

平成 28 年度

博士論文

芳香族化合物  
キラル会合体の光物性

東京大学大学院

工学系研究科 応用化学専攻

石井研究室

服部 伸吾

## 目次

### 第 1 章 序論

1-1	はじめに	1
1-2	キラリティーと光物性	1
1-3	生命のホモキラリティー	3
1-4	キラリティーの制御	5
1-5	本研究の意義	6
1-6	参考文献 (第 1 章)	8

### 第 2 章 理論

2-1	光物性	9
2-2	電子吸収	11
2-2-1	Platt の命名法	11
2-2-2	ベンゼンの電子吸収	12
2-2-3	ナフタレンの電子吸収	14
2-2-4	ポルフィリン類縁体の電子吸収	15
2-2-5	会合体の電子吸収	20
2-2-6	高分子会合体の電子吸収	28
2-3	円偏光二色性	29
2-3-1	励起子キラリティー法の量子論	30
2-3-2	励起子キラリティー法の応用	34
2-4	磁気円偏光二色性	35
2-5	磁気キラル二色性	38
2-6	参考文献 (第 2 章)	41

### 第 3 章 濃縮速度に基づいたポリチオフェンキラル会合制御

3-1	諸言	42
3-2	結果と解釈	44
3-3	考察	50
3-4	結論	55
3-5	実験	56
3-6	補足	56
3-7	参考文献 (第 3 章)	61

第4章 水溶性ポルフィリンを用いた超分子励起子キラリティー法の提案	
4-1 諸言	66
4-2 結果と解釈	67
4-3 考察	73
4-4 結論	80
4-5 実験	81
4-6 補足	84
4-7 参考文献 (第4章)	85
第5章 パルス電磁石を用いた磁気キラル二色性測定法の開発	
5-1 諸言	91
5-2 実験	93
5-3 結果と考察	96
5-4 結論	100
5-5 補足	100
5-6 参考文献 (第5章)	102
第6章 芳香族ペプチドの磁気光学効果	
6-1 諸言	104
6-2 結果と解釈	105
6-3 考察	106
6-4 結論	109
6-5 参考文献 (第6章)	110
第7章 結論	111
研究業績	114
謝辞	115
巻末補足	116

## 第1章 序論

### 1-1 はじめに

キラリティーとは、自身と鏡像とが重ね合わせることができない性質のことを指し、このような化合物をキラル化合物と呼ぶ。地球上におけるほぼ全ての生物は、L-アミノ酸、D-糖などのキラル化合物から構成されており、これを生命のホモキラリティーと呼ぶ。そのため、例えば、薬理活性も鏡像異性体間で異なり、片方の鏡像異性体を選択的に合成する不斉合成法は、医薬品や香料、甘味料などの合成に必要不可欠である。また、これらの作用機構の理解には、キラル化合物の絶対構造解析が重要である。本章では、キラル科学について概観する。

### 1-2 キラリティーと光物性<sup>1</sup>

化学におけるキラリティーの概念は、Pasteurによる酒石酸の光学分割に端を発する。1848年、Pasteurは、酒石酸ナトリウムアンモニウム塩には結晶形が二つあり、それらは互いに鏡像関係であることを、丁寧な観察により見つけ出した。そして、それらを自らの手によって分けとり、直線偏光の振動面を回転させる性質（旋光性）が、右手型と左手型とで反対であることを見出した（図1-1）<sup>2</sup>。1869年、Cottonは、右旋光性酒石酸のクロムナトリウム塩水溶液において、その電子吸収帯における円偏光の吸収差を生じる性質（円偏光二色性(CD)）を発見した（図1-1）<sup>3</sup>。溶液でこれらの性質があるということは、その原因を分子の性質に求めなければならない。そのような過程で分子構造論的に旋光性、CDが解釈されて不斉炭素の考え方を誘発した。van't HoffとLe Belは、有機化合物の旋光性が炭素原子の四面体説によって説明できることを独立に提唱した<sup>4-5</sup>。その後、Fischerによって、右旋性（(+)-d体）を示すグリセルアルデヒドを右手型とするD/L表記法が提唱され（図1-1）、幸運にもD体と一致した（D/L表記法と分子の旋光性d/lとは無関係）<sup>6</sup>。

20世紀に入ると量子力学の登場により、旋光性、CDが量子論的に解釈されるようになる。1928年、Rosenfeldは、CDの理論式を提唱した。これは、今日のCDの基礎式となっている（詳細は第2章2-2）<sup>7</sup>。1969年、原田と中西は、芳香族化合物が二つ以上含まれる場合、励起子CDを示すことを利用し、CD符号により非経験的（理論的）にキラ

ル化合物の絶対構造を決定する方法を提唱した（図1-2、励起子キラリティー法）<sup>8</sup>。中西、Berovaらは、可視光領域に強い電子吸収帯を有する大環状芳香族化合物ポルフィリンを用いることで、より大きな分子の絶対構造や、自由度の高い非環状分子の絶対構造を決定する方法を提唱してきた<sup>9</sup>。励起子キラリティー法は、超分子キラリティーにおいても適用可能なため、それらのキラル構造を決定するための重要な分析法となっている。また、分子の振動に関わる赤外領域に適用し（振動励起子キラリティー法）、生体分子の立体構造解析を決定することが可能である。このように、キラリティーと光物性（旋光性、CD）は相関があるため、キラル化合物の薬理的性質などの機能を知る上で重要な構造に関する情報を得ることができる。この理論の詳細については第2章で述べる。

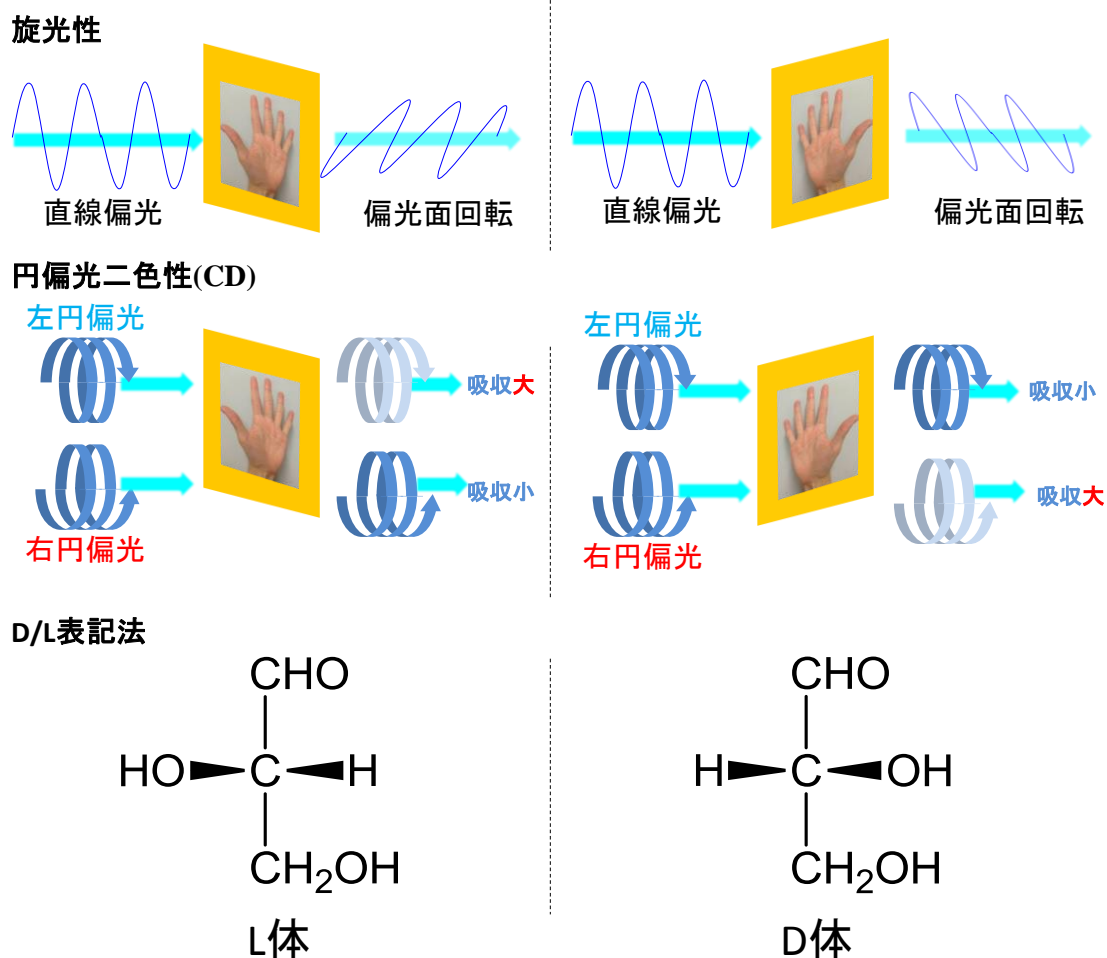


図 1-1 キラル化合物の光物性と表記法

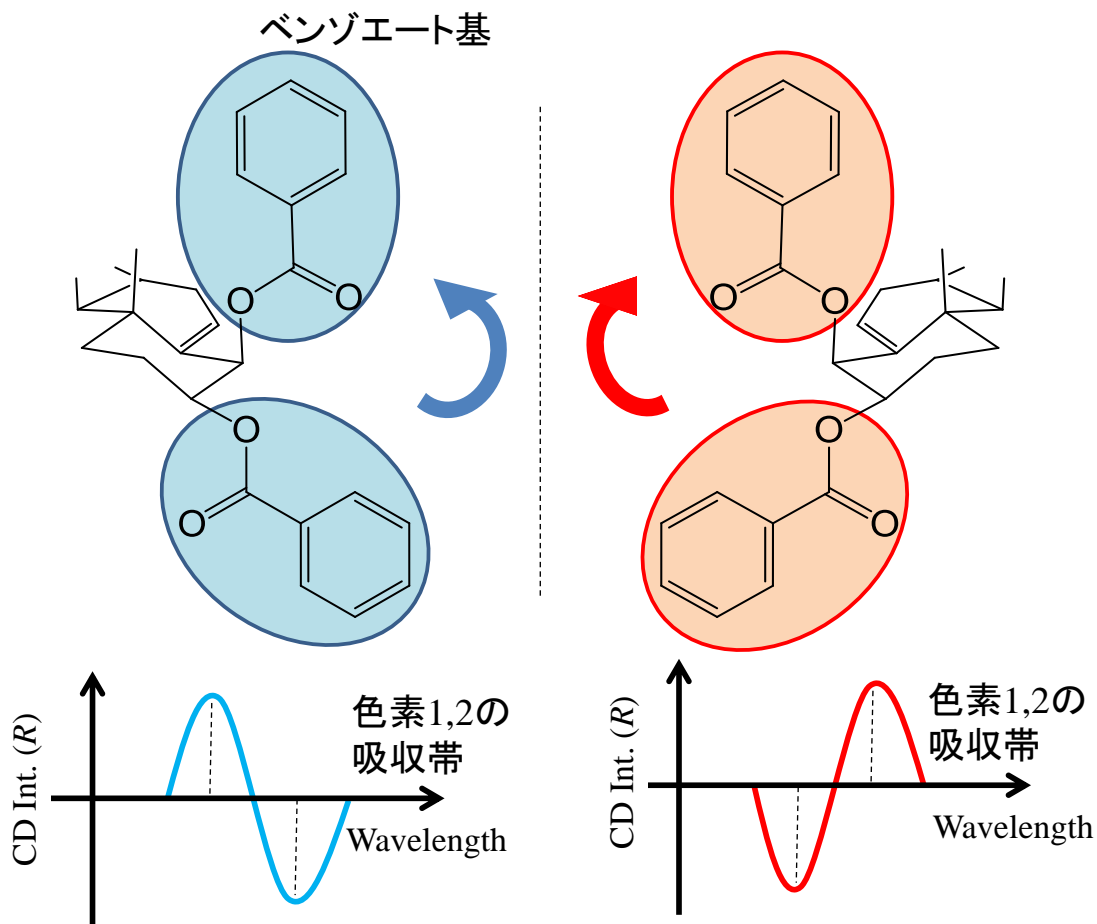


図 1-2 キラル化合物の絶対構造と励起子 CD

### 1-3 生命のホモキラリティー<sup>10</sup>

Fischer によって提唱された D/L 表記法に基づくと、興味深いことに、地球上の生命は L-アミノ酸、D-糖などのキラル化合物から構成されている（生命のホモキラリティー）。生命の誕生に関わる未解決の難問とされるこの起源は、①ラセミ混合状態（L:D = 50:50）からどちらかへ偏りが生じる過程、②偏りが増幅される過程、③キラリティーが他の化合物へと伝達される過程の3つにより説明される。通常、キラル化合物を化学合成する際には、キラル源が必要となるため、①では、キラルな外的影響（キラル物理力）によってそれがなされる必要がある。偏りを生じさせるキラルな外的影響としては主に、（1）CD による光反応、（2）磁気キラル二色性(MChD)による光反応、（3）渦運動の3つが挙げられる（図 1-3）。

キラル化合物は CD を示すが、鏡像異性体間では、偏光方向と吸光度

の関係性が反転するため、二つの鏡像異性体に片方の円偏光を照射した場合、鏡像異性体間で吸光度が異なることになる。吸光度差で生じる光分解の差によって、ラセミ体から片方の鏡像異性体に偏らせることができる。これによって生じる鏡像異性体過剰率(ee)は、キラル化合物の CD 強度に依存するが、一般的に低いことが知られている。例えば、左右どちらかの円偏光を照射した場合に得られるロイシン (アミノ酸の一つ) の ee は 2%程度であることが報告されている<sup>11</sup>。一方、2009年、円偏光照射によって片方の鏡像異性体にわずかに偏った固液混合物に、結晶撹拌粉碎後、再結晶させることによって、アミノ酸誘導体の ee が 100%になることが報告された<sup>12</sup>。このように、②キラル増幅過程を組み合わせることによって、高い ee を得ることが可能である。

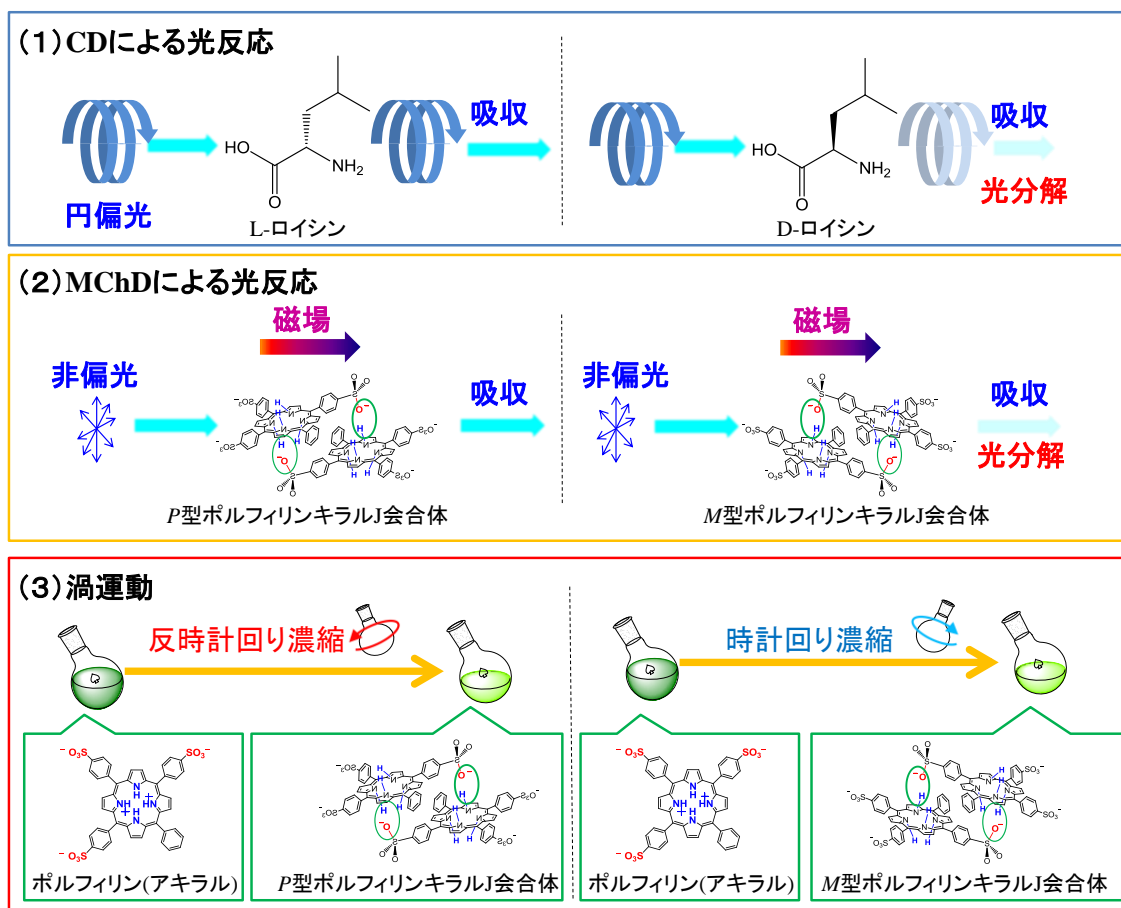


図 1-3 生命のホモキラリティー起源の候補

(2) 磁気キラル二色性(MChD)は、非偏光を照射する際、磁場方向に依存して吸光度が変化する現象である。この効果は一般的な磁場下において非常に弱く、生命のホモキラリティーと関連する有機化合物では観測されていなかったが、最近当研究室では芳香族化合物キラル会合体を用いた有機化合物の MChD 初観測に成功しており、生命のホモキラリティー起源として有力視されてきている。これについては、第 5 章の緒言にて詳細に述べる。(3) 渦運動は自身とその鏡像とを重ね合わせることができないため、本質的にキラリティーを有している。マクロスケールの流体運動とナノスケールの分子のキラリティーとの差が大きいため、これはキラリティーに影響を与えないと考えられてきたが、芳香族化合物キラル会合体は、渦運動によってその超分子キラリティーを制御できることが幾つか報告されてきており、生命のホモキラリティー起源として注目されている。詳細は第 3 章緒言にて述べる。

#### 1-4 キラリティーの制御<sup>1</sup>

鏡像異性体間では化学的性質、物理的性質が全く同じであるが、生物はL-アミノ酸、D-糖で構成されるため、それらの薬理的性質は鏡像異性体間で異なる。例えば、爽快感を与える香料として食品に含まれるL-メントールの鏡像異性体に爽快感はなく、うま味の成分として知られるL-グルタミン酸の鏡像異性体は無味である。1950年代には、鎮痛剤としてラセミ体のサリドマイドを使用した妊婦から奇形児が生まれるという薬害がおき、社会問題となった。その後の催奇性に関する調査により、その原因が(S)-サリドマイドであることが報告された。この薬害によって、片方の鏡像異性体を選択的に合成する方法(不斉合成法)の重要性が認識されるようになった。このように、医薬品、香料、甘味料などの製造に不斉合成法は必要不可欠な科学技術であり、現在でも盛んに研究が行われている。片方の鏡像異性体を選択的に得る方法は、①キラルプール法、②光学分割法、③不斉合成法に大別される。①キラルプール法とは、容易に入手できるアミノ酸や糖などの天然化合物の光学活性化合物を出発物質とし、これらに化学修飾することによって目的の鏡像異性体を得る方法である。②光学分割法は、簡便な合成法によってラセミ体を合成した後、物理的、化学的、生物的手法により鏡像異性体を分離する方法の総称のことをいう。それらには、結晶生成過程を用いるもの、ジアステレオメリック相互作用を



用いるものがある。③不斉合成法は、キラル補助剤、キラル試薬、キラル触媒を用いることによって目的の鏡像異性体を選択的に得る方法である。特に、キラル触媒を使用する場合、触媒量の不斉源から大量のキラルな化合物を最も効率よく得ることができる。これらキラル触媒には、貴金属とキラル配位子を含む有機金属錯体を用いることが多いが、近年、有機触媒を用いた不斉合成法も注目されている。

一方、キラル化合物集合体の超分子キラリティーを制御することは、光機能材料の観点からも重要である。例えば、芳香族化合物キラル会合体は、その $\pi$ - $\pi^*$ 遷移に由来した円偏光発光を示すことが知られている<sup>13</sup>。これは、三次元ディスプレイ、セキュリティペイントなどへの応用が注目されている。また、芳香族化合物キラル会合体ではラセミ体に比べて30倍の第二次高調波発生をすることが報告されており<sup>14</sup>、非線形光学材料として期待されている。また、芳香族化合物会合体は、その光吸収、及び電子供与性から、有機薄膜太陽電池や電界効果トランジスターとして注目されているが、それにキラリティーを付与することによって、電荷移動度の向上、円偏光応答性を示すことが報告され、注目されている<sup>15</sup>。

### 1-5 本研究の意義

上述のようにキラル科学は、①キラリティー制御法、②キラル化合物の絶対構造解析法の開発、③生命のホモキラリティー起源の探求に大別することができる。これらにおける新たな発見、展開は、キラル科学の進展、及び科学技術の発展に重要である。本論文では、以下に着目した。

