical & Photobiological Sciences	6. 最初と最後の頁 8 ~ 19
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9PP00400A	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 Asahara Masahiro, Kurimoto Haruhiko, Nakamizu Masato, Hattori Shingo, Shinozaki Kazuteru	4. 巻 22
2. 論文標題 H/D solvent isotope effects on the photoracemization reaction of enantiomeric the tris(2,2 - bipyridine)ruthenium(ii) complex and its analogues	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 6361 ~ 6369
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9CP06758B	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 Ito Wataru, Hattori Shingo, Kondo Mio, Sakagami Hiroki, Kobayashi Osamu, Ishimoto Takayoshi, Shinozaki Kazuteru	4. 巻 50
2. 論文標題 Dual emission from an iridium(iii) complex/counter anion ion pair	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 1887 ~ 1894
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d1dt00021g	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 Hattori Shingo, Moris Michele, Shinozaki Kazuteru, Ishii Kazuyuki, Verbiest Thierry	4. 巻 125
2. 論文標題 Vortex-Induced Harmonic Light Scattering of Porphyrin J-Aggregates	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry B	6. 最初と最後の頁 2690 ~ 2695
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.0c09733	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 該当する

〔学会発表〕 計12件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件)

1. 発表者名 服部伸吾、石井和之、篠崎一英
2. 発表標題 外部刺激による超分子キラリティ制御とその場観測
3. 学会等名 複合系の光機能研究会 オンラインライジングスター研究会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 服部伸吾、大和田季奈、篠崎一英
2. 発表標題 平面型白金(II)錯体からなる会合体の分光学的性質
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

ロータリーエバポレーターの回転方向で分子の右巻き、左巻きを制御！  
<https://www.chem-station.com/blog/2019/12/evaporot.html>

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			
ベルギー	KU Leuven			