



令和2年4月1日

不斉結晶中のキラル情報を保存したまま水溶化する方法を開発

【本研究成果のポイント】

- 不斉結晶中のキラル情報は均一溶液になると消えてしまいますが、その情報を消さずに水溶化することができる方法を開発しました。
- 今回作製した錯体は凝集誘起発光（AIE）特性によって蛍光をもちます。さらにキラルなため、水溶性の円偏光発光（CPL）材料としての応用も期待されます。

【概要】

広島大学大学院先進理工系科学研究科 池田 篤志教授、日野 彰大氏（大学院工学研究科博士課程後期3年）らのグループは、アキラルな化合物同士の結晶構造によって不斉結晶になる有機化合物を多糖によって水溶化すると、不斉結晶のキラル情報が消えることなく保持できる方法を開発しました。

本研究成果は、日本時間 2020 年 4 月 1 日「ChemPhotoChem」オンライン版に掲載されました。

〈発表論文〉

論文タイトル

Aggregation-Induced Emission and Retention of Crystal Chiral Information of Tetraphenylethylene Incorporated by Polysaccharides in Water

著者（*責任著者）

日野 彰大¹、杉川 幸太²、河崎 陸²、舟橋 久景³、黒田 章夫³、池田 篤志^{2*}

1. 広島大学大学院工学研究科応用化学専攻
2. 広島大学大学院先進理工系科学研究科
3. 広島大学大学院統合生命科学研究科

掲載雑誌

ChemPhotoChem

DOI 番号

10.1002/cptc.202000022

【背景】

キラル（※1）な有機化合物は右手と左手の関係と同じく、鏡像の関係にある異性体が存在します。天然では、アミノ酸や糖など多くの化合物がキラルで、味覚、嗅覚そして薬効など多くの場面で重要な役割をもちます。これらキラルな化合物は均一な溶媒中においても、安定であればキラルなまま存在します。一方、アキラル（※2）な有機化合物が結晶化するときキラルな結晶となる“不斉結晶化”（※3）という現象が知られています。例えば、テトラフェニルエチレン（TPE）は結晶化の際、四つのベンゼン環がプロペラのように同じ側に傾き、右巻きと左巻きのらせん状のキラル構造をもつようになります（図1b）。このとき、結晶の形から右巻きと左巻きの結晶を手で分けられます。しかし、TPE はもともとアキラルであること、ならびにこれら右巻きと左巻き間でエネルギー差が非常に小さいことから、均一溶液中でキラル

情報は全て消えてしまいます（図1 a）。この不斉結晶中でのみ存在するキラル情報を維持したまま、水溶化する方法はこれまでありませんでした。

【研究成果の内容】

今回、研究グループはまず TPE を再結晶によって右巻きと左巻きのらせんをもつ二種類の結晶を目視によって分けました。次に、右か左どちらか一方の不斉結晶と多糖であるプルランやカラギーナン（※4）を高速振動粉碎法（ボールミル）（※5）によって固体の状態で混合します。その混合物に水を加えることで水溶化しました。溶け残った TPE を取り除き、らせんが保持されているかどうかは円偏光二色性スペクトル（※6）を用いて確認しました（図2）。その結果、右巻きの結晶を用いると右巻きの、左巻きのらせん結晶を用いると左巻きをもつ多糖との錯体を形成して水に溶けていることがわかりました（図1 c）。

また、今回用いた TPE は AIE 特性（※7）をもつことが知られています。そこで、水溶液に 365 nm の光を照射すると、蛍光をもつことがわかりました（図3）。

【今後の展開】

図3のように蛍光をもち、しかもキラルを有するため、水溶液の CPL 材料（※8）としての利用が期待されます。さらに、結晶中の化合物同士のパッキングによって生じる情報としては、キラルのみではなく、結晶構造の違いによって、結晶の色や蛍光の色が異なる“結晶多形”（※9）が知られています。これらの結晶多形の情報を維持したまま水溶化できる可能性があります。