①キラリティー制御法としては、環境負荷、コスト、簡便性の観点から、ロータリーエバポレーターの回転によって生じる流体運動を用いた制御が注目を浴びている。一方、流体運動によるキラル制御に関する報告例は少なく、どのような分子でキラリティーが誘起されるかといった知見が十分に得られていない。第3章では、分子サイズの大きな高分子ポリチオフェンからなるキラル会合体を、ロータリーエバポレーターの濃縮により形成させ、キラル制御条件を解明し、その生成機構を提案することにより、キラリティー制御に関する新たな知見を得ることを目的とする。

②キラル構造解析法としては、励起子CDの符号により、非経験的に絶対構造を決定できる励起子キラリティー法が広く知られている。

これらに関する研究例はこれまでに数多く存在する一方、ほとんどの場合、解析のためにCD検出用プローブを導入するプロセスを要する。また、検出プローブとして広く使用されているポルフィリンは、吸収帯において2つの直交した遷移電気双極子モーメントをもつため、厳密にはそれらの効果を考慮する必要があるが、ほとんどの場合、片方のみで近似的に取り扱っている。そのため、ポルフィリンが結合軸回りに回転した際の、遷移電気双極子モーメントの影響も考慮しないことがほとんどである。第4章では、ペプチド(Trpzip)と水溶性ポルフィリンプローブ(MTPPS<sub>4</sub>)からなる超分子において、温和な条件下でプローブを導入可能な励起子キラリティー法の提案、2つの遷移電気双極子モーメントの効果、及び回転の効果を検討した際のCDに関する洞察を得ることを目的とする。

③ホモキラリティー起源の有力な候補として注目されているMChDとホモキラリティーとの関係性を示すためには、アミノ酸、ペプチドにおけるMChDを観測する必要がある。しかし、MChDは微弱な効果であるため、アミノ酸、ペプチドにおける決定的な観測はなされておらず、微弱なMChD信号を観測可能とする測定法の開発が必要である。MChDは磁場に比例すると考えられているため、強磁場下における測定が効果的である。第5章では、アミノ酸、ペプチドのMChD観測を志向し、強磁場下におけるMChD測定法の開発を目的とする。第6章では、CD及び磁気円偏光二色性(MCD)測定を行うことにより、アミノ酸のMChD強度と不斉反応収率について実験的な検討を行う。

これらより、励起子CDを示す芳香族化合物キラル会合体に着目し、キラル科学の進展、及び科学技術の発展に寄与することを本論文の目的とする。

## 1-6 参考文献 (第 1 章)

1. 日本化学会編、キラル化学—その起源から最新のキラル材料研究まで—、2013 年
2. L. Pasteur, *Ann. Chim. Physique* **1848**, 24, 442.
3. A. Cotton, *Ann. Chim. Physique* **1869**, 8, 360.
4. J. H. van't Hoff, *Arch. Néeland. Sci. Exact. Nat.* **1874**, 9, 445.
5. J. A. Le Bel, *Bull. Soc. Chim. France* **1874**, 22, 337.
6. E. Fisher, *Ber.* **1891**, 1936, 2683.
7. V. L. Rosenfeld, *Z. Phys.* **1929**, 52, 161.
8. 原田宣之、中西香爾、円二色性スペクトル—有機立体化学への応用—、東京化学同人、1982 年.
9. X. Huang, K. Nakanishi, N. Berova, *Chirality* **2000**, 12, 237.
10. A. Guijarro, M. Yus, *The origin of Chirality in the Molecules of Life*, RSC Publishing, Cambridge, **2009**.
11. J. J. Flores, W. A. Bonner, G. A. Massey, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 3622.
12. W. L. Noorduin, A. A. C. Bode, M. V. D. Meijden, H. Meekes, A. F. V. Etteger, W. J. P. V. Enkevort, P. C. M. Christianen, B. Kaptein, R. M. Kellogg, T. Rasing, E. Vlieg, *Nat. Chem.* **2009**, 1, 729.
13. S. Zahn, T. M. Swager, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, 41, 4226.
14. T. Verbiest, S. V. Elshocht, M. Kauranen, L. Helleman, J. Snauwaert, C. Nuckolls, T. J. Katz, A. Persoons, *Science* **1998**, 282, 913.
15. Y. Yang, R. C. Costa, M. J. Fuchter, A. J. Campbell, *Nat. Photon.* **2013**, 7, 634.

## 第2章 理論

### 2-1 光物性

強さ  $I_0$  の単色光を厚さ  $l$  cm で光吸収するモル濃度  $d$  の試料に通過させた後の強度を  $I$  とした場合 (図 2-1)、以下の微分方程式で表される<sup>1</sup>。

$$\frac{dI}{dz} = -kI \quad (2-1)$$

$$I = I_0 \exp(-kl) \quad (2-2)$$

$$I = I_0 10^{-0.4343kl} \quad (2-3)$$

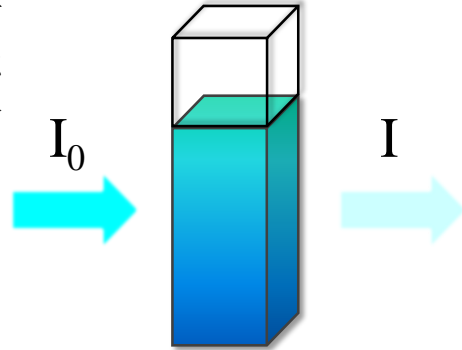


図 2-1 光透過の様子

これはランベルト・ベールの式として知られる。一方、Barron らによって以下の式が提唱された<sup>2-3</sup>。

$$\frac{dI}{dz} \approx -\frac{N\omega\mu_0c}{2} \left\{ \begin{array}{l} \alpha_{xx}(g) + \alpha_{yy}(g) + \zeta_{xxz}(g) + \zeta_{yyz}(g) \\ \left[ (\alpha_{xx}(g) - \alpha_{yy}(g) + \zeta_{xxz}(g) - \zeta_{yyz}(g)) \cos 2\theta \right] P \cos 2\eta \\ -2(\alpha_{xy}(g) + \zeta_{xyz}(g)) \sin 2\theta \\ -2(\alpha'_{xy}(g) + \zeta'_{xyz}(g)) \sin 2\eta \end{array} \right\} I \quad (2-4)$$

$$\zeta_{\alpha\beta\gamma} = \frac{1}{c} \left[ \frac{1}{3} \omega (A'_{\alpha\beta\gamma} + A'_{\beta\alpha\gamma}) + \varepsilon_{\delta\gamma\alpha} G_{\beta\delta} + \varepsilon_{\delta\beta\gamma} G_{\alpha\delta} \right]$$

$$\zeta'_{\alpha\beta\gamma} = -\frac{1}{c} \left[ \frac{1}{3} \omega (A_{\alpha\beta\gamma} - A_{\beta\alpha\gamma}) + \varepsilon_{\delta\gamma\alpha} G'_{\beta\delta} - \varepsilon_{\delta\beta\gamma} G'_{\alpha\delta} \right]$$

$$\alpha_{\alpha\beta}(g) \propto \text{Re} \langle 0 | \mu_\alpha | j \rangle \langle j | \mu_\beta | 0 \rangle, \quad \alpha'_{\alpha\beta}(g) \propto -\text{Im} \langle 0 | \mu_\alpha | j \rangle \langle j | \mu_\beta | 0 \rangle$$

は電気双極子-電気双極子テンソル、

$$G_{\alpha\beta}(g) \propto \text{Re} \langle 0 | \mu_\alpha | j \rangle \langle j | m_\beta | 0 \rangle, \quad G'_{\alpha\beta}(g) \propto -\text{Im} \langle 0 | \mu_\alpha | j \rangle \langle j | m_\beta | 0 \rangle$$

は電気双極子-磁気双極子テンソル、

$$A_{\alpha\beta\gamma}(g) \propto \text{Re} \langle 0 | \mu_\alpha | j \rangle \langle j | \Theta_{\beta\gamma} | 0 \rangle, \quad A'_{\alpha\beta\gamma}(g) \propto -\text{Im} \langle 0 | \mu_\alpha | j \rangle \langle j | \Theta_{\beta\gamma} | 0 \rangle$$

は電気双極子-四重極子テンソルである ( $\alpha, \beta, \gamma = x, y, z$ )。ここで、 $|0\rangle$  は基底状態 0 の波動関数、 $|j\rangle$  は励起状態  $j$  の波動関数、 $\mu$ 、 $m$ 、 $\Theta$  は、それぞれ電気双極子、磁気双極子、電気四重極子演算子である (図 2-2)。

$\alpha_{xx}(g) + \alpha_{yy}(g)$  が電子吸収、 $\zeta_{xxz}(g) + \zeta_{yyz}(g)$  が磁気キラル二色性、

$$\begin{bmatrix} (\alpha_{xx}(g) - \alpha_{yy}(g)) \cos 2\theta \\ -2(\alpha_{xy}(g)) \sin 2\theta \end{bmatrix} P \cos 2\eta \text{ が直線二色性、}$$

$$\begin{bmatrix} (\zeta_{xxz}(g) - \zeta_{yyz}(g)) \cos 2\theta \\ -2(\zeta_{xyz}(g)) \sin 2\theta \end{bmatrix} P \cos 2\eta \text{ がジャイロトロピック二色性、}$$

$-2(\alpha'_{xy}(g)) P \sin 2\eta$  磁気円偏光二色性、 $-2(\zeta'_{xyz}(g)) P \sin 2\eta$  が円偏光二色性に

対応する。式からわかるように、電子吸収、磁気キラル二色性が偏光方向に依存せず、それ以外は偏光方向に依存する。本論文では、これらの光物性のうち、電子吸収、円偏光二色性、磁気円偏光二色性、磁気キラル二色性について着目している。本章では、芳香族化合物におけるこれらの光物性の理論について述べる。

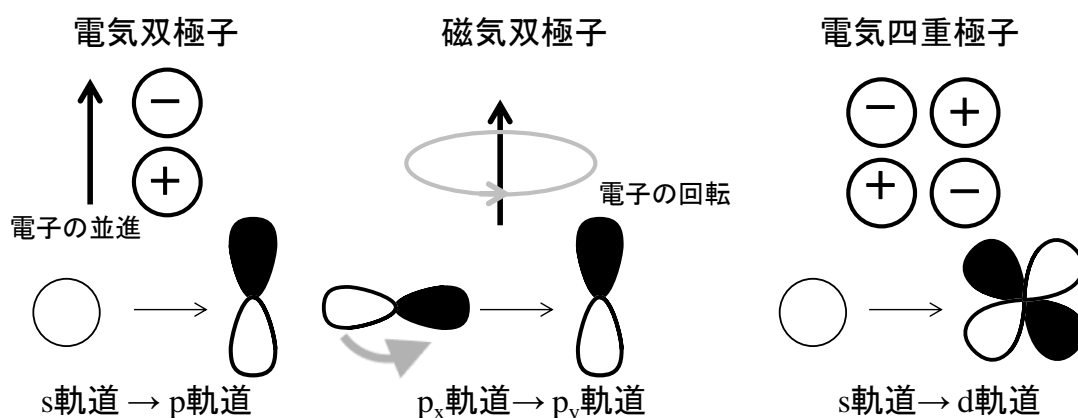


図 2-2 遷移における双極子、四重極子の定性的な解釈

## 2-2 電子吸収

### 遷移電気双極子モーメント

電子吸収スペクトル強度指標である振動子強度は、遷移電気双極子モーメントの絶対値の二乗に相関している。したがって、電子吸収の許容禁制の議論では、遷移双極子モーメントの大きさについて議論すればいいことになる。系全体の電気双極子モーメントの演算子は次のように定義される。

$$\boldsymbol{\mu} = \sum_i \boldsymbol{\mu}_i = \sum_i \sum_s e \mathbf{r}_{is} \quad (2-5)$$

$\boldsymbol{\mu}_i$  はグループ  $i$  の電気双極子モーメント、 $\mathbf{r}_{is}$  は原点からグループ  $i$  の電子  $s$  への距離ベクトルである。

系全体の基底状態  $0$  から励起状態  $j$  への励起の遷移電気双極子モーメントは次式で表される。

$$\langle 0 | \boldsymbol{\mu} | j \rangle = \boldsymbol{\mu}_{0j} \quad (2-6)$$

遷移電気双極子モーメントは、電子の並進に対応し、 $\pi$ - $\pi^*$ 遷移において大きくなる。

#### 2-2-1 Platt の命名法<sup>4</sup>

Platt は、芳香族化合物の遷移の記述に励起状態の角運動量の量子数に基づいた命名法を提唱した。具体的には、励起状態の角運動量の量子数が  $0$  の場合には  $A$ 、 $1$  の場合には  $B$ 、 $2n+1$  ( $n$  はベンゼン環の数) の場合には  $L$  と命名する。

$A, B, C, \dots, L, M, N$

$Q = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm(2n+1), \pm(2n+2), \pm(2n+3)$

$Q$ : 励起状態の角運動量の量子数

$n$ : ベンゼン環の数

下付き  $a$ : 励起状態の波動関数の節が原子の上にある場合

下付き  $b$ : 励起状態の波動関数の節が原子の間にある場合

図 2-3、図 2-4 に、ベンゼンとナフタレンを例に励起状態の命名を示す。

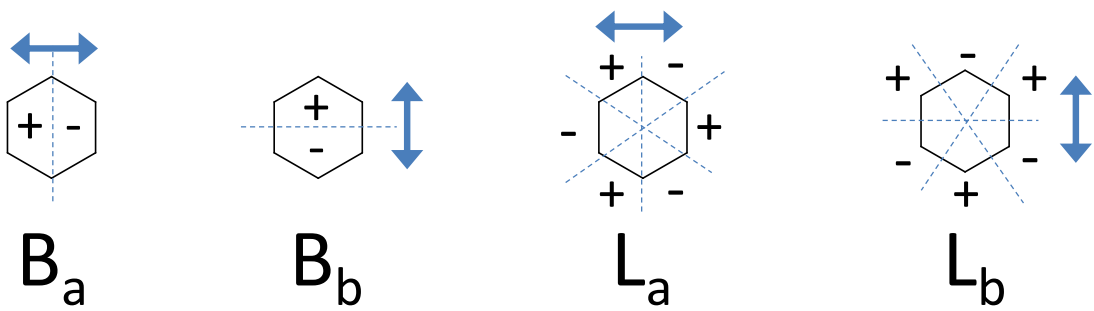


図 2-3 ベンゼンの励起状態

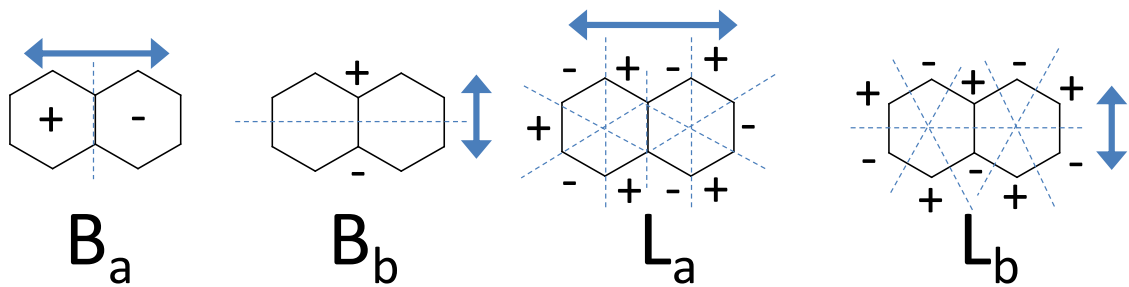


図 2-4 ナフタレンの励起状態

### 2-2-2 ベンゼンの電子吸収<sup>5</sup>

ベンゼンは、260 nm 付近に  $L_b$  帯( $\epsilon$ :254)、200 nm 付近に  $L_a$  帯( $\epsilon$ :8000)に帰属される弱い吸収ピークと、180 nm 付近に  $B$  帯 ( $B_a$ - $B_b$  帯縮重、 $\epsilon$ :65000)に帰属される強い吸収ピークが観測される。このスペクトルを自由電子モデル、群論により解釈する。

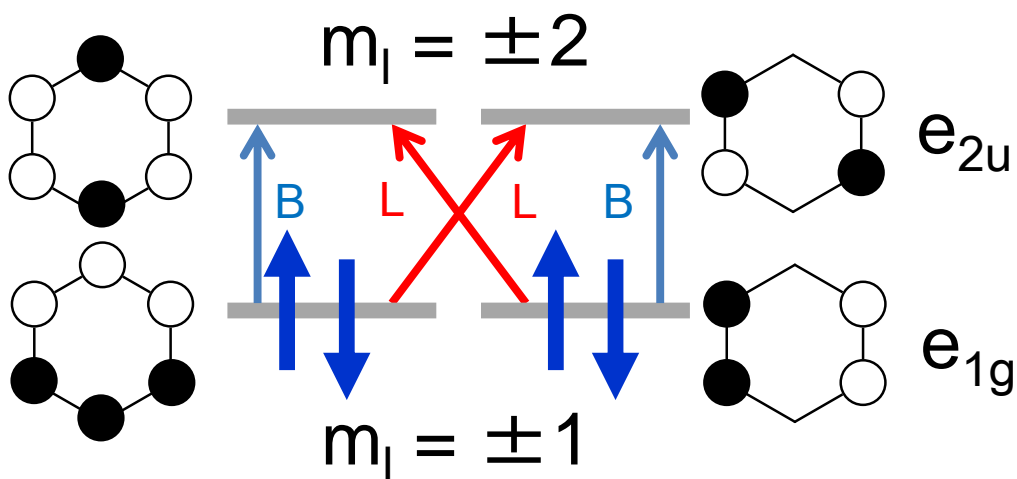


図 2-5 ベンゼンの分子軌道図とその対称性、及び基底電子配置

### (i)自由電子モデル<sup>6</sup>

ベンゼンは6員環に6個の $\pi$ 電子を有するため、低い軌道から順に電子を埋めていくと、HOMO（最高占有軌道）の磁気量子数  $m_l$  は $\pm 1$ 、LUMO（最低非占有軌道）の磁気量子数  $m_l$  は $\pm 2$  となる。ここで、HOMO から LUMO への電子遷移を考える。

図 2-5 にベンゼンの分子軌道図を示す。図 2-5 において垂直の青矢印で表される遷移は、磁気量子数の変化  $\Delta m_l = \pm 1$  の遷移である。基底状態からの遷移後、全磁気量子数  $M_L = \pm 1$  の二重に縮重した励起状態となる。一方、斜めの赤矢印で表される遷移は、 $\Delta m_l = \pm 3$  の遷移である。基底状態からの遷移後、 $M_L = \pm 3$  の二重に縮重した励起状態となる。軌道のエネルギーから考えると、これらの励起状態は等しいエネルギーであるように思えるが、電子間相互作用の違いにより  $M_L$  の大きな状態の方がエネルギーは低くなる。Platt の命名法により、 $M_L = \pm 1$  の励起状態への遷移に対応する吸収帯を B 帯、 $M_L = \pm 3$  の励起状態への遷移に対応する吸収帯を L 帯と呼ぶ。Laporte 則より、B 帯（縮重、 $\Delta m_l = \pm 1$ ）が許容遷移、L 帯（縮重、 $\Delta m_l = \pm 3$ ）が禁制遷移となる。実際、ベンゼンにおいて、①L 帯の縮重は解かれていること、②L 帯における吸収は完全に禁制でないことから、自由電子モデルは、実際の系を説明するものではないが、電子状態理解のために重要なモデルである。

### (ii)群論による解釈<sup>7</sup>

次に群論によって、ベンゼンの電子吸収を説明する。 $D_{6h}$  対称性を持つベンゼンの HOMO ( $e_{1g}$ )から LUMO ( $e_{2u}$ )への電子遷移は、それらの直積によって評価される。

$$e_{1g} \times e_{2u} = B_{1u} + B_{2u} + E_{1u} \quad (2-7)$$

$D_{6h}$  の指標表より、遷移電気双極子モーメント ( $\mu_x, \mu_y, \mu_z$ )の既約表現は、それぞれ既約表現  $A_{2u}$  ( $z$ )、 $E_{1u}$  ( $x, y$ )（縮重）に対応するため、以下の式で全対称  $A_{1g}$  となる場合、すなわち  $B_{1u} + B_{2u} + E_{1u}$  のうち  $E_{1u}$  への遷移のみが許容、 $B_{1u}$  と  $B_{2u}$  への遷移は禁制となる。

$$\mu_{j0} = \langle j | \mu | 0 \rangle = (B_{1u} + B_{2u} + E_{1u}) \times (A_{2u} + E_{1u}) \times A_{1g} \quad (2-8)$$

$$E_{1u} \times E_{1u} \times A_{1g} = A_{1g} \quad (2-9)$$

一方、 $B_{1u}$  と  $B_{2u}$  への遷移は、以下のような既約表現の和で表される。

$$B_{1u} \times (A_{2u} + E_{1u}) \times A_{1g} = B_{2g} + E_{2g} \quad (2-10)$$



$$B_{2u} \times (A_{2u} + E_{1u}) \times A_{1g} = B_{1g} + E_{2g} \quad (2-11)$$

ベンゼンの基準振動は、既約表現  $E_{2g}$  ( $x^2-y^2, xy$ ) であるため、これらの励起状態への電子遷移は、分子振動とのカップリングにより部分的に許容（直積が  $A_{1g}$ ）となる（バイブロニック許容遷移）。このように、群論の適用によって、ベンゼンの電子吸収スペクトルの特徴を定性的に説明することができる。これらの 3 つの電子吸収帯は、 $E_{1u}$  への遷移が自由電子モデルにおける B 帯、 $B_{1u}$ 、 $B_{2u}$  への遷移は  $L_a$ 、 $L_b$  帯にそれぞれ対応する。

