

世界初 キラル渦光照射による有機化合物の不斉増幅に成功 ～生命のホモキラリティー起源の解明へ第一歩～

千葉大学大学院 工学研究院 坂本 昌巳 教授と尾松 孝茂 教授（分子キラリティー研究センター長）らの研究グループは、ラセミ体^{注1}の有機化合物の飽和溶液に、照射された物体に捻れを誘起させる力のあるキラル渦光^{注2}を照射することにより、鏡像異性体の片方のみを高い純度で選択的に得ることに世界で初めて成功しました。

本研究成果は、光を用いた不斉制御法の開発のみならず、生体を構成する分子に関する未解明事項（ホモキラリティー）の理解への前進となり、生命の起源を解明する手がかりとなる可能性があります。

本研究成果は、ドイツ化学誌 *Angewandte Chemie International Edition* に掲載されました。

■ 研究の背景

鏡像異性体とは、その物質を構成する原子は同じであるものの、その分子の結合方法の違いにより異なる性質をもつ化合物（異性体）の中でも、立体配置が鏡写しのような関係になっており、回転しても重ね合わせることができないものです（図1）。鏡像異性体の片方だけを創り分ける（不斉を制御する）ことは、物質科学の課題とされています。

生物を構成するタンパク質やDNAなどの生体分子は、鏡像異性体の片方だけである（生体分子のホモキラリティー）ことが解明されていますが、なぜそのように片方だけに偏っているのかは明らかになっていません。この生体分子のホモキラリティーの起源については、超新星爆発の時に発生した円偏光によってラセミ体アミノ酸が不斉分解^{注3}され、隕石として地球にもたらされたとする説があります。しかし、不斉の偏りはほんの僅かであり、現在の生体分子のホモキラリティーを説明するには他に不斉を増幅する機構が必要なはずですが、その仕組みは未解明となっていました。研究グループは、照射された物体に捻れを誘起させる力のあるキラル渦光が、結晶核の不斉を制御できるのではないかと予想して研究を行いました。また、僅かな不斉の偏りを光学的に純粋な化合物へと不斉増幅^{注4}する手法として、結晶化誘起動的光学分割法^{注5}を利用しました。

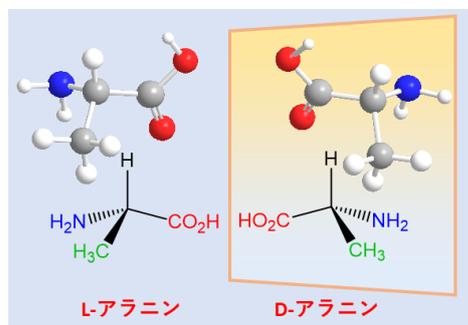


図1 鏡像異性体の例。同じ形だが重ね合わせることができないことから、「右手と左手の関係」に例えることができる。

■ 研究成果

今回研究グループは、図2のような装置を用いて、キラル渦光をラセミ体のイソインドリノンの過飽和溶液に照射しました。暫くすると結晶核が形成され、その後攪拌することで、溶液中では化合物のラセミ化を伴いながら、生成した結晶核を基に多くの結晶が析出しました（図3）。