【参考資料】

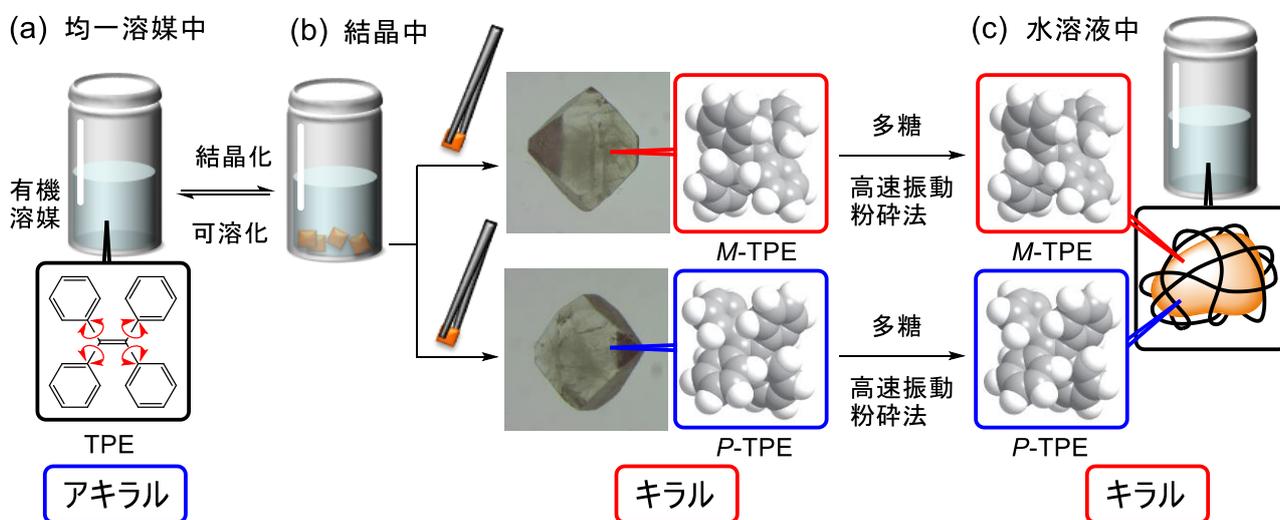


図1. (a) 均一溶媒中でのテトラフェニルエチレンの構造、(b) 二種類の結晶の写真とTPEのキラル構造、(c) 水溶液中でのTPE・多糖錯体の模式図とその中のTPEのキラル構造

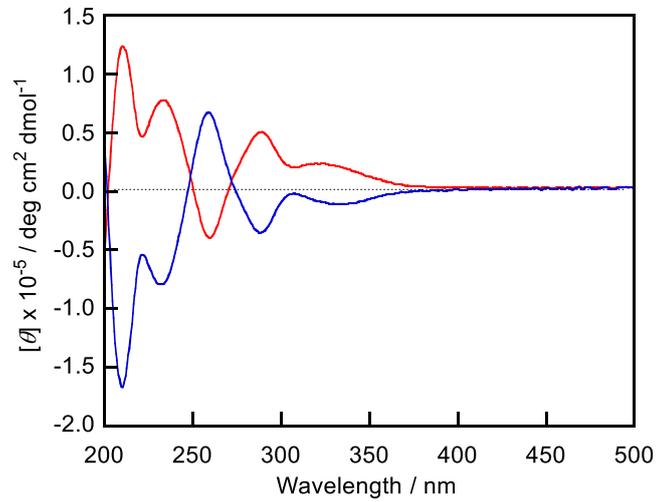
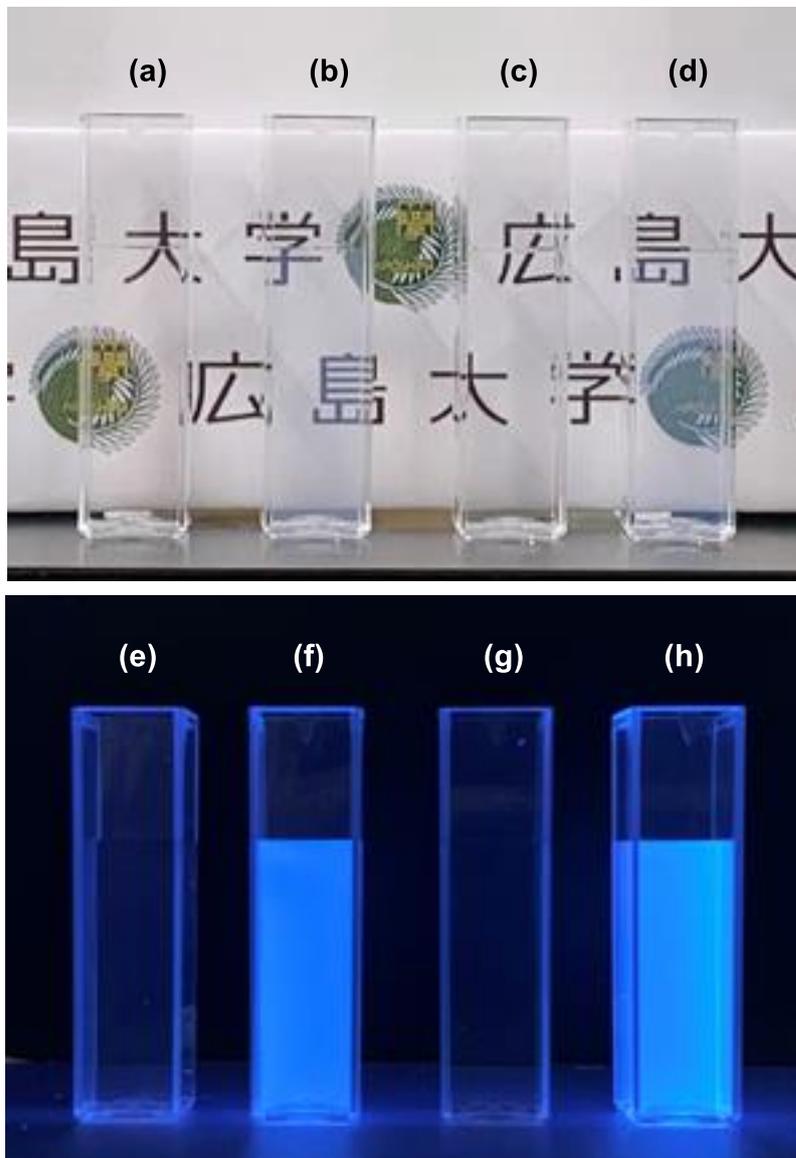