### 2-2-3 ナフタレンの電子吸収<sup>8</sup>

ナフタレンは、310 nm 付近に  $L_b$  帯、280 nm 付近に  $L_a$  帯に帰属される弱い吸収ピーク、210, 207 nm 付近に B 帯 ( $B_a$ - $B_b$  帯) に帰属される強い吸収ピークが観測される。

#### (i) 自由電子モデル

図 2-6 にナフタレンの分子軌道図を示す。ナフタレンは 10 個の  $\pi$  電子を有するため、低い軌道から順に電子を埋めていくと、HOMO の磁気量子数  $m_l$  は  $\pm 2$ 、LUMO の磁気量子数  $m_l$  は  $\pm 3$  となる。そのため、軌道角運動量が  $M_L = \pm 1$  である励起状態への遷移に対応する B 帯、 $M_L = \pm 5$  である励起状態への遷移に対応するの L 帯が観測される。

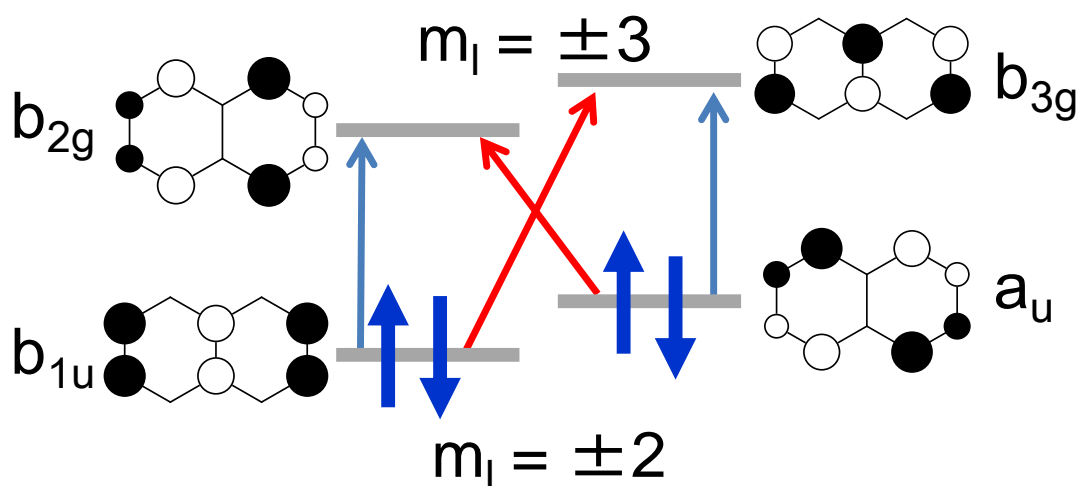


図 2-6 ナフタレンの分子軌道図とその対称性、及び基底電子配置

## (ii)群論による解釈

$D_{2h}$  対称性を持つナフタレンの HOMO-1 ( $b_{1u}$ )、HOMO ( $a_u$ )から LUMO ( $b_{2g}$ )、LUMO+1( $b_{3g}$ )への電子吸収は、ベンゼンと同様、直積により以下のようになる。

$$\text{HOMO-1} \rightarrow \text{LUMO}: \quad b_{1u} \times b_{2g} = B_{3u} \quad (2-12)$$

$$\text{HOMO-1} \rightarrow \text{LUMO+1}: \quad b_{1u} \times b_{3g} = B_{2u} \quad (2-13)$$

$$\text{HOMO} \rightarrow \text{LUMO}: \quad a_u \times b_{2g} = B_{2u} \quad (2-14)$$

$$\text{HOMO} \rightarrow \text{LUMO+1}: \quad a_u \times b_{3g} = B_{3u} \quad (2-15)$$

$D_{2h}$  の指標表より、遷移電気双極子モーメント ( $\mu_x, \mu_y, \mu_z$ )の既約表現は、それぞれ既約表現  $B_{3u}$  ( $x$ )、 $B_{2u}$  ( $y$ )、 $B_{1u}$  ( $z$ )に対応するため、4つの遷移は群論的に全て許容となる。既約表現  $B_{3u}$  である励起電子配置( $b_{1u}, b_{2g}$ )と ( $a_u, b_{3g}$ )、既約表現  $B_{2u}$  である( $b_{1u}, b_{3g}$ )と ( $a_u, b_{2g}$ )が、それぞれ配置間相互作用しあう。その結果、4つの励起状態における波動関数は以下のようになる。

$$|\Psi(B_{2u})\rangle = |(b_{1u}, b_{3g})\rangle - |(a_u, b_{2g})\rangle \quad (2-16)$$

$$|\Psi(B_{2u})\rangle = |(b_{1u}, b_{3g})\rangle + |(a_u, b_{2g})\rangle \quad (2-17)$$

$$|\Psi(B_{3u})\rangle = |(b_{1u}, b_{2g})\rangle - |(a_u, b_{3g})\rangle \quad (2-18)$$

$$|\Psi(B_{3u})\rangle = |(b_{1u}, b_{2g})\rangle + |(a_u, b_{3g})\rangle \quad (2-19)$$

これらは低エネルギーから順に  $L_b$ 、 $L_a$ 、 $B_b$ 、 $B_a$  帯に対応する。ナフタレンと同じ  $\pi$  電子を 10 個有するインドール環は、ナフタレンとのアナロジーにより電子遷移が命名される。

### 2-2-4 ポルフィリン類縁体の電子吸収<sup>9-10</sup>

ポルフィリンは、600 nm 付近に Q 帯と呼ばれる弱い吸収帯、400 nm 付近に Soret 帯と呼ばれる非常に大きな吸光係数を持つ吸収帯が観測される。一方、クロリンは、ポルフィリン環が還元された骨格をもつ芳香族  $\pi$  共役分子であり、660 nm に  $Q_y(0,0)$ 、580 nm に  $Q_x(0,0)$ 、430 nm と 380 nm に Soret 帯(B 帯)が観測される。分子構造は非常に似ているが (図 2-7)、これらの吸収スペクトル形状は異なる。そのため、ポルフィリンは赤色であるのに対し、クロリンは緑色をしている。これらの違いを、分子軌道の観点から説明する。

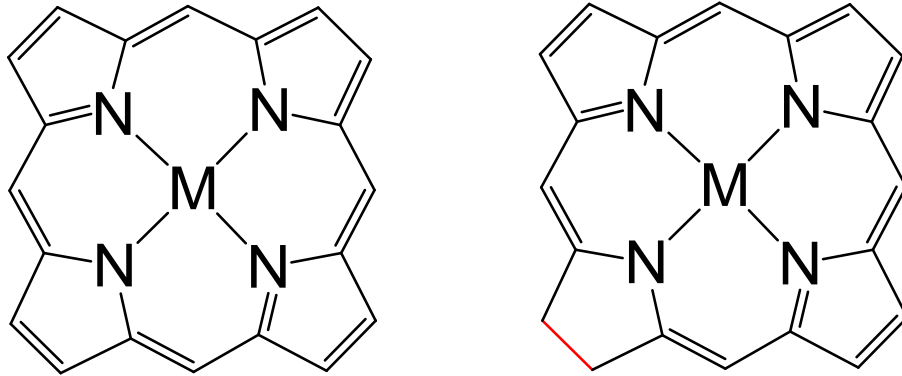


図 2-7 ポルフィリン環、クロリン環の分子構造

### (i)自由電子モデル

図 2-8 にポルフィリン、クロリンの分子軌道図を示す。ポルフィリンは 16 個の  $\pi$  電子を有するため、低い軌道から順に電子を埋めていくと、HOMO の磁気量子数  $m_l$  は  $\pm 4$ 、LUMO の磁気量子数  $m_l$  は  $\pm 5$  となる。そのため、軌道角運動量が  $M_L = \pm 1$  である励起状態への遷移に対応する Soret 帯(B 帯)、 $M_L = \pm 9$  である励起状態への遷移に対応する Q 帯(L 帯)が観測される。余談だが、ポルフィリンの Q 帯という呼称は、励起状態の軌道角運動量の”9”からきており、日本人によってつけられた。

### (ii)群論による解釈

$D_{4h}$  対称性をもつポルフィリンでは、対称性としては等しくないが、エネルギー的に偶然縮重した HOMO-1 ( $a_{1u}$ )と HOMO ( $a_{2u}$ )から、縮重した LUMO ( $e_{gx}, e_{gy}$ )への電子遷移に対応する直積は以下ようになる。

$$\text{HOMO-1} \rightarrow \text{LUMO}_x (a_{1u}, e_{gx}): a_{1u} \times e_{gx} = E_{uy} \quad (2-20)$$

$$\text{HOMO-1} \rightarrow \text{LUMO}_y (a_{1u}, e_{gy}): a_{1u} \times e_{gy} = E_{ux} \quad (2-21)$$

$$\text{HOMO} \rightarrow \text{LUMO}_x (a_{2u}, e_{gx}): a_{2u} \times e_{gx} = E_{ux} \quad (2-22)$$

$$\text{HOMO} \rightarrow \text{LUMO}_y (a_{2u}, e_{gy}): a_{2u} \times e_{gy} = E_{uy} \quad (2-23)$$

$D_{4h}$  の指標表より、遷移電気双極子モーメント ( $\mu_x, \mu_y, \mu_z$ )の既約表現は、それぞれ既約表現  $E_u (x,y)$ 、 $A_{2u} (z)$ に対応するため、4 つの遷移は群論的に全て許容となる。

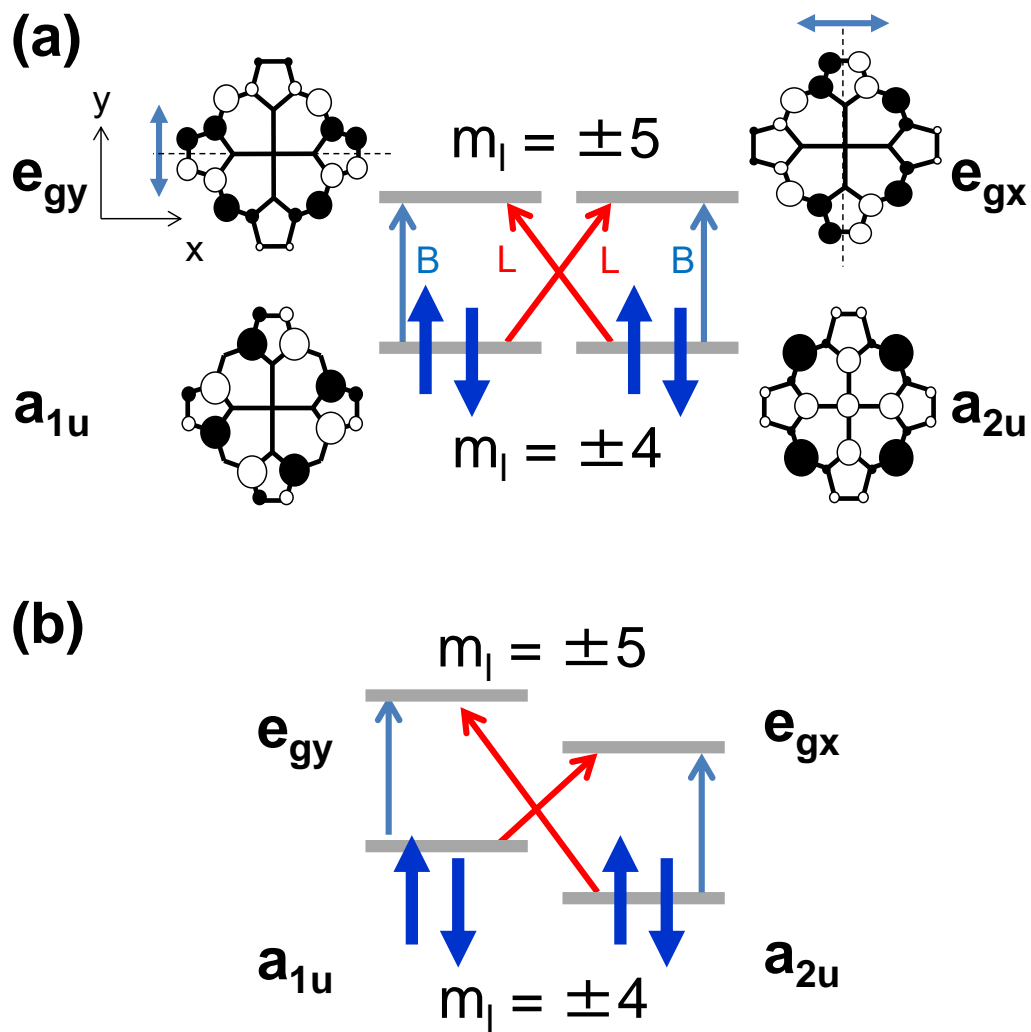


図 2-8 ポルフィリン(a)、及びクロリン(b)の分子軌道図とその対称性、及び基底電子配置

### (iii)配置間相互作用

既約表現  $E_{uy}$  である励起電子配置  $(a_{1u}, e_{gx})$  と  $(a_{2u}, e_{gy})$ 、既約表現  $E_{ux}$  である  $(a_{1u}, e_{gy})$  と  $(a_{2u}, e_{gx})$  が、それぞれ配置間相互作用しあう。同じ対称性を持った励起電子配置間の相互作用を考慮し、それらの線形結合によって波動関数を表すと以下のようなになる。

$$|\Psi(E_{uy})\rangle = c_1|(a_{1u}, e_{gx})\rangle + c_2|(a_{2u}, e_{gy})\rangle \quad (2-24)$$

$$|\Psi(E_{ux})\rangle = c_1|(a_{1u}, e_{gy})\rangle + c_2|(a_{2u}, e_{gx})\rangle \quad (2-25)$$

これらの波動関数の固有ベクトル  $(c_1, c_2)$  及び固有値  $(E)$  は、次の行列式を対角化することによって得られる。

$$\begin{vmatrix} |(a_{1u}, e_{gx})\rangle & |(a_{2u}, e_{gy})\rangle & |(a_{1u}, e_{gy})\rangle & |(a_{2u}, e_{gx})\rangle \\ H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} & H_{13} - ES_{13} & H_{14} - ES_{14} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} & H_{23} - ES_{23} & H_{24} - ES_{24} \\ H_{31} - ES_{31} & H_{32} - ES_{32} & H_{33} - ES_{33} & H_{34} - ES_{34} \\ H_{41} - ES_{41} & H_{42} - ES_{42} & H_{43} - ES_{43} & H_{44} - ES_{44} \end{vmatrix} = 0 \quad (2-26)$$

ここで、それぞれの対角要素は、以下のようにまとめることができる。

$$S_{\alpha\beta} = \begin{cases} 1(\alpha = \beta) \\ 0(\alpha \neq \beta) \end{cases} \quad (2-27)$$

$$H_{11} = \langle (a_{1u}, e_{gx}) | H | (a_{1u}, e_{gx}) \rangle = H_{33} \rightarrow E_1,$$

$$H_{12} = \langle (a_{1u}, e_{gx}) | H | (a_{2u}, e_{gy}) \rangle = H_{21} = H_{34} = H_{43} \rightarrow K_{12}$$

$$H_{13} = \langle (a_{1u}, e_{gx}) | H | (a_{1u}, e_{gy}) \rangle = H_{31} = 0, H_{14} = \langle (a_{1u}, e_{gx}) | H | (a_{2u}, e_{gx}) \rangle = H_{41} = 0$$

$$H_{22} = \langle (a_{2u}, e_{gy}) | H | (a_{2u}, e_{gy}) \rangle = H_{44} \rightarrow E_2$$

$$H_{23} = \langle (a_{2u}, e_{gy}) | H | (a_{1u}, e_{gy}) \rangle = H_{32} = 0, H_{24} = \langle (a_{2u}, e_{gy}) | H | (a_{2u}, e_{gx}) \rangle = H_{42} = 0$$

したがって、行列式は以下のようなになる。

$$\begin{vmatrix} E_1 - E & K_{12} & 0 & 0 \\ K_{12} & E_2 - E & 0 & 0 \\ 0 & 0 & E_1 - E & K_{12} \\ 0 & 0 & K_{12} & E_2 - E \end{vmatrix} = 0 \quad (2-28)$$

結局、 $2 \times 2$  の行列式の対角化を行えばいい。

$$\begin{vmatrix} E_1 - E & K_{12} \\ K_{12} & E_2 - E \end{vmatrix} = 0 \quad (2-29)$$

$$\rightarrow E = \frac{(E_1 + E_2) \pm \sqrt{(E_1 - E_2)^2 + 4K_{12}}}{2} \quad (2-30)$$

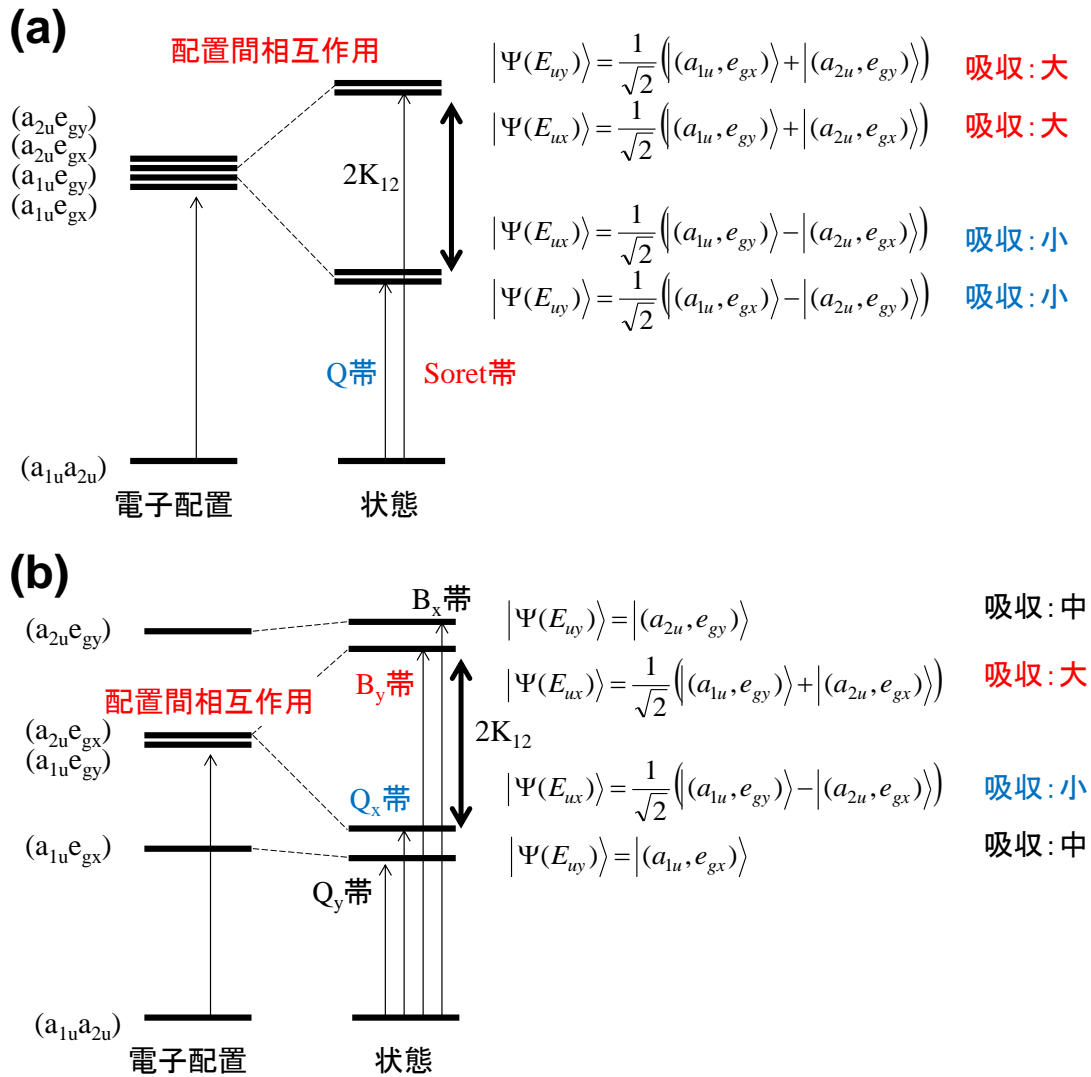


図 2-9 ポルフィリン(a)、クロリンの配置間相互作用と電子吸収の解釈

ポルフィリンの場合 ( $E_1 = E_2$ )  $\rightarrow E = E_1 \pm K_{12}$  (2-31)

$$\begin{pmatrix} E_1 - E & K_{12} \\ K_{12} & E_2 - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = 0, \text{ および規格化条件 } \langle \Psi(E_{uy}) | \Psi(E_{uy}) \rangle = 1 \text{ より}$$

$$|\Psi(E_{uy})\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} |(a_{1u}, e_{gx})\rangle \pm \frac{1}{\sqrt{2}} |(a_{2u}, e_{gy})\rangle, \quad E = E_1 \pm K_{12} \quad (2-32)$$