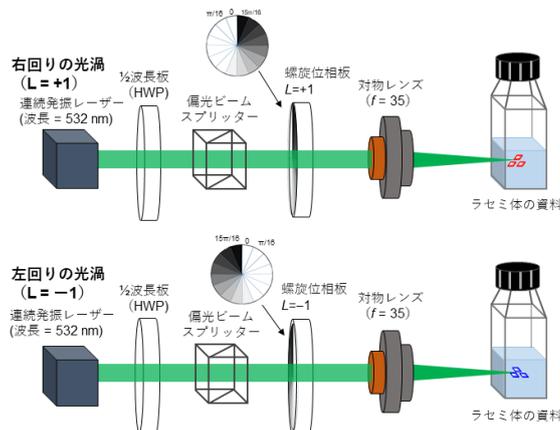


図2 過飽和溶液へのキラル渦光照射装置

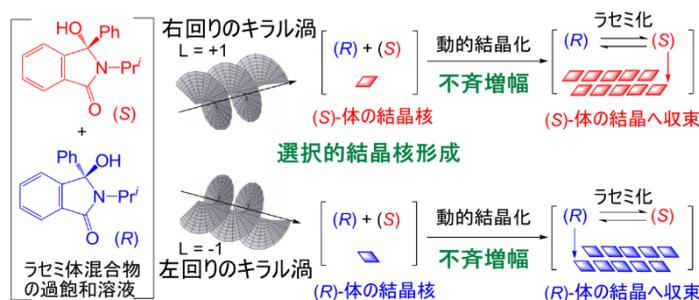


図3 キラル渦光を用いたラセミ体イソインドリノンの結晶化誘起動的光学分割法

（(R)-体と(S)-体は互いに鏡像異性体の関係にある）

その結晶を分析したところ、右回りの光渦 ($L=+1$)を照射すると (S)-体の化合物が光学的にほぼ純粋な結晶として得られ、左回りの光渦 ($L=-1$)を照射すると (R)-体の結晶が選択的に得られることを発見しました。キラル渦光によってラセミ体から片方の鏡像異性体の結晶核の形成を誘起し、その核をもとに容器内のほぼ全ての分子を不斉増幅することに成功しました。

■ 今後の展望

世界で初めて、キラル渦光が結晶核形成の不斉制御に影響を与えることを発見し、結晶化による動的な不斉増幅との融合により、高い光学純度の不斉分子の選択的創成に成功しました。今回の研究成果は、今後のキラル光を用いた不斉制御法の開発や生体分子のホモキラリティーの謎に迫り生命の起源を解明する上で大きな一歩となります。

■ 研究者のコメント (千葉大学大学院工学研究院 教授 坂本昌巳)

本研究では、物理的な光のキラリティーを、生体を構成する有機化合物のキラリティーへと不斉転写する新しい手法を開発しました。古くから円偏光を用いた有機化合物の不斉分解や不斉異性化による不斉発現の研究が行われていましたが、得られる生成物の光学純度は僅かでした。キラル渦光は照射した物体に捻れを生じる力 (トルク力) を有しているため、キラルな結晶核の形成に利用できるのではないかと予想しました。光照射や結晶化、不斉増幅の条件を精査し、何度も実験を繰り返し、最終的に世界で初めて、キラル渦光の回転の向きに応じて、得られる生成物のキラリティーが制御できることを実証しました。今後は、本技術を基盤として、産学連携も視野に入れて、生体分子に限らず実用性の高い高機能化合物を創出すべく研究を推進します。

■ 研究プロジェクトについて

本研究は、千葉大学分子キラリティー研究センターが推進する戦略的重点研究強化プログラム「キラリティー物質科学」で行われた共同研究の成果です。千葉大学グローバルプロミネント研究基幹、科学研究費助成事業 (JP19H02708、JP16H06507、JP17K19070、JP18H03884)、科学技術振興機構 CREST (JPMJCR1903) の支援により遂行されました。

■ 用語解説

注 1) ラセミ体 : 両方の鏡像異性体が等量含まれる混合物。

注 2) キラル渦光 : 平面の波面を有する円偏光とは異なり、螺旋状の波面を有するキラル光で、照射された物体にトルク力を与える性質がある。これまでに、金属やポリマーに捻れを誘起させる実験が行われている。

注 3) 不斉分解 : 鏡像異性体の片方だけを優先的に分解して、ラセミ体混合物から光学活性体を得る反応。

注 4) 不斉増幅 : 光学純度の低い原料から反応の進行に伴い徐々に光学純度が増加していく現象。

注 5) 結晶化誘起動的な光学分割法 (による不斉増幅) : ラセミ体混合物を結晶化させると、それぞれの鏡像異性体が別々に結晶化する性質を利用した光学分割法。母液中でのラセミ化を伴いながら結晶化させることで、ラセミ体から完全に片方の鏡像異性体結晶に収束させることができる、工業的にも展開が可能な技術である。

■ 論文情報

論文タイトル : Chirogenesis and Amplification of Molecular Chirality Using Optical Vortices

著者 : 坂本昌巳*¹、上村直弘*²、齋藤 玲*²、下林榛菜*²、吉田泰志*¹、三野 孝*¹、尾松孝茂*¹

*¹ 千葉大学大学院工学研究院・千葉大学分子キラリティー研究センター

*² 千葉大学大学院融合理工学府先進理化学専攻

雑誌名 : Angewandte Chemie International Edition

DOI : <https://doi.org/10.1002/anie.202103382>

本件に関するお問い合わせ

千葉大学大学院工学研究院 坂本昌巳(教授)

Tel/Fax: 043-290-3387

E-mail: sakamotom@faculty.chiba-u.jp