図2. *M*-TPE (赤線) と *P*-TPE (青線) から作製した TPE・プルラン錯体水溶液の円偏光二色性スペクトル (赤線と青線が *y* 軸 0 (ゼロ) を境にミラーイメージになっています)



紫外光照射下では、
TPE を含む水溶液
である (f)、(h) は
発光する！

図3. (a~d) 蛍光灯下、および (e~h) 紫外光 (365 nm) 照射下における (a) (e) プルランの水溶液、(b) (f) TPE・プルラン錯体水溶液、(c) (g) カラギーナン水溶液と (d) (h) TPE・カラギーナン錯体水溶液の写真

【用語解説】

(※1) キラル

化合物の三次元構造を考えた場合、その鏡像の構造と重なり合わないものをキラルと呼びます。右手の鏡像である左手が重なり合わないのと同じ関係になります。

(※2) アキラル

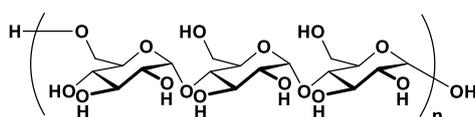
(※1)のキラルに対して、キラルで無いことを意味します。

(※3) 不斉結晶

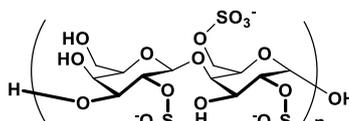
アキラルな化合物が結晶中で強く分子運動を抑制されることでキラルな構造に固定され左右の不斉な二種類の結晶が生成することをいいます。この不斉結晶は光学活性であり、旋光性や円二色性を示します。

(※4) プルラン、カラギーナン

以下のような構造を持つ多糖になります。今回は水溶性の高いプルランと λ -カラギーナンを使用しています。



プルラン



λ -カラギーナン

(※5) 高速振動粉碎法（ボールミル）

ボールミルの一種で試料を振動粉碎する機械であります。今回はメノウのセルにメノウボールを2個と多糖、TPE を入れ振動粉碎しました。

(※6) 円偏光二色性スペクトル

円二色性（CD）はキラルな化合物が光を吸収する際、右円偏光と左円偏光に対して吸光度に差が生じる現象のことです。各波長についてこの差をプロットしたものを円偏光二色性（CD）スペクトルといいます。

(※7) 凝集誘起発光（aggregation-induced emission = AIE）

均一な溶液中では発光しませんが、溶液中での会合や結晶中で発光する現象のことをいいます。分子運動の抑制が主な原因であるとされています。AIE 特性をもつ化合物として、今回用いたテトラフェニルエチレン誘導体やヘキサフェニルシロール誘導体などが知られています。

(※8) 円偏光発光（circularly polarized luminescence = CPL）材料

キラルな発光体は右円偏光と左円偏光の割合が異なる円偏光発光（CPL）を出します。この CPL を用いた材料は高輝度液晶ディスプレイ用の偏光光源、3次元ディスプレイ、セキュリティ用ペイント、光通信などへの応用が期待されています。

(※9) 結晶多形

ある化合物の結晶構造が異なることで、その物性が変化することをいいます。特に、医薬品で固形剤の場合、溶解性、安定性および体内への吸収性に影響します。他にも、二酸化チタン（TiO₂）にはアナターゼ型、ルチル型、ブルッカイト型の三種類があり、光触媒にはアナターゼ型、日焼け止めにはルチル型が用いられています。

【お問い合わせ先】

大学院先進理工系科学研究科 応用有機化学研究室

教授 池田 篤志

Tel : 082-424-7734 FAX : 082-424-5494

E-mail : aikeda@hiroshima-u.ac.jp

発信枚数 : A 4 版 5 枚 (本票含む)