$|\Psi(\mathbf{E}_{ux})\rangle$ も同様であるため、それぞれの状態は縮重している。さて、低励起状態における遷移電気双極子モーメントは以下ようになる。

$$\begin{aligned}\mu &= \frac{1}{\sqrt{2}} \langle (a_{1u} e_{gx}) - (a_{2u} e_{gy}) | \mu | (a_{1u} a_{2u}) \rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \langle (a_{1u} e_{gx}) | \mu | (a_{1u} a_{2u}) \rangle - \langle (a_{2u} e_{gy}) | \mu | (a_{1u} a_{2u}) \rangle \right) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \langle e_{gx} | \mu | a_{2u} \rangle - \langle e_{gy} | \mu | a_{1u} \rangle \right)\end{aligned}$$

一方、高励起状態では、

$$\begin{aligned}\mu &= \frac{1}{\sqrt{2}} \langle (a_{1u} e_{gx}) + (a_{2u} e_{gy}) | \mu | (a_{1u} a_{2u}) \rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \langle e_{gx} | \mu | a_{2u} \rangle + \langle e_{gy} | \mu | a_{1u} \rangle \right)\end{aligned}$$

低励起状態への遷移（Q 帯）においては、二つの遷移双極子モーメントの差で表されるのに対し、高い励起状態への遷移（Soret 帯）、二つの遷移双極子モーメントの和で表される。すなわち、Q 帯における弱い吸収、Soret 帯における強い吸収は、配置間相互作用によって説明することができる（図 2-9）。

一方クロリンは、ポルフィリン環の還元により、その部位に軌道の広がりを持つ  $a_{1u}$ 、及び  $e_{gy}$  分子軌道（ $D_{4h}$  でないため便宜上の表記）のエネルギーが上昇する。そのため、 $(a_{1u}, e_{gy})$  と  $(a_{2u}, e_{gx})$  の間の配置間相互作用はポルフィリンと同様であるのに対し、 $(a_{1u}, e_{gx})$  と  $(a_{2u}, e_{gy})$  の間の配置間相互作用は弱くなる。ここで、 $(a_{1u}, e_{gx})$  ( $a_{2u}, e_{gy}$ ) 間の配置間相互作用を近似的に無視すると、図 2-9 に示すような 4 つの励起状態で表される。ポルフィリンと同様の議論により、二つの遷移双極子モーメントの差で表される遷移（ $Q_x$  帯）の吸収は弱く、和で表される遷移（ $B_x$  帯）の吸収は強くなる。 $(a_{1u}, e_{gx}) \leftarrow (a_{1u}, a_{2u})$  遷移（ $Q_y$  帯）、及び  $(a_{2u}, e_{gy}) \leftarrow (a_{1u}, a_{2u})$  遷移（ $B_y$  帯）の吸収は、 $Q_x$  帯より強く、 $B_x$  帯より弱くなる。

### 2-2-5 会合体の電子吸収<sup>11</sup>

平面性の高い芳香族化合物は、 $\pi$ - $\pi$  相互作用、静電相互作用、水素結合、疎水性相互作用などの比較的弱い結合によって超分子会合体を形成することが一般的によく知られている。これらは単量体の時とは異なる光物性を示す。例えば、複数の発色団によって系全体の励起状態が非局

在化し（励起子）、それらが相互作用することによって（励起子相互作用）、電子吸収スペクトルが変化する。ここでは、励起子相互作用の定性的な解釈、励起子相互作用の量子力学論について述べる。

### (i) 励起子相互作用の定性的解釈

例としてベンゼン環のダイマーを考える。矢印は遷移電気双極子モーメントを表している。遷移電気双極子モーメントの配置は、(a) face-to-face 型、(b) head-to-tail (slipped-stack) 型、(c) oblique 型の3つが考えられる（図 2-10）。

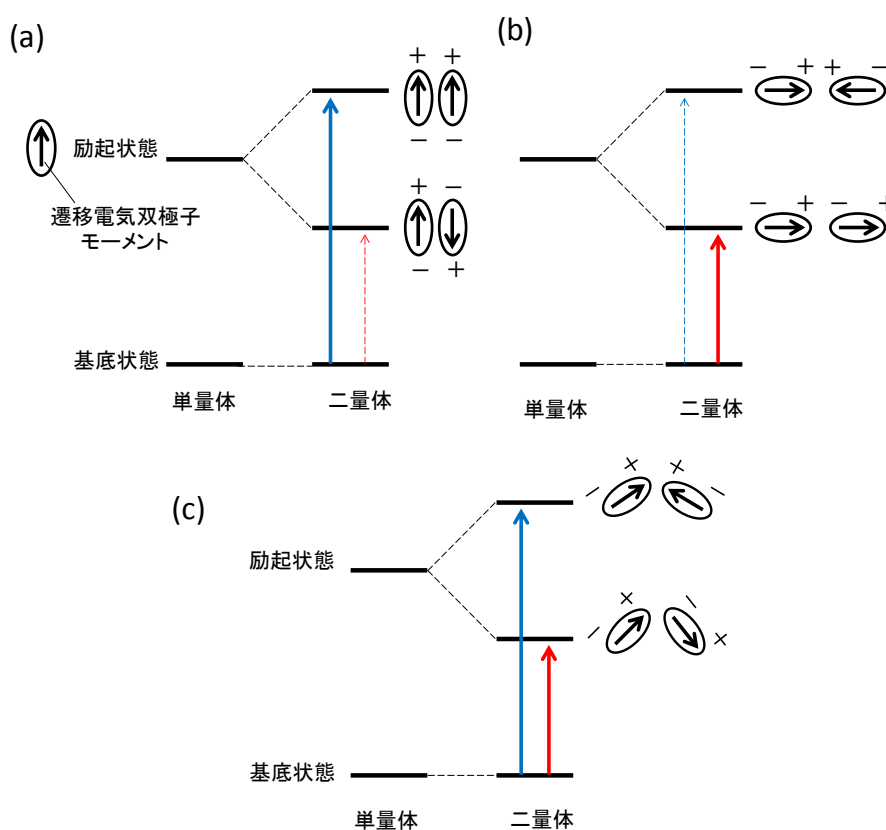


図 2-10 励起子相互作用の概念図

Face-to-face 型の場合、遷移電気双極子モーメント同士の反平行な配置により生じるクーロン引力により安定化した状態と、平行な配置により生じたクーロン反発により不安定化した状態とに分裂する。このうち、反平行配置で表される励起状態は、遷移電気双極子モーメントの和が相殺されるため（遷移禁制）、高エネルギーの平行配置で表される状態への遷移のみが許容になる。その結果、吸収帯は単量体と比べてブルーシ



フトする。この会合様式はしばしば H 会合体とも呼ばれる。

Head-to-tail 型の場合、遷移電気双極子モーメントが同方向な配置により生じるクーロン引力により安定化した状態と、逆方向な配置により生じたクーロン反発により不安定化した状態とに分裂する。このうち、逆方向配置で表される励起状態は、遷移電気双極子モーメントの和が相殺されるため（遷移禁制）、低エネルギーの同方向配置で表される状態への遷移のみが許容になる。その結果、吸収帯は単量体と比べてレッドシフトする。この会合様式はしばしば J 会合体とも呼ばれる。

oblique 型の場合、二つの配置が考えられるが、どちらの配置も遷移電気双極子モーメントの和は相殺されない。そのため、どちらも許容となる。この場合、分散型の強い円偏光二色性（励起子 CD）が観測される。詳しくは 2-3-1（励起子キラリティー法）で述べる。

### (ii) 等価二発色団系の励起子相互作用

ここでは、量子化学的に励起相互作用を考え、電子吸収スペクトルの変化（短波長、長波長シフト）を議論する。等価な二個の発色団 A、B からなる二発色団系を考える（図 2-11）。

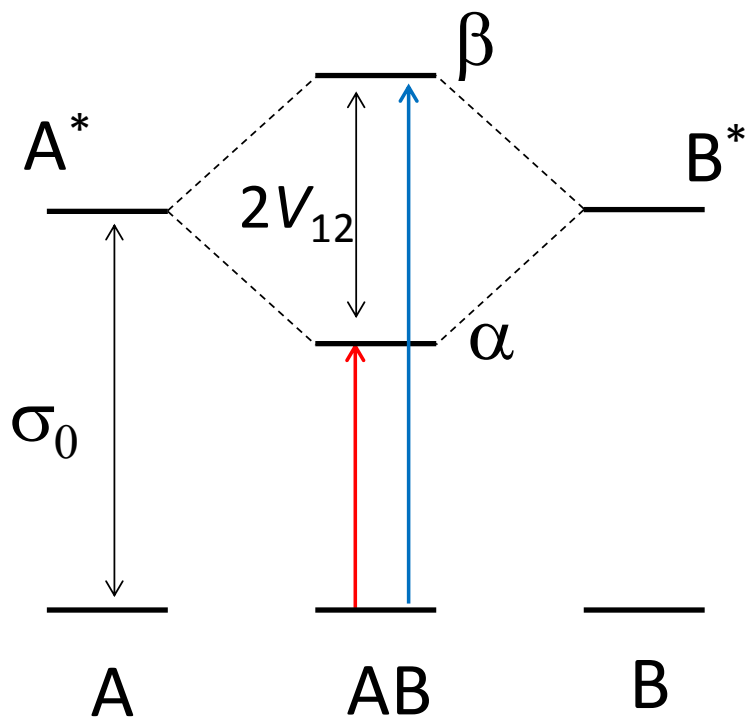


図 2-11 等価二発色団系の励起子相互作用

各発色団の波動関数は次のように表される。

基底状態： $\varphi_A \varphi_B$

励起状態： $\varphi_A^*, \varphi_B^*$

ここに、各発色団は励起  $0 \rightarrow j$  を行い、また、二つの発色団間に軌道の重なりはないものとする。

系全体のハミルトニアンは次式で表される。

$$H = H_A + H_B + H_{AB} \quad (2-33)$$

$H_A$  と  $H_B$  は、それぞれ各グループ A と B の独自のハミルトニアン演算子であり、 $H_{AB}$  は二つのグループ A と B 間の相互作用エネルギー項に相当する。

### 基底状態の波動関数とエネルギー

系全体の基底状態の波動関数は成分の波動関数の積で表すことができる。

$$\psi_0 = \varphi_A \varphi_B \quad (2-34)$$

基底状態における系全体のエネルギーは波動関数  $\psi_0$  にハミルトニアン演算子を作用させ、配置空間で積分することにより得られる。

$$E = \langle \psi_0 | H | \psi_0 \rangle$$

$$= \langle \varphi_A \varphi_B | H_A + H_B + H_{AB} | \varphi_A \varphi_B \rangle$$

$$= \langle \varphi_A \varphi_B | H_A | \varphi_A \varphi_B \rangle + \langle \varphi_A \varphi_B | H_B | \varphi_A \varphi_B \rangle + \langle \varphi_A \varphi_B | H_{AB} | \varphi_A \varphi_B \rangle$$

第三項は基底状態における二つの発色団間の相互作用、すなわち発色団の永久双極子モーメント間の相互作用エネルギーに相当する。ベンゼン、ナフタレン、アントラセンといった非極性発色団の場合には永久双極子モーメントは 0 のため、この項は消失する。

$$E = \langle \varphi_A | H_A | \varphi_A \rangle \langle \varphi_B | \varphi_B \rangle + \langle \varphi_B | H_B | \varphi_B \rangle \langle \varphi_A | \varphi_A \rangle$$

波動関数  $\varphi_A$  と  $\varphi_B$  は規格化されているので、

$$\langle \varphi_A | \varphi_A \rangle = \langle \varphi_B | \varphi_B \rangle = 1$$

各発色団の基底状態のエネルギー準位を 0 に取っているため、系全体の基底状態のエネルギーも 0 となる。

$$E = \langle \varphi_A | H_A | \varphi_A \rangle + \langle \varphi_B | H_B | \varphi_B \rangle = 0 \quad (2-35)$$

### 励起状態の波動関数とエネルギー

一つの発色団が励起状態にあり、もう一つの発色団は基底状態にある一重励起状態を考える。一重励起状態の波動関数は二つの波動関数  $\varphi_A^*$  ( $\varphi_A$ )、 $\varphi_B$  ( $\varphi_B^*$ )の積となる。系全体の波動関数は二つの波動関数の一次結合として表される。

$$\Psi_a = C_1 \varphi_A^* \varphi_B + C_2 \varphi_A \varphi_B^* \quad (2-36)$$

係数とエネルギー準位は変分法によって計算することができる。二次の永年方程式は次のように表せる。

$$\begin{vmatrix} H_{AA} - E & H_{AB} - ES_{AB} \\ H_{AB} - ES_{AB} & H_{BB} - E \end{vmatrix} = 0 \quad (2-37)$$

$$H_{AA} = \langle \varphi_A^* \varphi_B | H | \varphi_A^* \varphi_B \rangle \quad (2-38)$$

$$H_{AB} = \langle \varphi_A^* \varphi_B | H | \varphi_A \varphi_B^* \rangle \quad (2-39)$$

$$H_{BB} = \langle \varphi_A \varphi_B^* | H | \varphi_A \varphi_B^* \rangle \quad (2-40)$$

$$S_{AB} = \langle \varphi_A^* \varphi_B | \varphi_A \varphi_B^* \rangle \quad (2-41)$$

$$\begin{aligned} S_{AB} &= \langle \varphi_A^* \varphi_B | \varphi_A \varphi_B^* \rangle \\ &= \langle \varphi_A^* | \varphi_A \rangle \langle \varphi_B | \varphi_B^* \rangle = 0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} H_{AA} &= \langle \varphi_A^* \varphi_B | H_A + H_B + H_{AB} | \varphi_A^* \varphi_B \rangle \\ &= \langle \varphi_A^* \varphi_B | H_A | \varphi_A^* \varphi_B \rangle + \langle \varphi_A^* \varphi_B | H_B | \varphi_A^* \varphi_B \rangle + \langle \varphi_A^* \varphi_B | H_{AB} | \varphi_A^* \varphi_B \rangle \\ &= \langle \varphi_A^* | H_A | \varphi_A^* \rangle \langle \varphi_B | \varphi_B \rangle + \langle \varphi_B | H_B | \varphi_B \rangle \langle \varphi_A^* | \varphi_A^* \rangle + \langle \varphi_A^* \varphi_B | H_{AB} | \varphi_A^* \varphi_B \rangle \\ &= \sigma_0 + 0 + 0 \end{aligned}$$

第一項は発色団 A の励起状態のエネルギーであり、 $\sigma_0$ と定義される。第二項は発色団 B の基底状態のエネルギーであるので 0 となる。第三項は励起状態にある発色団 A と基底状態にある発色団 B の間の相互作用エネルギー、すなわち励起状態の永久双極子モーメントと基底状態の永久双極子モーメント間の双極子-双極子相互作用項であり、非極性の場合、0 となる。

$$\begin{aligned} H_{AB} &= \langle \varphi_A^* \varphi_B | H | \varphi_A \varphi_B^* \rangle \\ &= \langle \varphi_A^* \varphi_B | H_A | \varphi_A \varphi_B^* \rangle + \langle \varphi_A^* \varphi_B | H_B | \varphi_A \varphi_B^* \rangle + \langle \varphi_A^* \varphi_B | H_{AB} | \varphi_A \varphi_B^* \rangle \\ &= \langle \varphi_A^* | H_A | \varphi_A \rangle \langle \varphi_B | \varphi_B^* \rangle + \langle \varphi_B | H_B | \varphi_B \rangle \langle \varphi_A^* | \varphi_A \rangle + \langle \varphi_A^* \varphi_B | H_{AB} | \varphi_A \varphi_B^* \rangle \\ &= 0 + 0 + \langle \varphi_A^* \varphi_B | H_{AB} | \varphi_A \varphi_B^* \rangle \end{aligned}$$

第三項は二つの発色団 A と B の遷移電気双極子モーメント間の双極子-双極子相互作用エネルギーに相当する。遷移電気双極子モーメントは励起  $0 \rightarrow j$  によって引き起こされる発色団の電荷の分極によるものであり、UV 強度に比例する。それゆえ、非対角項  $H_{AB}$  は 0 でない値を持ち、点双極子近似で次のように表される。

$$H_{AB} = V_{AB} \quad (2-42)$$

$$V_{AB} = \frac{1}{r_{AB}^3} \left\{ \boldsymbol{\mu}_A \cdot \boldsymbol{\mu}_B - \frac{3(\boldsymbol{\mu}_A \cdot \mathbf{r}_{AB})(\boldsymbol{\mu}_B \cdot \mathbf{r}_{AB})}{r_{AB}^2} \right\} \quad (2-43)$$

永年方程式は次のようになる。

$$\begin{bmatrix} \sigma_0 - E & V_{AB} \\ V_{AB} & \sigma_0 - E \end{bmatrix} = 0 \quad (2-44)$$

よって固有値は以下のようになる。

$$E = \sigma_0 \pm V_{AB} \quad (2-45)$$

固有関数は以下の式から求められる。

$$\begin{pmatrix} \sigma_0 - E & V_{AB} \\ V_{AB} & \sigma_0 - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \end{pmatrix} = 0 \quad (2-46)$$

規格化条件

$$\langle \psi_a^* | \psi_a \rangle = C_1^2 + C_2^2 = 1 \quad (2-47)$$

$\alpha$  状態の場合

$$C_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \quad C_2 = -\frac{1}{\sqrt{2}} \quad (2-48)$$

$\beta$  状態の場合

$$C_1 = C_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \quad (2-49)$$

以上をまとめると、

$\alpha$  状態

$$\text{波動関数} \quad \Psi_a^{*\alpha} = \frac{1}{\sqrt{2}} \varphi_A^* \varphi_B - \frac{1}{\sqrt{2}} \varphi_A \varphi_B^* \quad (2-50)$$

$$\text{エネルギー準位} \quad E = \sigma_0 - V_{AB} \quad (2-51)$$

$\beta$  状態

$$\text{波動関数} \quad \Psi_a^{*\beta} = \frac{1}{\sqrt{2}} \varphi_A^* \varphi_B + \frac{1}{\sqrt{2}} \varphi_A \varphi_B^* \quad (2-52)$$

$$\text{エネルギー準位} \quad E = \sigma_0 + V_{AB} \quad (2-53)$$

$$\begin{aligned} \mu_{0j}^\alpha &= \langle \varphi_A \varphi_B | \mu | \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_A^* \varphi_B - \varphi_A \varphi_B^*) \rangle \\ &= \langle \varphi_A \varphi_B | \mu_A + \mu_B | \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_A^* \varphi_B - \varphi_A \varphi_B^*) \rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \langle \varphi_A \varphi_B | \mu_A | \varphi_A^* \varphi_B \rangle - \langle \varphi_A \varphi_B | \mu_A | \varphi_A \varphi_B^* \rangle \} \\ &\quad + \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \langle \varphi_A \varphi_B | \mu_B | \varphi_A^* \varphi_B \rangle - \langle \varphi_A \varphi_B | \mu_B | \varphi_A \varphi_B^* \rangle \} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \langle \varphi_A | \mu_A | \varphi_A^* \rangle \langle \varphi_B | \varphi_B \rangle - \langle \varphi_A | \mu_A | \mu_A \rangle \langle \varphi_B | \varphi_B^* \rangle \} \\ &\quad + \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \langle \varphi_B | \mu_B | \varphi_B \rangle \langle \varphi_A | \varphi_A^* \rangle - \langle \varphi_B | \mu_B | \mu_B^* \rangle \langle \varphi_A | \varphi_A^* \rangle \} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \langle \varphi_A | \mu_A | \varphi_A^* \rangle - \langle \varphi_B | \mu_B | \varphi_B^* \rangle \} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\mu_A - \mu_B) \end{aligned} \quad (2-54)$$

同様にして  $\beta$  状態では、

$$\mu_{0j}^\beta = \frac{1}{\sqrt{2}} (\mu_A + \mu_B) \quad (2-55)$$

### (iii)Face-to-face 型

遷移電気双極子モーメントが平行な配置である状態を  $\alpha$  状態とした場合、

$$V_{AB} = \frac{|\boldsymbol{\mu}_A| \cdot |\boldsymbol{\mu}_B|}{|\mathbf{r}_{AB}^3|} \left\{ \mathbf{e}_A \cdot \mathbf{e}_B - \frac{3(\mathbf{e}_A \cdot \mathbf{e}_{AB})(\mathbf{e}_B \cdot \mathbf{e}_{AB})}{e_{AB}^2} \right\}$$

$$\mathbf{e}_A = (1,0,0)$$

$$\mathbf{e}_B = (1,0,0)$$

$$\mathbf{e}_{AB} = (0,1,0)$$

$$V_{AB} = \frac{|\boldsymbol{\mu}_A| \cdot |\boldsymbol{\mu}_B|}{|\mathbf{r}_{AB}^3|} \left\{ 1 - 3 \frac{0}{1} \right\} > 0$$

$$\alpha \text{ 状態が低状態となり、} \boldsymbol{\mu}_{0j}^\alpha \frac{1}{\sqrt{2}} (\boldsymbol{\mu}_A - \boldsymbol{\mu}_B) = 0$$

$$\beta \text{ 状態が高状態となり、} \boldsymbol{\mu}_{0j}^\beta = \frac{1}{\sqrt{2}} (\boldsymbol{\mu}_A + \boldsymbol{\mu}_B) \neq 0$$

これより、単量体より短波長シフトする。

### (iv)Head-to-tail 型

遷移電気双極子モーメントが同方向配置である状態を  $\alpha$  状態とした場合、

$$V_{AB} = \frac{|\boldsymbol{\mu}_A| \cdot |\boldsymbol{\mu}_B|}{|\mathbf{r}_{AB}^3|} \left\{ \mathbf{e}_A \cdot \mathbf{e}_B - \frac{3(\mathbf{e}_A \cdot \mathbf{e}_{AB})(\mathbf{e}_B \cdot \mathbf{e}_{AB})}{e_{AB}^2} \right\}$$

$$\mathbf{e}_A = (1,0,0)$$

$$\mathbf{e}_B = (1,0,0)$$

$$\mathbf{e}_{AB} = (1,0,0)$$

$$V_{AB} = \frac{|\boldsymbol{\mu}_A| \cdot |\boldsymbol{\mu}_B|}{|\mathbf{r}_{AB}^3|} \left\{ 1 - 3 \frac{1}{1} \right\} < 0$$

$$\alpha \text{ 状態が高状態となり、} \boldsymbol{\mu}_{0j}^\alpha \frac{1}{\sqrt{2}} (\boldsymbol{\mu}_A - \boldsymbol{\mu}_B) = 0$$

$$\beta \text{ 状態が低状態となり、} \boldsymbol{\mu}_{0j}^\beta = \frac{1}{\sqrt{2}} (\boldsymbol{\mu}_A + \boldsymbol{\mu}_B) \neq 0$$

これより、単量体より長波長シフトする。

### 2-2-6 高分子会合体の電子吸収<sup>12</sup>

前述したように、分子会合体では、電子吸収スペクトル波長のシフトにより、その会合構造を決定することができる。一方、励起子相互作用は、芳香族化合物自体がオリゴマーになると、弱くなることが理論的、実験的に実証されている。例えば、face-to-face 型オリゴチオフェンの会合体は、非会合体に比べて短波長シフトするが、そのシフト幅はチオフェンの数増加に従って減少する。高分子になるとより顕著な現象が起こる。例えば、ポリチオフェンでは、face-to-face 型会合体形成によって長波長シフトする。これは、会合による鎖内の有効共役長の拡張による長波長シフト幅などのその他の効果が、励起子相互作用由来のわずかな短波長シフトに打ち勝つことに起因する。すなわち、高分子の会合体では、波長のシフトによっては会合構造を言い当てることはできない。もう一つの特徴としては、クリアな振動構造が観測されることである。これは、チオフェン環に存在するビニル基の対称伸縮に由来する。高分子会合体の電子吸収は、鎖間励起子相互作用と鎖内振電相互作用を考慮することによって説明される。

$$|\Psi\rangle = \sum_{n,v} c_{n,v} |n,v\rangle \quad (2-56)$$

$$\begin{vmatrix} \sigma_{00}+D-\varepsilon & 0 & 0 & V_{12} & V_{12} & V_{12} \\ 0 & \sigma_{00}+D-\varepsilon+\omega & 0 & V_{12} & V_{12} & V_{12} \\ 0 & 0 & \sigma_{00}+D-\varepsilon+2\omega & V_{12} & V_{12} & V_{12} \\ V_{12} & V_{12} & V_{12} & \sigma_{00}+D-\varepsilon & 0 & 0 \\ V_{12} & V_{12} & V_{12} & 0 & \sigma_{00}+D-\varepsilon+\omega & 0 \\ V_{12} & V_{12} & V_{12} & 0 & 0 & \sigma_{0-0}+D-\varepsilon+2\omega \end{vmatrix} = 0 \quad (2-57)$$

face-to-face 型会合体では、最短波長の吸収が強められ、head-to-tail 型会合体では、最長波長の吸収が強められるため、吸収ピークのシフトではなく、スペクトル形状によって会合構造を予想することができる。

### 2-3 円偏光二色性<sup>13</sup>

円偏光二色性(Circular Dichroism)とは、キラル分子において右円偏光と左円偏光の吸収差を生じる現象のことをいう (図 2-12)。

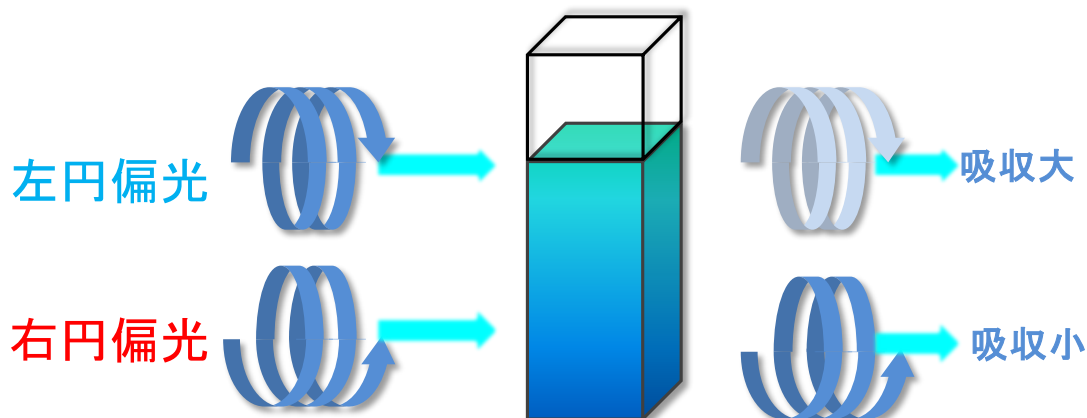


図 2-12 円偏光二色性の概念図

実験としては、右円偏光と左円偏光を光源にして、それらに対する試料のモル吸光係数  $\epsilon_L$ 、 $\epsilon_R$  を求める。

$$\Delta\epsilon = \epsilon_L - \epsilon_R \quad (2-58)$$

ほとんどの場合、CD 測定データは楕円率  $\theta$  で表される。楕円率  $\theta$  とモル吸光係数差  $\Delta\epsilon$  との間には以下の関係式が成り立つ<sup>2</sup>。

$$\Delta\epsilon = \frac{\theta}{32982cl} \quad (2-59)$$

$\Delta\epsilon$  : モル吸光係数差 [ $\text{cm}^2/\text{mmol}$ ]

$\theta$  : 楕円率 [mdeg]

$c$  : モル濃度 [mol/L]

$l$  : セル長 [cm]

楕円率  $\theta$  をモル濃度  $c$  とセル長  $l$  で割った値をモル楕円率  $[\theta]$  と呼ぶ。

$$[\theta] = \frac{\theta}{10cl} \quad (2-60)$$

$[\theta]$  : モル楕円率 [ $\text{deg} \cdot \text{cm}^2/\text{dmol}$ ]

$\theta$  : 楕円率 [mdeg]

$c$  : モル濃度 [mol/L]

$l$  : セル長 [cm]



円偏光二色性測定においても以下の式が成り立つ。

$$\Delta \text{Abs} = \Delta \epsilon l \quad (2-61)$$

そのため、 $\Delta \text{Abs}$  は測定で得られた楕円率から以下のように変換される。

$$\Delta \text{Abs} = \frac{\theta}{32.982} \quad (2-62)$$

従って、 $g$  値( $=\Delta \text{Abs}/\text{Abs}$ )は以下の通りに計算できる。

$$g_{\text{CD}} = \frac{\Delta \text{Abs}}{\text{Abs}} = \frac{\theta \times 10^{-3}}{32.982 \times \text{Abs}} \quad (2-63)$$

### 2-3-1 励起子キラリティー法の量子論<sup>14-15</sup>

CD Cotton 効果の符号及び強度を表す理論的パラメータである旋光強度  $R$  は理論的に以下の式で表されることが Rosenfeld によって導かれた。

$$R = \text{Im}\{\langle 0|\boldsymbol{\mu}|j\rangle \cdot \langle j|\boldsymbol{m}|0\rangle\} \quad (2-64)$$

$R$  は  $0 \rightarrow j$  遷移に対する旋光強度、 $\text{Im}$  は $\{\}$ 内の項の虚数部分をとることを意味する。 $\boldsymbol{\mu}$  は遷移電気双極子モーメントのベクトル演算子、 $\boldsymbol{m}$  は遷移磁気双極子モーメントのベクトル演算子を表している。 $0$ 、 $j$  は基底状態及び励起状態の波動関数である。すなわち、旋光強度は遷移電気双極子モーメントと遷移磁気電気双極子モーメントの内積の虚数部分に等しい。図 2-13 に示すように、この二つの内積の符号は、逆巻螺旋のときに反対になる。

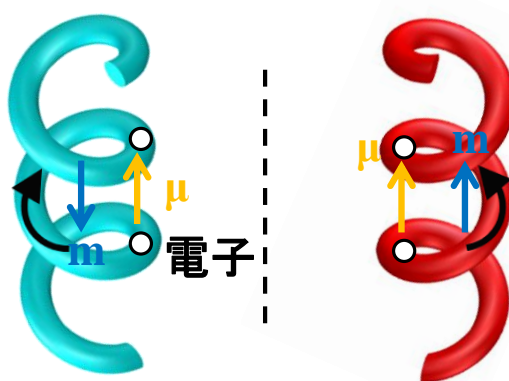


図 2-13 旋光強度の定性的解釈

### 遷移磁気双極子モーメント

系全体の磁気双極子モーメントの演算子は次のように定義される。

$$\mathbf{m} = \sum_i \mathbf{m}_i = \frac{e}{2mc} \sum_i \sum_s \mathbf{r}_{is} \times \mathbf{p}_{is} \quad (2-65)$$

$\mathbf{p}_{is}$  はグループ  $i$  の電子  $s$  の運動量、 $\mathbf{r}_{is}$  は原点からグループ  $i$  の電子  $s$  の距離ベクトルである。距離ベクトルは二つの部分に分けることができる (図 2-14)。

$$\mathbf{r}_{is} = \mathbf{R}_i + \mathbf{r}'_{is} \quad (2-66)$$

これを用いて磁気モーメント演算子は二つの項に分けられる。

$$\mathbf{m}_i = \frac{e}{2mc} \mathbf{R}_i \times \sum_s \mathbf{p}_{is} + \frac{e}{2mc} \sum_s \mathbf{r}'_{is} \times \mathbf{p}_{is} \quad (2-67)$$

第二項は内部磁気モーメント演算子であり、次のように表せる。

$$\mathbf{m}_i = \frac{e}{2mc} \mathbf{R}_i \times \mathbf{p}_i + \mathbf{M}_i \quad (2-68)$$

$$\mathbf{p}_i = \sum_s \mathbf{p}_{is} \quad (2-69)$$

$$\mathbf{M}_i = \frac{e}{2mc} \sum_s \mathbf{r}'_{is} \times \mathbf{p}_{is} \quad (2-70)$$

系全体の磁気双極子モーメントは次のように表される。

$$\mathbf{m} = \frac{e}{2mc} \sum_i \mathbf{R}_i \times \mathbf{p}_i + \sum_i \mathbf{M}_i \quad (2-71)$$

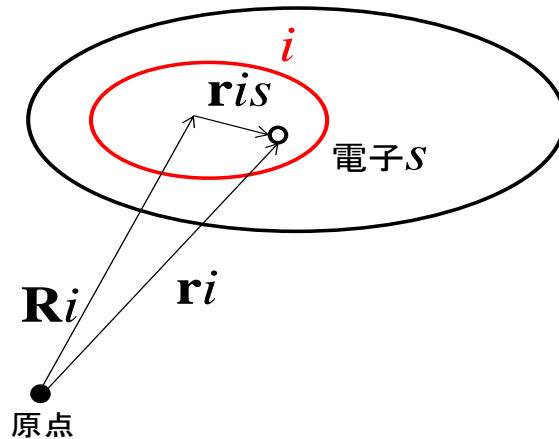


図 2-14 磁気双極子モーメント

系全体の基底状態 0 から励起状態  $j$  への遷移磁気双極子モーメントは次式で表される。

$$\langle j|\mathbf{m}|0\rangle = \mathbf{m}_{j0} \quad (2-72)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{m}_{j0}^\alpha &= \left\langle \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_A^* \varphi_B - \varphi_A \varphi_B^*) | \mathbf{m} | \varphi_A \varphi_B \right\rangle \\ &= \left\langle \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_A^* \varphi_B - \varphi_A \varphi_B^*) \left| \frac{e}{2mc} \mathbf{R}_A \times \mathbf{p}_A + \mathbf{M}_A + \frac{e}{2mc} \mathbf{R}_B \times \mathbf{p}_B + \mathbf{M}_B \right| \varphi_A \varphi_B \right\rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{e}{2mc} \langle \varphi_A^* \varphi_B - \varphi_A \varphi_B^* | \mathbf{R}_A \times \mathbf{p}_A | \varphi_A \varphi_B \rangle \\ &\quad + \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{e}{2mc} \langle \varphi_A^* \varphi_B - \varphi_A \varphi_B^* | \mathbf{R}_B \times \mathbf{p}_B | \varphi_A \varphi_B \rangle \\ &\quad + \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \langle \varphi_A^* \varphi_B - \varphi_A \varphi_B^* | \mathbf{M}_A | \varphi_A \varphi_B \rangle + \langle \varphi_A^* \varphi_B - \varphi_A \varphi_B^* | \mathbf{M}_B | \varphi_A \varphi_B \rangle \} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{e}{2mc} \{ \langle \varphi_A^* \varphi_B | \mathbf{R}_A \times \mathbf{p}_A | \varphi_A \varphi_B \rangle - \langle \varphi_A \varphi_B^* | \mathbf{R}_A \times \mathbf{p}_A | \varphi_A \varphi_B \rangle \} \\ &\quad + \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{e}{2mc} \{ \langle \varphi_A^* \varphi_B | \mathbf{R}_B \times \mathbf{p}_B | \varphi_A \varphi_B \rangle - \langle \varphi_A \varphi_B^* | \mathbf{R}_B \times \mathbf{p}_B | \varphi_A \varphi_B \rangle \} \\ &\quad + \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \langle \varphi_A^* \varphi_B | \mathbf{M}_A | \varphi_A \varphi_B \rangle - \langle \varphi_A \varphi_B^* | \mathbf{M}_A | \varphi_A \varphi_B \rangle \} \\ &\quad + \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \langle \varphi_A^* \varphi_B | \mathbf{M}_B | \varphi_A \varphi_B \rangle - \langle \varphi_A \varphi_B^* | \mathbf{M}_B | \varphi_A \varphi_B \rangle \} \end{aligned}$$

第二項、第三項、第六項、第七項は 0 であるので、

$$\begin{aligned} \mathbf{m}_{j0}^\alpha &= \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{e}{2mc} \{ \mathbf{R}_A \times \langle \varphi_A^* | \mathbf{p}_A | \varphi_A \rangle - \mathbf{R}_B \times \langle \varphi_B^* | \mathbf{p}_B | \varphi_B \rangle \} \\ &\quad + \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \langle \varphi_A^* | \mathbf{M}_A | \varphi_A \rangle - \langle \varphi_B^* | \mathbf{M}_B | \varphi_B \rangle \} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{e}{2mc} (\mathbf{R}_A \times \mathbf{p}_A - \mathbf{R}_B \times \mathbf{p}_B) + \frac{1}{\sqrt{2}} (\mathbf{M}_A - \mathbf{M}_B) \end{aligned}$$

一般的に通常の化合物の  $\pi$ - $\pi^*$ 遷移の内部遷移磁気モーメントは 0、あるいは比較的小さいので、第二項は無視することができる。

グループの電子の運動量に対しては次の式が誘導されている。

$$\langle 0|\mathbf{p}|j\rangle = \mathbf{p}_{0j} = -\frac{2\pi i m c}{e} \sigma_0 \boldsymbol{\mu}_{0j} \quad (2-73)$$

$\sigma_0$  と  $\boldsymbol{\mu}_{0a}$  はそれぞれ、励起波数、及び遷移電気双極子モーメントである。運動量演算子はエルミート演算子であり、虚数であるから、

$$\mathbf{p}_{j0} = -\mathbf{p}_{0j} = \frac{2\pi i m c}{e} \sigma_0 \boldsymbol{\mu}_{0j} \quad (2-74)$$

すなわち、

$$\begin{aligned} \mathbf{m}_{j0}^\alpha &= \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{e}{2m c} \left( \mathbf{R}_A \times \frac{2\pi i m c}{e} \sigma_0 \boldsymbol{\mu}_A - \mathbf{R}_B \times \frac{2\pi i m c}{e} \sigma_0 \boldsymbol{\mu}_B \right) \\ &= \frac{\pi i \sigma_0}{\sqrt{2}} (\mathbf{R}_A \times \boldsymbol{\mu}_A - \mathbf{R}_B \times \boldsymbol{\mu}_B) \end{aligned} \quad (2-75)$$

### 旋光強度

等価二発色団系の旋光強度  $R^\alpha$  は次のように表せる。

$$\begin{aligned} R^\alpha &= \text{Im}\{\langle 0|\boldsymbol{\mu}|a\rangle \cdot \langle a|\mathbf{m}|0\rangle\} \\ &= \text{Im} \frac{1}{\sqrt{2}} (\boldsymbol{\mu}_A - \boldsymbol{\mu}_B) \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} \{\pi i \sigma_0 (\mathbf{R}_A \times \boldsymbol{\mu}_A - \mathbf{R}_B \times \boldsymbol{\mu}_B)\} \\ &= \frac{1}{2} (\boldsymbol{\mu}_A - \boldsymbol{\mu}_B) \cdot \pi \sigma_0 (\mathbf{R}_A \times \boldsymbol{\mu}_A - \mathbf{R}_B \times \boldsymbol{\mu}_B) \\ &= \frac{\pi \sigma_0}{2} \{\boldsymbol{\mu}_A \cdot (\mathbf{R}_A \times \boldsymbol{\mu}_A) - \boldsymbol{\mu}_A \cdot (\mathbf{R}_B \times \boldsymbol{\mu}_B) - \boldsymbol{\mu}_B \cdot (\mathbf{R}_A \times \boldsymbol{\mu}_A) + \boldsymbol{\mu}_B \cdot (\mathbf{R}_B \times \boldsymbol{\mu}_B)\} \end{aligned}$$

$\mathbf{A} \cdot (\mathbf{B} \times \mathbf{C}) = \mathbf{B} \cdot (\mathbf{C} \times \mathbf{A})$ 、 $\mathbf{A} \times \mathbf{A} = 0$  より、第一項と第四項が消えるため

$$R^\alpha = \frac{\pi \sigma_0}{2} \{-\mathbf{R}_B \cdot (\boldsymbol{\mu}_B \times \boldsymbol{\mu}_A) - \mathbf{R}_A \cdot (\boldsymbol{\mu}_A \times \boldsymbol{\mu}_B)\}$$

ここで、 $\mathbf{R}_{AB}$  はグループ A からグループ B までの発色団間の距離ベクトルであり、次のように定義される。

$$\mathbf{R}_{AB} = \mathbf{R}_B - \mathbf{R}_A \quad (2-76)$$

従って

$$R^\alpha = \frac{\pi \sigma_0}{2} \{\mathbf{R}_{AB} \cdot (\boldsymbol{\mu}_A \times \boldsymbol{\mu}_B)\} \quad (2-77)$$

同様に、

$$R^{\beta} = -\frac{\pi\sigma_0}{2}\{\mathbf{R}_{AB} \cdot (\boldsymbol{\mu}_A \times \boldsymbol{\mu}_B)\} \quad (2-78)$$

$$R^{\alpha,\beta} = \pm \frac{\pi\sigma_0}{2}\{\mathbf{R}_{AB} \cdot (\boldsymbol{\mu}_A \times \boldsymbol{\mu}_B)\} \quad (2-79)$$

### 2-3-2 励起子キラリティー法の応用

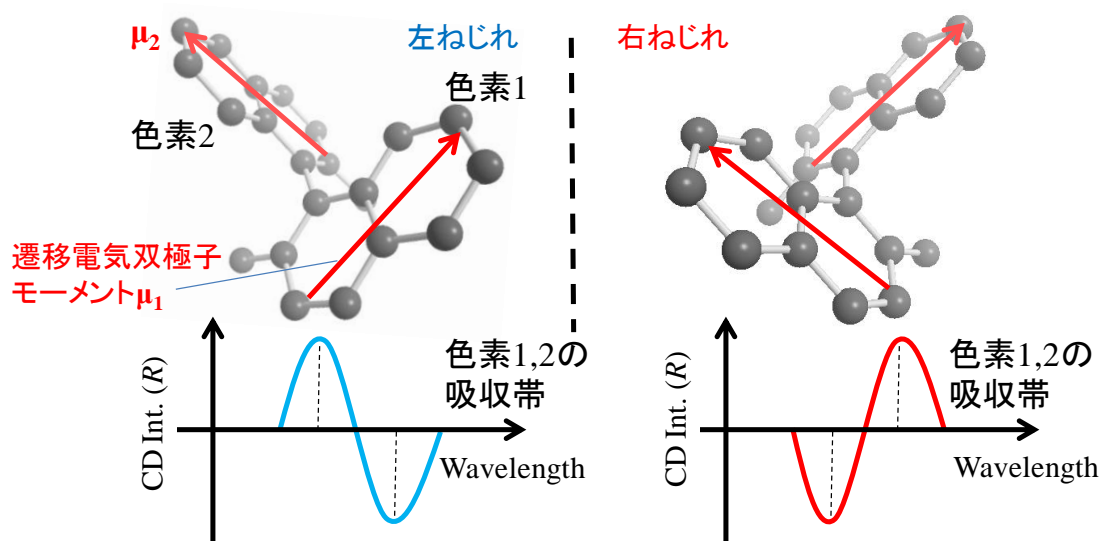


図 2-15 絶対構造と励起子 CD の関係性

図 2-15 に示すように遷移電気双極子モーメントを置くとすると、双極子-双極子相互作用エネルギー  $V_{AB}$  は、正の値をとることになる。 $V_{AB}$  が正であることから  $\alpha$  状態が長波長側の遷移(第一 Cotton 効果)に相当し、 $\beta$  状態が短波長側の遷移(第二 Cotton 効果)に相当する。 $\boldsymbol{\mu}_A$  と  $\boldsymbol{\mu}_B$  の外積によって得られるベクトル  $\boldsymbol{\mu}_A \times \boldsymbol{\mu}_B$  は、左ねじれの場合、発色団間距離ベクトル  $\mathbf{R}_{AB}$  にほぼ平行となる。よって  $\mathbf{R}_{AB} \cdot (\boldsymbol{\mu}_A \times \boldsymbol{\mu}_B)$  は正の値をとる。従って、長波長側にある  $\alpha$  状態の旋光強度は正であり、短波長側にある  $\beta$  状態の旋光強度は負となる。一方、右ねじれの場合、発色団間距離ベクトル  $\mathbf{R}_{AB}$  にほぼ反平行となる。よって  $\mathbf{R}_{AB} \cdot (\boldsymbol{\mu}_A \times \boldsymbol{\mu}_B)$  は負の値をとる。従って、長波長側にある  $\alpha$  状態の旋光強度は負であり、短波長側にある  $\beta$  状態の旋光強度は負となる。このように、励起子キラリティーを用いることによってその Cotton 効果の符号から絶対構造を非経験的に決定することができる。

## 2-4 磁気円偏光二色性<sup>16</sup>

磁気円偏光二色性(Magnetic Circular Dichroism)とは、磁場中で右円偏光と左円偏光の吸収差を生じる現象のことをいう(図 2-16)。CD と現象としては類似しているが、CD は分子のキラリティー由来であるのに対し、MCD は軌道角運動量の磁場によるゼーマン分裂由来であり、その起源は大きく異なる。

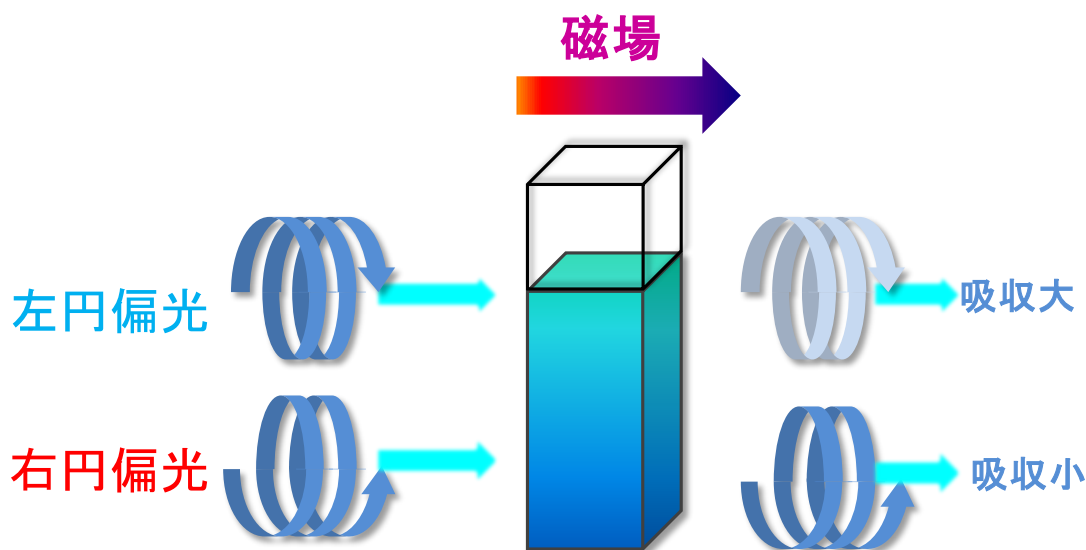


図 2-16 磁気円偏光二色性の概念図

分子の MCD 強度は次の式で表される。

$$\Delta\eta = \frac{\mu_0 c l N_0 B_z}{3\hbar} \left\{ \frac{4\omega_n \omega^2}{\hbar} (fg)A + \omega^2 g \left( B + \frac{C}{kT} \right) \right\} \quad (2-80)$$

$\Delta\eta$  は楕円率、 $B_z$  は磁場強度、 $c$  は溶液の濃度、 $l$  は光路長、 $N_0$  は基底状態における体積当たりの全分子数、 $\hbar$  は換算プランク定数、 $\omega$  は角周波数、 $\omega_n$  は励起状態エネルギーの角周波数、 $f$  と  $g$  はそれぞれ、分散型、積分型スペクトル形状関数である。

$$f = \frac{\omega_n^2 - \omega^2}{(\omega_n^2 - \omega^2) + \omega^2 \Gamma_n^2} \quad (2-81)$$

$$g = \frac{\omega_n \Gamma_n}{(\omega_n^2 - \omega^2) + \omega^2 \Gamma_n^2} \quad (2-82)$$

A、B、C はそれぞれ Faraday A 項、Faraday B 項、Faraday C 項の効果の意味する。Faraday A 項は、縮重した励起状態間における効果、Faraday B 項は、近接した非縮重の励起状態間における効果、Faraday C 項は、縮

重した基底状態における効果を意味する。それぞれの効果について以下に詳細に述べる。

(i)Faraday A 項

縮重した励起状態を持つ分子に外部磁場を印加すると、ゼーマン分裂により縮重が解ける。分裂幅  $\Delta E$  は次のように表される。

$$\Delta E = 2g_L\mu_B M_J B \quad (2-83)$$

$g_L$  はランダウの  $g$  因子、 $\mu_B$  はボーア磁子、 $M_J$  は全磁気量子数、 $B$  は磁場強度を意味する。これらの分裂した状態に、右円偏光が  $\Delta M_J = -1$ 、左円偏光が  $\Delta M_J = +1$  の変化を伴う遷移を引き起こす。光の進行方向と平行に印加した磁場中では、右円偏光がゼーマン分裂により低エネルギー側にシフトした励起状態、左円偏光がゼーマン分裂により高エネルギー側にシフトした励起状態への選択的な遷移を引き起こす。縮重した状態を持つ場合、このゼーマン分裂は小さいので、2つのシグナルを重ね合わせると分散型のスペクトルが得られる。この分散型のスペクトルを Faraday A 項と呼ぶ (図 2-17)。基底状態 0 から励起状態  $j$  への遷移における強度は、以下の式で表せる。

$$A_{0j} = \frac{1}{2d_0} \{ (\langle j|\mathbf{m}|j\rangle - \langle 0|\mathbf{m}|0\rangle) \text{Im}(\langle 0|\boldsymbol{\mu}|j\rangle \times \langle j|\boldsymbol{\mu}|0\rangle) \} \quad (2-84)$$

ここで、 $|0\rangle$  は基底状態 0 の波動関数、 $|j\rangle$  は励起状態  $j$  の波動関数、 $d_0$  は励起状態  $j$  に関連する縮重度を指す。 $\langle j|\mathbf{m}|j\rangle$ 、 $\langle 0|\mathbf{m}|0\rangle$  はそれぞれ、基底状態 0、励起状態  $j$  における磁気双極子モーメントを表している。

(ii)Faraday B 項

磁場を印加することにより、縮重していない状態間が遷移磁気双極子モーメントを介して混ざる 2 次の効果のことを Faraday B 項と呼び、積分型のスペクトルを示す (図 2-17)。この効果は、状態間のエネルギー差に反比例し、他の二項に比べて一般的に小さい強度を有する。基底状態 0 から励起状態  $j$  への遷移における強度は以下の式で表される。ここで、励起状態  $k$  は  $j$  と近接した非縮重状態を指す。

$$B_{0j} = \frac{1}{d_0} \text{Im} \left\{ \sum_{k \neq 0} \frac{\langle k | \mathbf{m} | 0 \rangle}{E_k - E_0} \langle 0 | \boldsymbol{\mu} | j \rangle \times \langle j | \boldsymbol{\mu} | k \rangle \right\}$$

$$+ \frac{1}{d_0} \text{Im} \left\{ \sum_{j \neq k} \frac{\langle j | \mathbf{m} | k \rangle}{E_k - E_j} \langle 0 | \boldsymbol{\mu} | j \rangle \times \langle k | \boldsymbol{\mu} | 0 \rangle \right\} \quad (2-85)$$

$\langle k | \mathbf{m} | 0 \rangle$ は基底状態 0 から励起状態 k への遷移磁気双極子モーメント、 $\langle j | \mathbf{m} | k \rangle$ は励起状態 j と k 間の磁気双極子モーメント、を表している

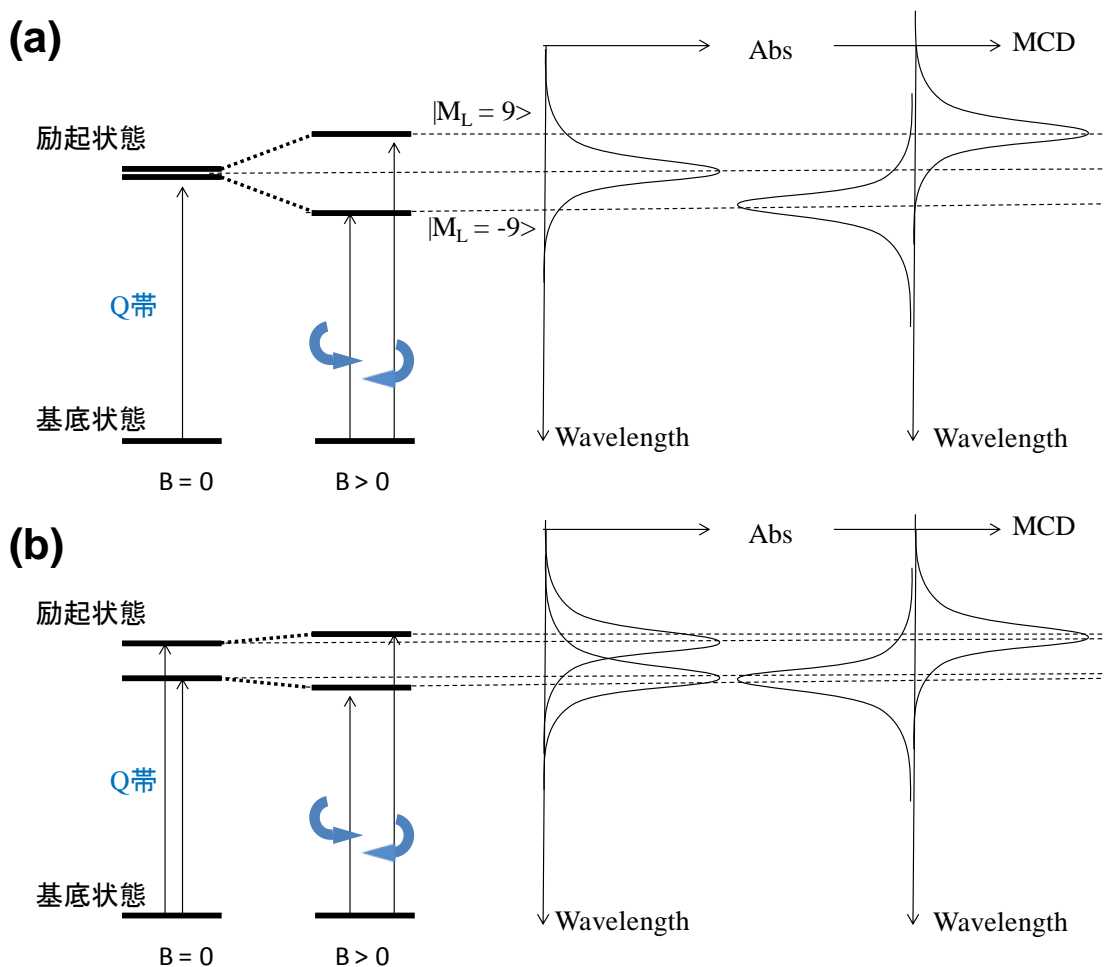


図 2-17 MCD Faraday A 項及び Faraday B 項

(iv) Faraday C 項

縮重した基底状態を持つ分子に外部磁場を印加すると、ゼーマン分裂によりその縮重が解ける。その時に生じる状態の存在確率は、ボルツマン因子によって決定される。極低温の場合、分裂した状態の低エネルギー側に分布が偏るため、積分型のスペクトルが得られる。これを



Faraday C 項と呼ぶ。高温の場合、分裂した状態の高エネルギー側と低エネルギー側に分布差は小さくなるため、この効果は弱まり、分散型のスペクトルが得られる。基底状態 0 から励起状態 j への遷移における強度は、以下の式で表せる。

$$C_{0j} = \frac{1}{2d_0} \{ \langle 0 | \mathbf{m} | 0 \rangle \text{Im}(\langle 0 | \boldsymbol{\mu} | j \rangle \times \langle j | \boldsymbol{\mu} | 0 \rangle) \} \quad (2-86)$$

## 2-5 磁気キラル二色性<sup>2-3</sup>

磁気キラル二色性(Magneto Chiral Dichroism)は、キラル分子の吸光度が磁場方向に依存して変化する現象である (図 2-18)。この効果は、1984 年、Wagnière らのグループと Barron らのグループによって理論的に提唱された。Faraday A 項 MChD は縮重した励起状態間における効果、Faraday B 項 MChD は、近接した非縮重の励起状態間における効果、Faradat C 項 MChD は、縮重した基底状態における効果である。

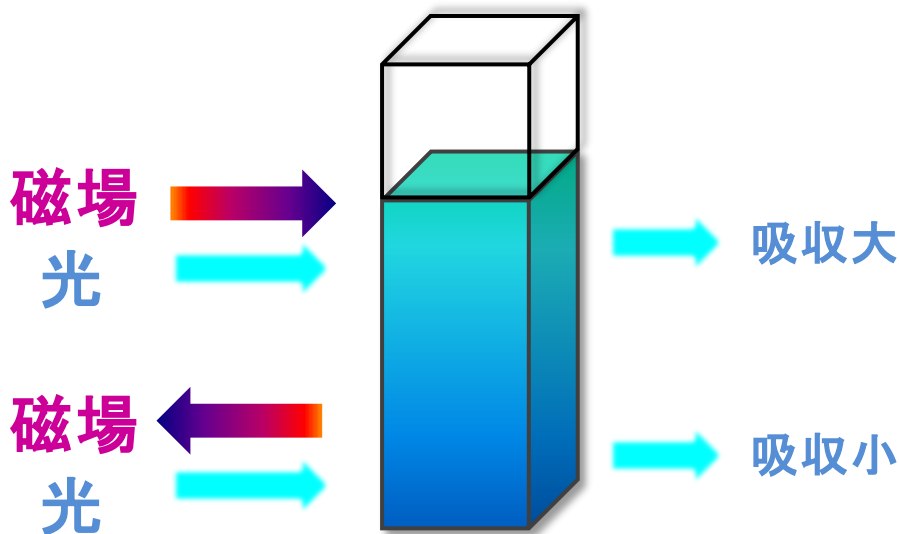


図 2-18 磁気キラル二色性の概念図

非偏光照射下では、式(2-4)の内、偏光独立である電子吸収と磁気キラル二色性のみが残る。そのため、微分方程式を解くと以下のようなになる。

$$I_1 \approx I_0 \exp \left\{ -\frac{1}{2} N \omega \mu_0 c l [\alpha_{xx}(g) + \alpha_{yy}(g) + \zeta_{xxz}(g) + \zeta_{yyz}(g)] \right\} \quad (2-87)$$

$$n' \approx \frac{1}{4} N \mu_0 c^2 [\alpha_{xx}(g) + \alpha_{yy}(g) + \zeta_{xxz}(g) + \zeta_{yyz}(g)] \quad (2-88)$$

$$\begin{aligned}
n^{\uparrow\uparrow} - n^{\uparrow\downarrow} \approx & \frac{2\mu_0 c N_0 B_z}{3\hbar} \left\{ \frac{2(\omega_{j_0}^2 + \omega^2)}{\hbar} fgA(G) - \frac{4\omega_{j_0}\omega}{\hbar} fgA(A') \right\} \\
& + \frac{2\mu_0 c N_0 B_z}{3\hbar} \left\{ \omega_{j_0} g \left( B(G) + \frac{C(G)}{kT} \right) - \omega g \left( B(A') + \frac{C(A')}{kT} \right) \right\}
\end{aligned} \quad (2-89)$$

$\hbar$  は換算プランク定数、 $\mu_0$  は自由空間の透磁率、 $c$  は光速、 $N_0$  は基底状態における単位体積当たりの分子数、 $B_z$  は磁場強度である。また、 $\omega$  は角周波数、 $\omega_{j_0}$  は励起状態エネルギーの角周波数、 $f$  と  $g$  はそれぞれ、分散型、積分型スペクトル形状関数である。

ここで、磁気キラル  $A(G)$ 、 $A(A')$ 項は Faraday A 項と CD 効果のクロス効果、磁気キラル  $B(G)$ 、 $B(A')$ 項は Faraday B 項と CD 効果のクロス効果、磁気キラル  $C(G)$ 、 $C(A')$ 項は Faraday C 項と CD 効果のクロス効果によって生じ、次のように表される<sup>8</sup>。

$$A(G) = \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \frac{1}{d_0} \sum_j (\langle j | \mathbf{m}_\gamma | j \rangle - \langle 0 | \mathbf{m}_\gamma | 0 \rangle) \text{Re}(\langle 0 | \boldsymbol{\mu}_\alpha | j \rangle \langle j | \mathbf{m}_\beta | 0 \rangle) \quad (2-90)$$

$$\begin{aligned}
A(A') = & \\
\frac{\omega}{15d_0} \sum_j & (\langle j | \mathbf{m}_\beta | j \rangle - \langle 0 | \mathbf{m}_\beta | 0 \rangle) \text{Im}(\langle 0 | \boldsymbol{\mu}_\alpha | j \rangle \langle j | \boldsymbol{\Theta}_{\alpha\beta} | 0 \rangle - \langle 0 | \boldsymbol{\mu}_\beta | j \rangle \langle j | \boldsymbol{\Theta}_{\alpha\alpha} | 0 \rangle)
\end{aligned} \quad (2-91)$$

$$B(G) =$$

$$\begin{aligned}
\varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \frac{1}{d_0} \sum_j \text{Re} \left\{ \sum_{k \neq 0} \frac{\langle k | \mathbf{m}_\gamma | 0 \rangle}{E_k - E_0} (\langle 0 | \boldsymbol{\mu}_\alpha | j \rangle \langle j | \mathbf{m}_\beta | k \rangle + \langle 0 | \mathbf{m}_\beta | j \rangle \langle j | \boldsymbol{\mu}_\alpha | k \rangle) \right. \\
\left. + \sum_{k \neq j} \frac{\langle j | \mathbf{m}_\gamma | k \rangle}{E_k - E_j} (\langle 0 | \boldsymbol{\mu}_\alpha | j \rangle \langle k | \mathbf{m}_\beta | 0 \rangle + \langle 0 | \mathbf{m}_\beta | j \rangle \langle k | \boldsymbol{\mu}_\alpha | 0 \rangle) \right\}
\end{aligned} \quad (2-92)$$

$$B(A') =$$

$$\frac{\omega}{15d_0} \sum_j \text{Im} \left\{ \sum_{k \neq 0} \frac{\langle k | \mathbf{m}_\beta | 0 \rangle}{E_k - E_0} \left[ 3(\langle 0 | \boldsymbol{\mu}_\alpha | j \rangle \langle j | \boldsymbol{\Theta}_{\alpha\beta} | k \rangle - \langle 0 | \boldsymbol{\Theta}_{\alpha\beta} | j \rangle \langle j | \boldsymbol{\mu}_\alpha | k \rangle) \right] \right. \\ \left. + \sum_{k \neq j} \frac{\langle j | \mathbf{m}_\beta | k \rangle}{E_k - E_j} \left[ 3(\langle 0 | \boldsymbol{\mu}_\alpha | j \rangle \langle k | \boldsymbol{\Theta}_{\alpha\beta} | 0 \rangle - \langle 0 | \boldsymbol{\Theta}_{\alpha\beta} | j \rangle \langle k | \boldsymbol{\mu}_\alpha | 0 \rangle) \right] \right\} \quad (2-93)$$

$$C(G) = \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \frac{1}{d_0} \sum_j \text{Re}(\langle 0 | \boldsymbol{\mu}_\alpha | j \rangle \langle j | \mathbf{m}_\beta | 0 \rangle) \quad (2-94)$$

$$C(A') = \frac{\omega}{15d_0} \sum_j \langle 0 | \mathbf{m}_\beta | 0 \rangle \text{Im}(3\langle 0 | \boldsymbol{\mu}_\alpha | j \rangle \langle j | \boldsymbol{\Theta}_{\alpha\beta} | 0 \rangle - \langle 0 | \boldsymbol{\mu}_\beta | j \rangle \langle j | \boldsymbol{\Theta}_{\alpha\alpha} | 0 \rangle) \quad (2-95)$$

$|0\rangle$ は基底状態、 $|k\rangle, |j\rangle$ は励起状態の波動関数、 $E_0$ は基底状態のエネルギー、 $E_k, E_j$ は励起状態のエネルギーを意味する。電気双極子モーメント( $\boldsymbol{\mu}$ )、磁気双極子モーメント( $\mathbf{m}$ )、電気四重極子モーメント( $\boldsymbol{\Theta}$ )から構成されている。

電気四重極子演算子は次のように表される。

$$\Theta_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \sum_i e_i (3r_{i\beta}r_{i\alpha} - r_i^2 \delta_{\alpha\beta}) \quad (2-96)$$

$e_i$ は*i*番目の電子の電荷を示しており、 $r_i$ は*i*番目の電荷の距離ベクトルを表している。

$$\delta_{\alpha\beta} \begin{cases} 1(\alpha = \beta) \\ 0(\alpha \neq \beta) \end{cases} \quad (2-97)$$

$$\varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \begin{cases} 1(\varepsilon_{123} = \varepsilon_{231} = \varepsilon_{312}) \\ -1(\varepsilon_{321} = \varepsilon_{213} = \varepsilon_{132}) \\ 0(\text{その他}) \end{cases} \quad (2-98)$$

## 2-6 参考文献 (第 2 章)

1. 上村洗、菅野暁、田辺行人、配位子場理論とその応用、裳華房、1969 年
2. L. Barron, *Molecular light scattering and optical activity* 2<sup>nd</sup> Edition, Cambridge University Press, 1982
3. L. D. Barron, J. Vrbancich, *Mol. Phys.* **1984**, *51*, 715.
4. J. R. Platt, *J. Chem. Phys.* **1949**, *17*, 484.
5. J. Sweeney, S. A. Asher, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 4784.
6. J. Mack, M. J. Stillman, N. Kobayashi, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 429.
7. 中崎昌雄、分子の対称性と群論、東京化学同人、1973 年
8. T. Hashimoto, H. Nakano, K. Hirano, *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 6244.
9. 山内清語、野崎浩一、配位化合物の電子状態と光物理、三共出版、2010 年
10. 垣谷俊昭、三室守、民秋均、クロロフィル—構造・反応・機能—、裳華房、2011 年
11. 佐々木陽一、石谷治、金属錯体の光化学、三共出版、2007 年
12. F. C. Spano, *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 429.
13. 日本分光、J-725 型円二色性分散計取り扱い説明書.
14. 原田宣之、中西香爾、円二色性スペクトル—有機立体化学への応用—、東京化学同人、1982 年.
15. 中崎昌雄、旋光性理論入門、培風館、1973 年
16. P. J. Stephens, *J. Chem. Phys.* **1970**, *52*, 3489.

## 第3章 濃縮速度に基づいたポリチオフェンキラル会合制御

### 3-1 緒言

地球の自転による渦運動は、自身とその鏡像とを重ね合わせることができないため、本質的にキラリティーを有している。しかし、渦運動によって生じるマクロスケールな流体のねじれと、ナノスケールの分子キラリティーとの差は大きいと、渦運動は分子キラリティー誘起に影響を及ぼさないと考えられてきた。1991年、小林らは、マグネティックスターラーを利用した機械的な回転により、アキラル水溶性ポルフィリンからなるキラル J 会合体の超分子キラリティーに由来する円偏光二色性 (CD) を誘起し、攪拌子の回転の方向が時計回りか反時計回りかによって、CD スペクトルが反転することを初めて報告した<sup>1</sup>。2001年、Ribóらは、ロータリーエバポレーターを利用した機械的な回転の方向によって、水溶性ポルフィリンキラル J 会合体の CD を制御できることを報告した<sup>2</sup>。これらの報告以降、機械的な回転によって生じる渦運動を用いた、超分子キラリティー誘起や、それに関連する研究が幾つか報告されるようになる<sup>3-7</sup>。例えば、2004年、相田らは、アキラルポルフィリンデンドリマーからなる J 会合体の超分子キラリティーが、マグネティックスターラーの回転方向に依存することを報告した<sup>3</sup>。2011年、岡野らは、キラルアントラセン誘導体にて、マグネティックスターラー回転中の直線偏光二色性(LD)信号が変化することを報告した<sup>4</sup>。当研究室では、機械的な回転によって生じる流体運動のねじれと、機械的な回転によって誘起される水溶性ポルフィリンキラル J 会合体の超分子構造を、それぞれ計算によって求め、それらの関係性を明らかとした<sup>5-6</sup>。また、Ribóらに続き、ロータリーエバポレーターの濃縮中の回転による、超分子キラリティー制御に成功した(2例目)<sup>7</sup>。これらの報告により、渦運動は、生命のホモキラリティー起源の有力な候補として考えられるようになった。

機械的な回転により生じる渦運動を用いた超分子キラリティーの制御は、キラルな触媒を使用しない、簡便かつ環境負荷の少ない不斉合成法としての応用が期待できる。これまで、機械的な回転を用いた超分子キラリティーの制御は、マグネティックスターラーを用いたものがほとんどであったが、回転を止めると超分子キラリティーが消失してしまう問題が存在した。一方、ロータリーエバポレーターを用いた場合、濃縮

による濃度増加によって、単量体から超分子会合体が形成されるため、その超分子キラリティーは、回転後も保持されるという特長を有している。しかし、ロータリーエバポレーターを用いた超分子キラリティーの制御に関する報告例は数少なく、溶液において誘起された超分子キラリティーは、必ずしも回転方向に依存するとは限らなかった（再現確率85%程度）。これらは、機械的な回転で生じるキラルな流体のねじれ以外に、キラルな影響によるものが起因すると考えられ、より流体のねじれを受けやすく、他のキラルな影響（キラルな不純物の影響等）を受けにくい分子系を探索する必要がある。芳香族  $\pi$  共役系高分子からなる会合体は、①サイズが分子より大きいこと、②側鎖に柔軟な長鎖アルキル基を導入することができることから、流体のねじれの影響を受けやすいと考えられる。

芳香族  $\pi$  共役系高分子ポリチオフェンは、導電性、電子供与性、光吸収や発光特性から、軽量で曲げられる特徴を有する有機薄膜太陽電池、電界効果トランジスター、有機発光ダイオードなどへの利用が注目されている<sup>8-12</sup>。これらは固体、もしくは液体状態において、 $\pi$ - $\pi$  相互作用により会合体を形成することが知られている。会合により、長波長化した光吸収、電荷移動度の向上等、非会合状態とは異なる構造や物性を示すため、これらの精密な制御は重要である。一方、側鎖にキラリティーが導入されたポリチオフェンでは、キラル会合体が形成されるため、円偏光発光、電界効果トランジスターにおける円偏光応答を示すことが期待され<sup>13-14</sup>、興味を持たれている。また、会合により、励起子 CD が発現する。例えば、PT-1（図 3-1）は、貧溶媒の添加によってキラル会合体を形成し、鎖間のねじれに起因する励起子 CD を示す<sup>15</sup>。PT-1 会合体は、会合形成条件（溶媒の量や種類、酸化還元反応、フィルム作製時の冷却速度）によって励起子 CD の反転が報告されている<sup>16-23</sup>。

本研究では、PT-1 キラル会合体について、回転方向による CD の効果を検討していたところ、溶液の濃縮速度が速いか遅いかの違いによって、キラリティーが反転することを偶発的に発見した。そこで、この濃縮速度依存性について詳細に検討した。

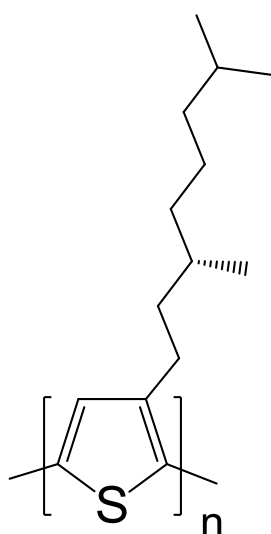


図 3-1 Poly(3-((S)-3,7-dimethyloctyl)thiophene (PT-1)の分子構造

### 3-2 結果と解釈

はじめに、PT-1( $M_n$ : 12.7kg/mol)の一般的な分光特性について述べる。 $\text{CHCl}_3$  中の非会合体の電子吸収と CD スペクトルを図 3-2(a)、(b)に破線で示す。吸収ピークは約 445 nm に観測される<sup>23</sup>。これは、ねじれ角を持ったランダムコイル型の PT-1 における  $\pi$ - $\pi^*$ 遷移に起因する。吸収ピーク波長から、チオフェン環の有効な共役長は 15 個程度であると考えられる<sup>24</sup>。CD スペクトルでは、吸収帯において信号は観測されない<sup>23</sup>。これは、チオフェン環の 3 位におけるアルキル側鎖が、非会合体においては  $\pi$ - $\pi^*$ 遷移に影響を与えないことを示している。

非会合体  $\text{CHCl}_3$  溶液に、MeOH を加えることによって会合体を形成させた、会合体 A の電子吸収、CD スペクトルを図 3-2(a)、(b)に実線で示す。長波長シフトした吸収ピーク ( $A_1$ : ~510 nm) と 2 つのショルダー ( $A_2$ : ~560 nm、 $A_3$ : ~605 nm) が観測される<sup>23</sup>。これらの 3 つの吸収帯 ( $A_1$ - $A_3$ )は、 $\pi$ - $\pi$  相互作用により face-to-face 型 H 会合体 (会合体 A) が形成されることを示している。この電子吸収スペクトルの特徴は、鎖内の PT の振電相互作用と、PT 鎖間における励起子相互作用の考慮により説明できる (図 3-3)。(1) face-to-face 型会合により、ランダムコイル型非会合体で存在したチオフェン間のねじれ角が減少し、鎖内の平面性が高められる。(2) 平面性が高められることにより、PT-1 鎖内の有効な  $\pi$  共役長が拡張される。そのことにより、HOMO-LUMO ギャップが狭まり、励起状態の安定化が起こる (遷移は長波長シフト)。(3)

face-to-face 型励起子相互作用 ( $300\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ ) により、低励起子状態への遷移が禁制、高励起子状態への遷移が許容になる。(4) 観測される振動構造は、チオフェン環の共役二重結合対称伸縮 ( $1500\text{ cm}^{-1}$ ) に由来する。 $(v=0, v=0)$ 、 $(v=1, v=1)$ 、 $(v=2, v=2)$ 、 $(v=0, v=1)$ 、 $(v=0, v=2)$ 、 $(v=1, v=2)$ 間の励起子相互作用においても、低励起子状態への遷移が禁制、高励起子状態への遷移が許容になるため、 $A_3$  帯の吸光度が最も高くなり、 $A_1$  帯の吸光度が最も低くなる<sup>25-31</sup>。

CD スペクトルでは、負/正の分散型信号が観測される。これは、face-to-face 型会合した PT 鎖間において、右巻き P 型会合体を形成していることを示している (図 3-4)<sup>32</sup>。

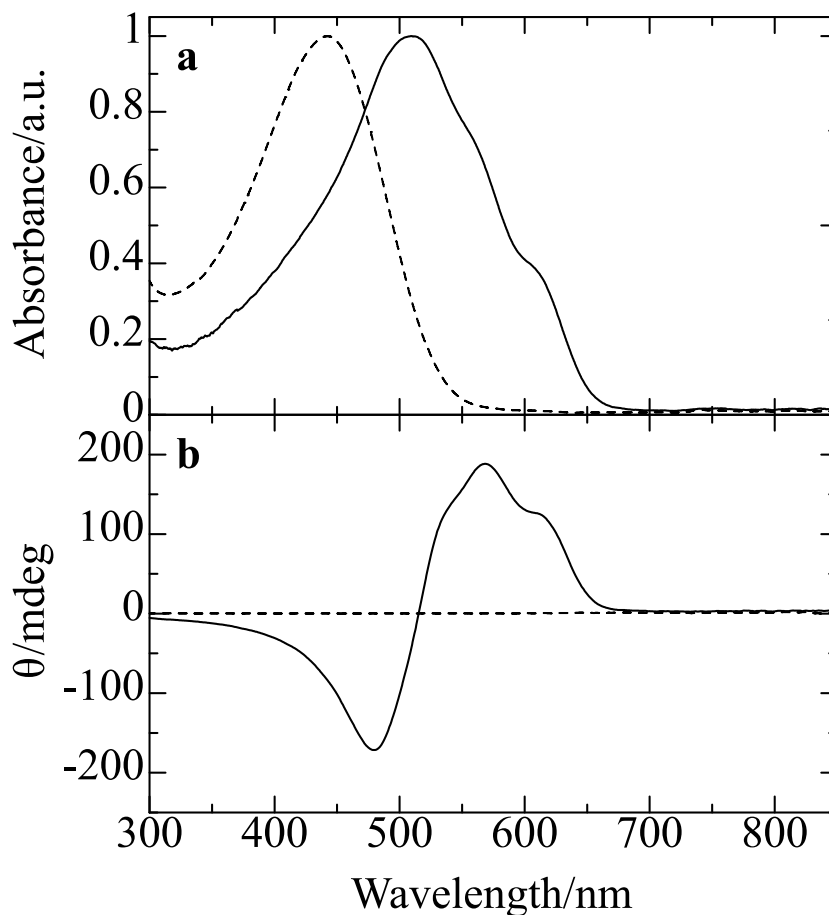


図 3-2 PT-1 非会合体 (破線)、及び会合体 A (実線) の電子吸収(a)、CD スペクトル(b)



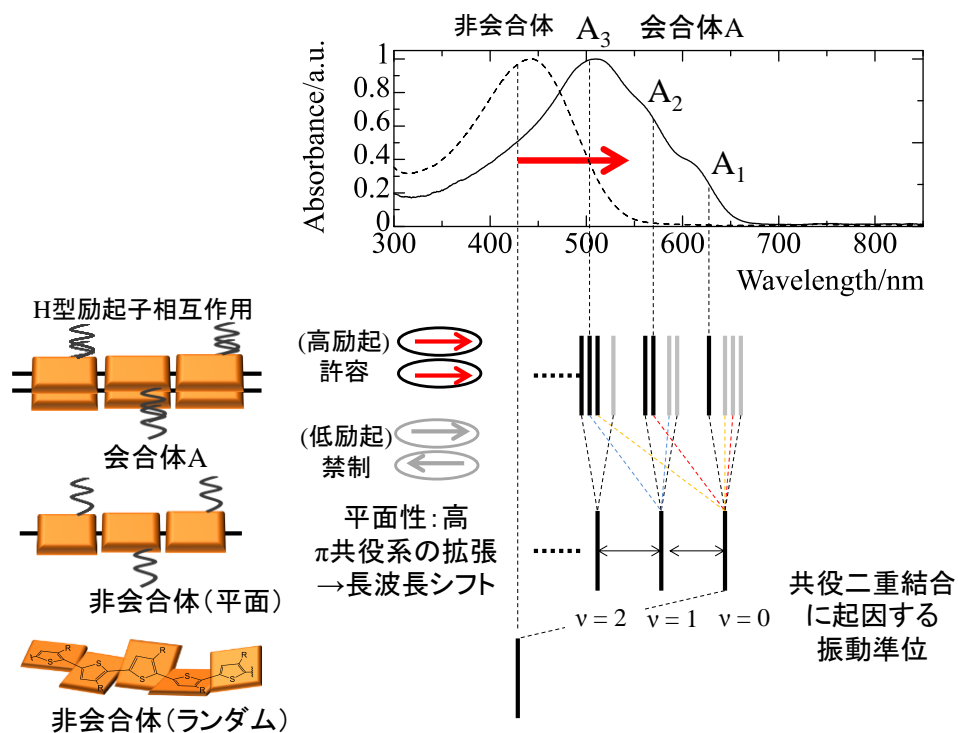


図 3-3 会合体 A の電子吸収スペクトルの解釈

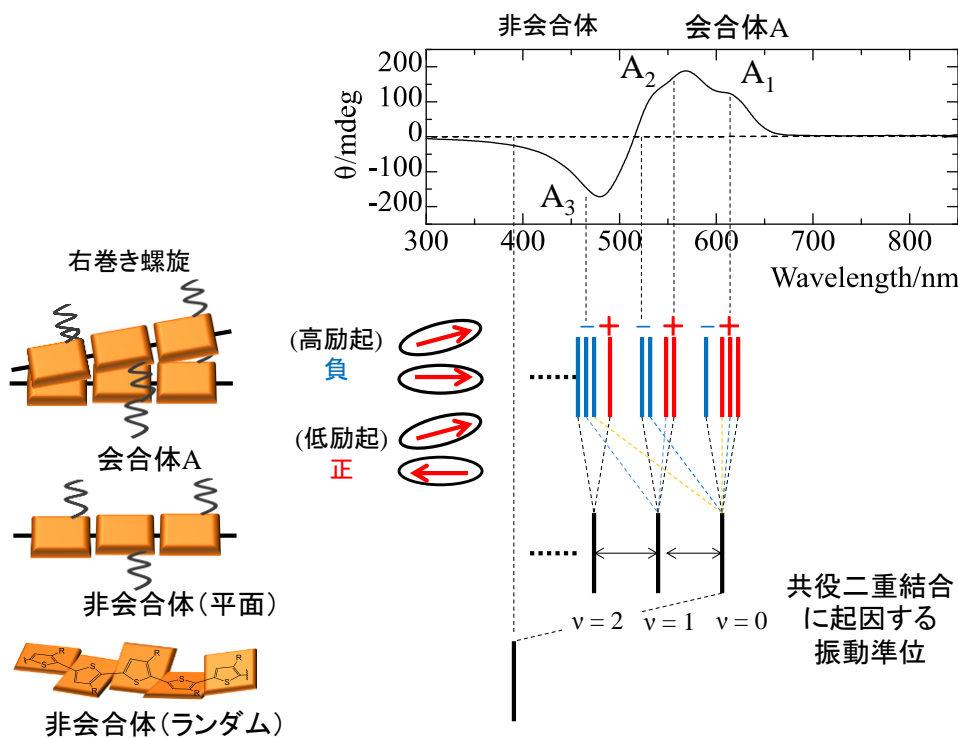


図 3-4 会合体 A の CD スペクトルの解釈

濃縮会合体（会合体 B）は、MeOH/CHCl<sub>3</sub> が混合した非会合体溶液の濃縮により形成させた。会合体 B の A<sub>1</sub> と A<sub>2</sub> 吸収帯は、会合体 A と比較して、吸収が相対的に高められ、わずかに長波長シフトした（図 3-5(a)、A<sub>1</sub>: 605 → 615 nm、A<sub>2</sub>: 560 → 570 nm）。ポリチオフェンは固体において、①非会合体、②チオフェン鎖とアルキル鎖両方がランダムな会合体、③チオフェン鎖は整列し、アルキル鎖がランダムな会合体、④チオフェン鎖、アルキル鎖両方が整列した会合体の 4 つのフェーズを取ることが知られている<sup>33-34</sup>。会合体 A の吸収はフェーズ 3、会合体 B の吸収はフェーズ 4 に類似していることから、会合体 B は会合体 A よりも、効果的、かつタイトにパッキングした会合体であると考えられる（図 3-7）。これより、エバポレーター濃縮は、効果的かつタイトにパッキングした会合体を形成させるのに有用であることが示唆された。

CD スペクトルでは、濃縮速度に依存して、会合体 B の CD 符号が反転することを偶発的に発見した。例えば、濃縮速度が速い場合、右巻き P 型会合体の形成により、負/正の分散型信号が観測された一方（図 3-5(b)、赤線）、濃縮速度が遅い場合、左巻き M 型会合体の形成により、正/負の分散型信号が観測された（図 3-5(b)、青線）。ここで、P 型会合体 B と M 型会合体 B の CD スペクトルは、完全な鏡像でないことは、アルキル側鎖の不斉中心により、二つの関係性がジアステレオマーとなることによって説明される（図 3-8）。図 3-6 に示すように、濃縮速度依存性は再現され、その傾向は 30° C でも確認された（図 3-14）。ここで、溶液の色で会合体形成を判断した（非会合体：黄色、会合体：紫色、会合開始：茶色）。茶色から紫色への変化は、濃縮速度が速い場合 20 秒以内に起こったのに対し、濃縮速度が遅い場合、150 秒以上かかった。

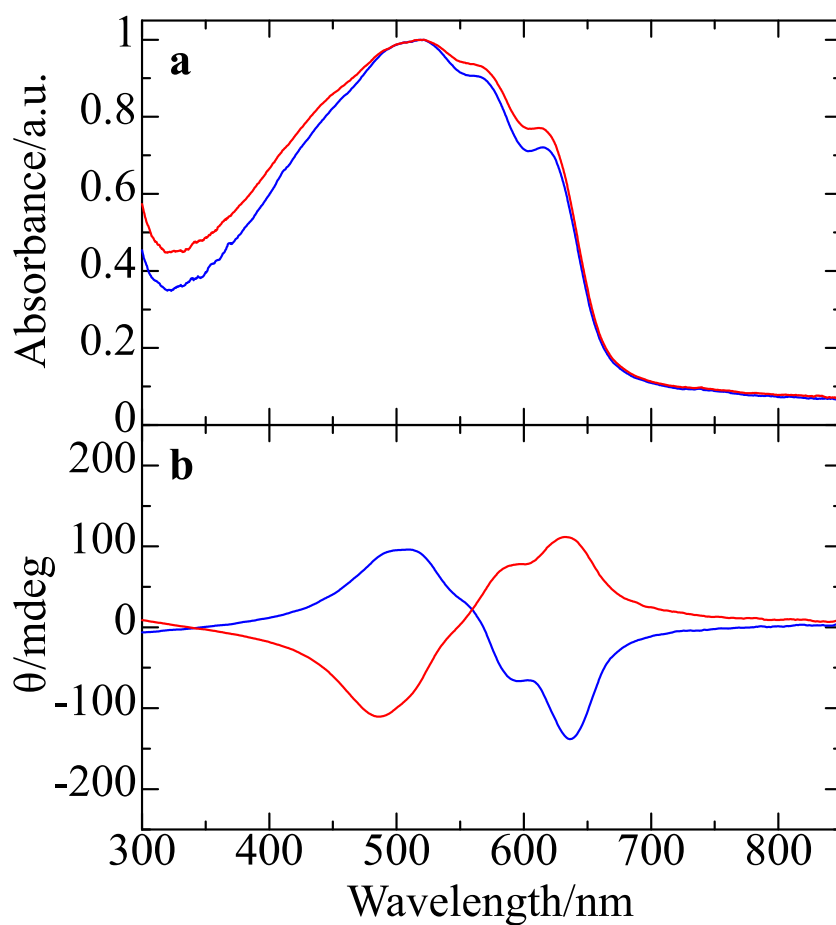


図 3-5 PT-1 会合体 B (赤線：濃縮速度が速い場合、青線：濃縮速度が遅い場合) の電子吸収(a)、CD スペクトル(b)

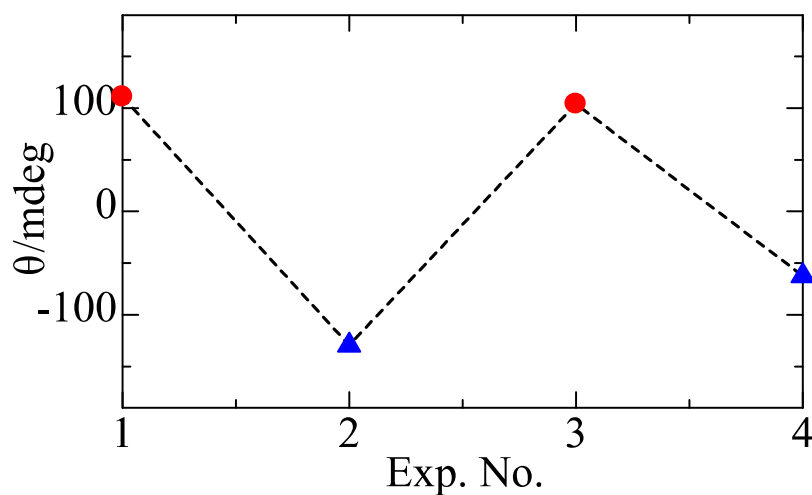
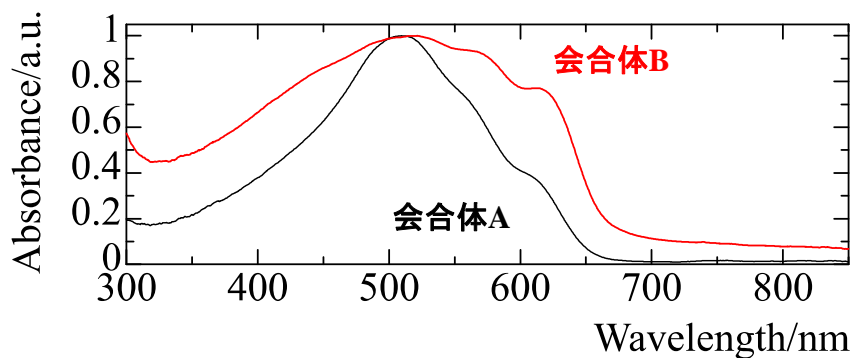
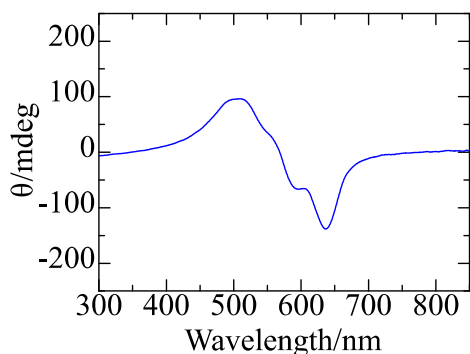


図 3-6 PT-1 会合体 B の 630 nm における CD (赤線：濃縮速度が速い場合、青線：濃縮速度が遅い場合)

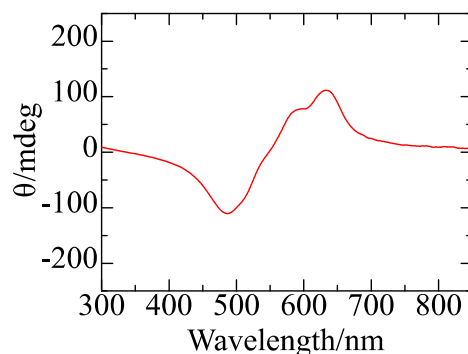


非会合体	会合体	会合体A	会合体B
環:ランダム 側鎖:ランダム	環:ランダム 側鎖:ランダム	環:整列 側鎖:ランダム	環:整列 側鎖:整列

図 3-7 会合体 B の電子吸収スペクトルの解釈



青線:濃縮遅い



赤線:濃縮速い

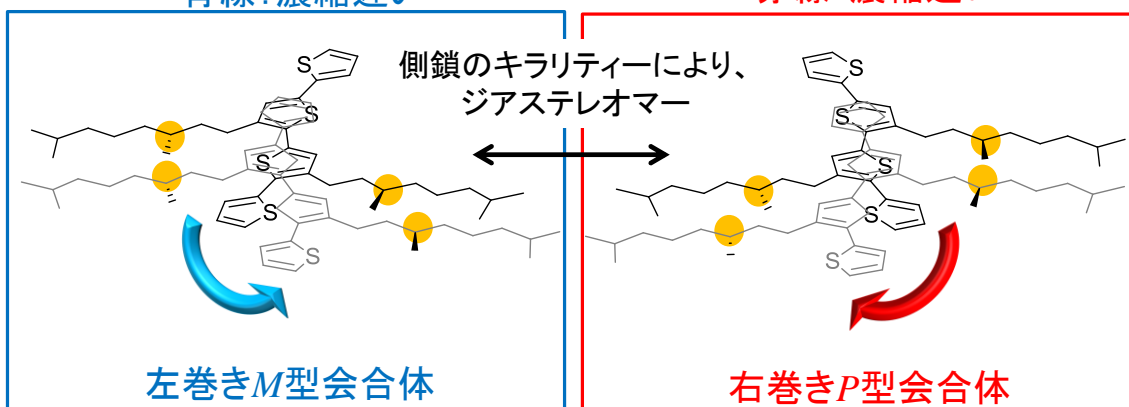


図 3-8 会合体 B の CD スペクトルの解釈

### 3-3 考察

2つのジアステレオマーの会合速度から判断して、濃縮速度が速い場合に形成されたP型会合体Bは、活性化エネルギーが低い速度論生成物であり、濃縮速度が遅い場合に形成されたM型会合体Bは、活性化エネルギーが高い熱力学生成物であると考えられる。これら2つの会合体の安定性の違い、及びそれらの関係性を、分子構造の観点から議論するために、テトラチオフェンダイマーの構造最適化計算(MM)を行った。ここで、テトラチオフェンは、MMにより得られた平面構造を使用し、既報で報告されているチオフェン間の距離(3.8 Å)、及びねじれの角度(15度)を初期構造として用いた<sup>32</sup>。最適化構造(図3-9)より、M型会合体Bの方が、キラル部位間の距離が遠いことが示唆された。Single point 計算(PM3)では、M型会合体Bの方が、エネルギー的に安定であることが示唆された。これは、キラル部位によって生じる立体障害がM型会合体Bの方が小さいことによって説明される。これらより、2つの会合体の安定性の違いを分子構造の違いによって説明でき、実験的傾向と一致することが計算より示唆された。

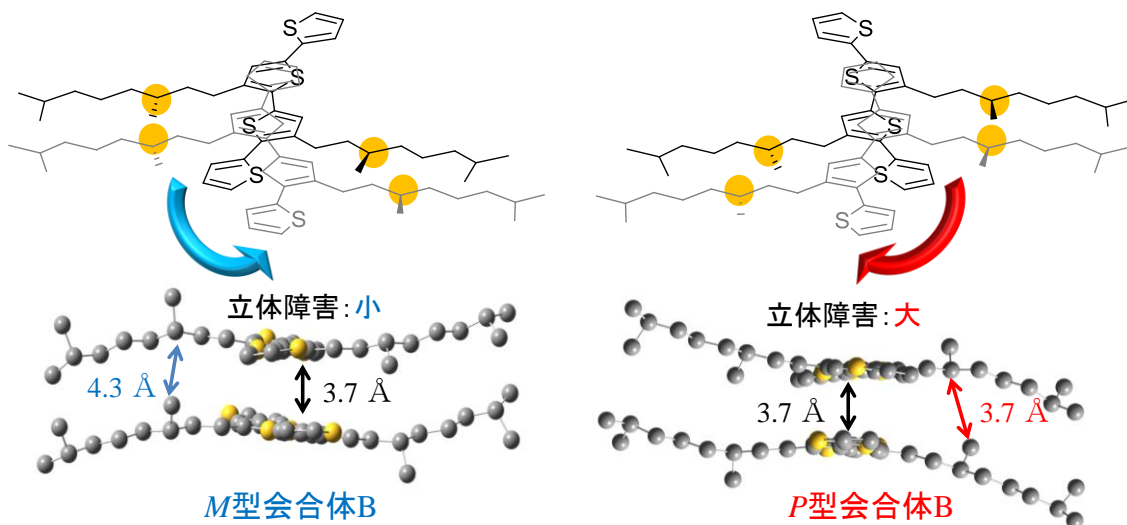


図 3-9 テトラチオフェンの最適化構造

本会合形成は、濃縮による濃度増加によって進行するため、会合形成における超分子キラリティー反転は、一定条件下の従来の化学合成過程における、速度論、熱力学支配に起因することができない<sup>35</sup>。実際に、温度を下げた場合でも、M型会合体Bは、濃縮速度が遅いときに形成さ

れた。そのため、実験結果に基づき、非会合状態である Stage 1、会合形成が開始する Stage 2、会合形成が終了する Stage 3 において、ポテンシャルが時間変化するモデルを考えた<sup>36-37</sup>。会合機構には、核生成（平衡定数  $K_n$ ）後、急激な伸長過程（平衡定数  $K_e$ ）を有する cooperative model ( $K_n < K_e$ ) と、緩やかに会合していく isodesmic model ( $K_n = K_e$ ) があり、厳密には核生成過程を考慮する必要があるが、ここでは、簡略化したモデルで説明する（詳細補足）。まず初めに、非会合体からの会合形成過程について述べる。ここで、非会合体から会合体が形成する際のギブズエネルギー変化 ( $\Delta G_{1 \rightarrow n}^0$ ) は以下のように定義される<sup>38</sup>。

$$\Delta G_{1 \rightarrow n}^0 \equiv -RT \left[ \ln K - \ln \frac{1}{c_i} \right] \quad (3-1)$$

$R$  は気体定数、 $T$  は絶対温度、 $K$  は平衡定数、 $c_i$  は会合形成前の非会合体の全濃度をそれぞれ示している。①Stage 1 で表される薄い溶液では、 $\ln K < \ln 1/c_i$  より、 $\Delta G_{1 \rightarrow n}$  は正となり、非会合体の方がエネルギー的に安定である（図 3-10a）。すなわち、会合は形成しない。②Stage 2 では、濃縮により、濃度が高くなることから、非会合体と会合体のエネルギー差  $\Delta G$  は小さくなる（図 3-10b）。 $\ln K > \ln 1/c_i$ 、すなわち  $\Delta G$  が負になることにより、会合形成が起こる。③Stage 3 では、さらに濃縮が進行し、 $\Delta G$  が負に大きくなり、最終的な会合体が形成される（図 3-10c）。

次に、非会合体から、P 型会合体 B または M 型会合体 B への形成を考える。濃縮速度が速い場合、茶色から紫色 (Stage 2) の溶液の色変化が、20 秒以内に生じた。そして、P 型会合体 B は選択的に形成された。Stage 2 において、比較的低い活性化エネルギーにより、速度論的に P 型会合体 B が形成される。その後、非会合体へと再び戻る前に直ちに Stage 3 へ進行するため（図 3-11b）、Stage 2 における速度論生成物が最終生成物となる（図 3-11c）。一方、濃縮速度が遅い場合、色変化にかかる時間ははるかに長く（150 秒以上）、M 型会合体 B は選択的に形成された。これは、Stage 2 において、P 型会合体 B から非会合体を再生成できることを示している（図 3-12e）。その後、熱力学的により安定した M 型会合体 B が形成され、これが最終生成物となる（図 3-12f）。このように、キラル会合体形成における溶液の濃縮速度依存性を、時間依存ポテンシャルエネルギーモデルにより説明できることを見出した。

このモデルは、これまでに報告されている超分子キラリティー反転について説明することができる。既報において、非会合体  $\text{CHCl}_3$  溶液へ大量に  $\text{MeOH}$  を添加させると、P 型会合体が形成し、少量  $\text{MeOH}$  を添加させると、M 型会合体が形成することが報告されている。大量に  $\text{MeOH}$  を添加させた場合、会合形成速度は速く、P 型会合体が選択的に形成される(図 3-11)。一方、比較的少量  $\text{MeOH}$  を添加させた場合、会合形成速度は遅く、M 型会合体が形成される(図 3-12)。一方、スピコートして得られた P 型会合体を加熱した後、ゆっくり冷却することによって M 型会合体へ転移することが報告されている(急冷しても CD 変化なし)。ポテンシャルエネルギーは温度に依存するため、冷却速度に依存した転移も、説明できる。このように、濃度、および温度が時間変化する場合、時間依存ポテンシャルエネルギーモデルは有用である。

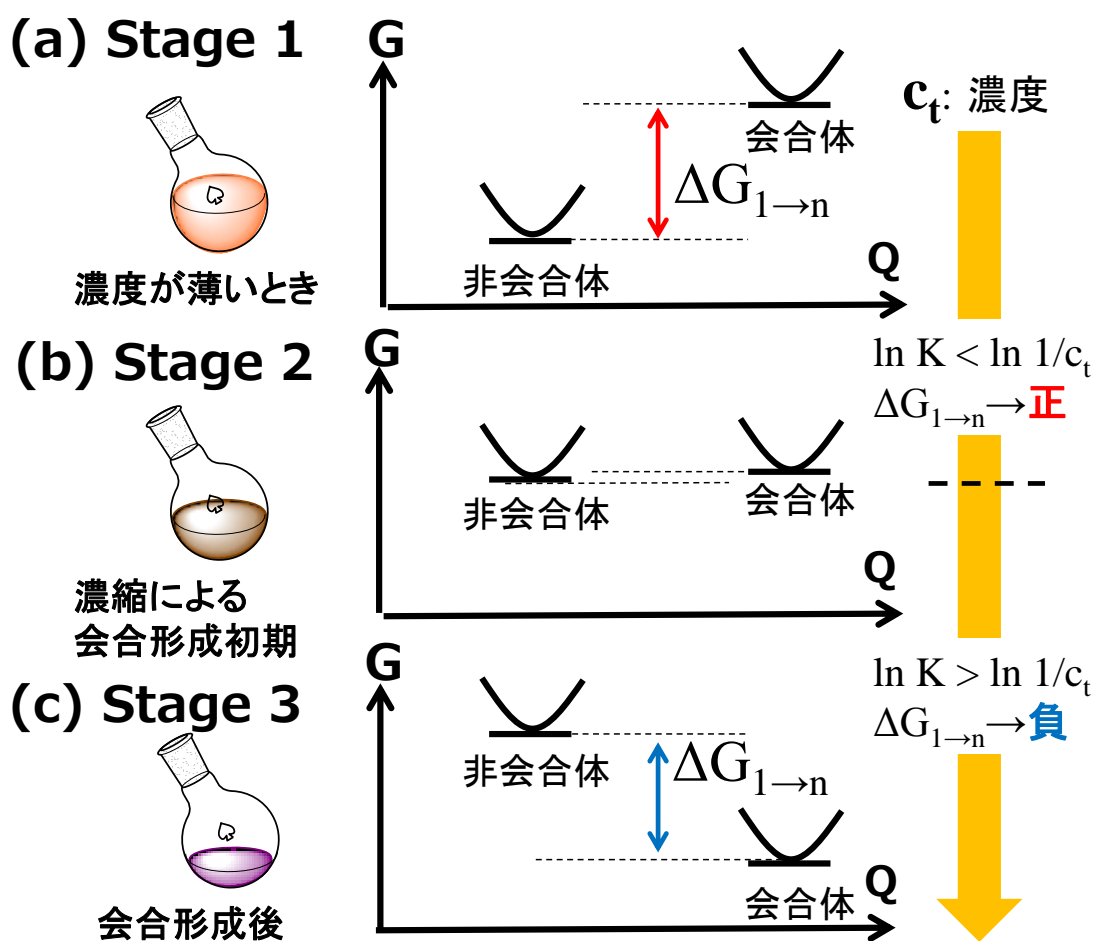
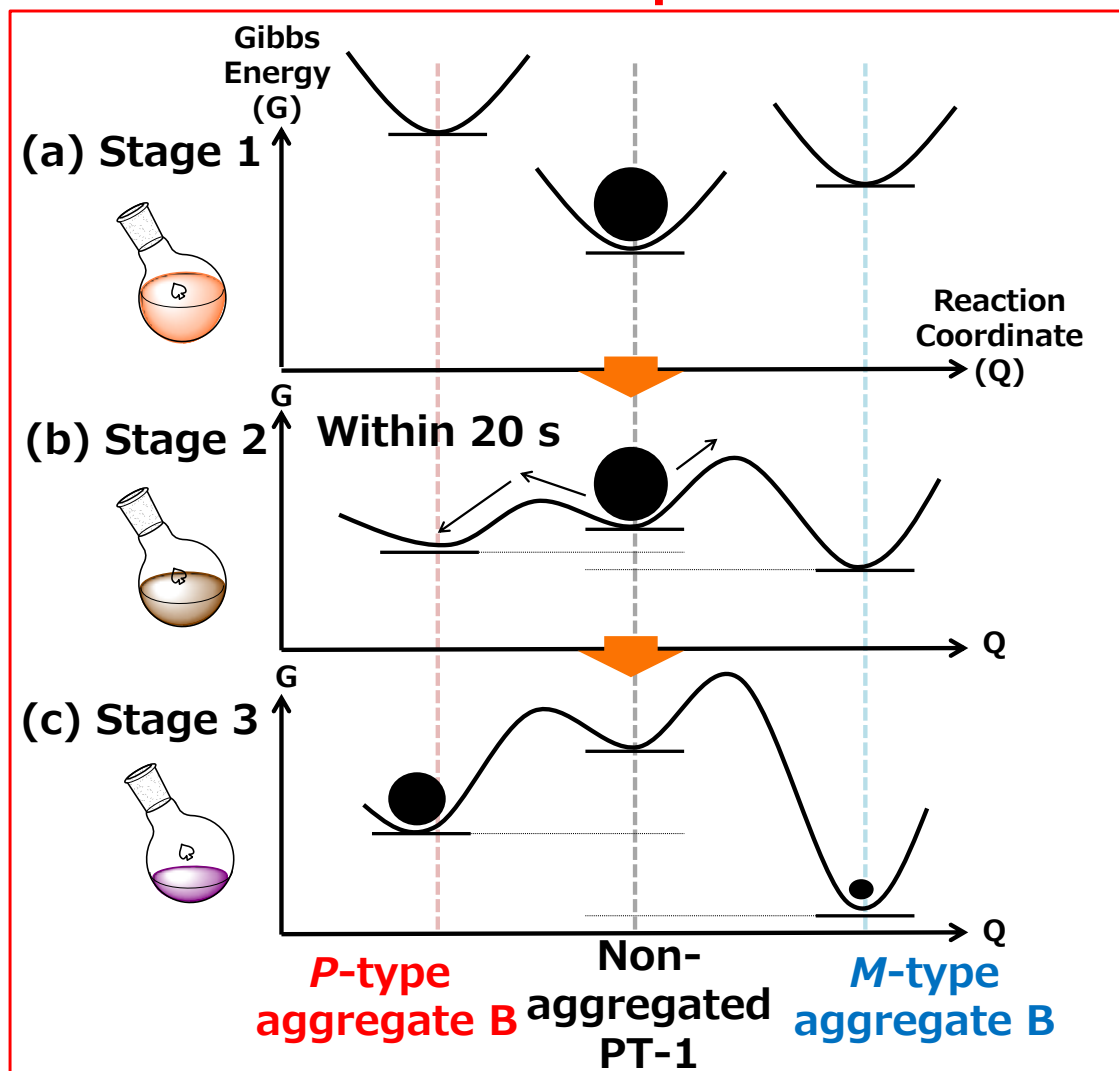


図 3-10 会合形成とギブズエネルギー変化

## Fast evaporation

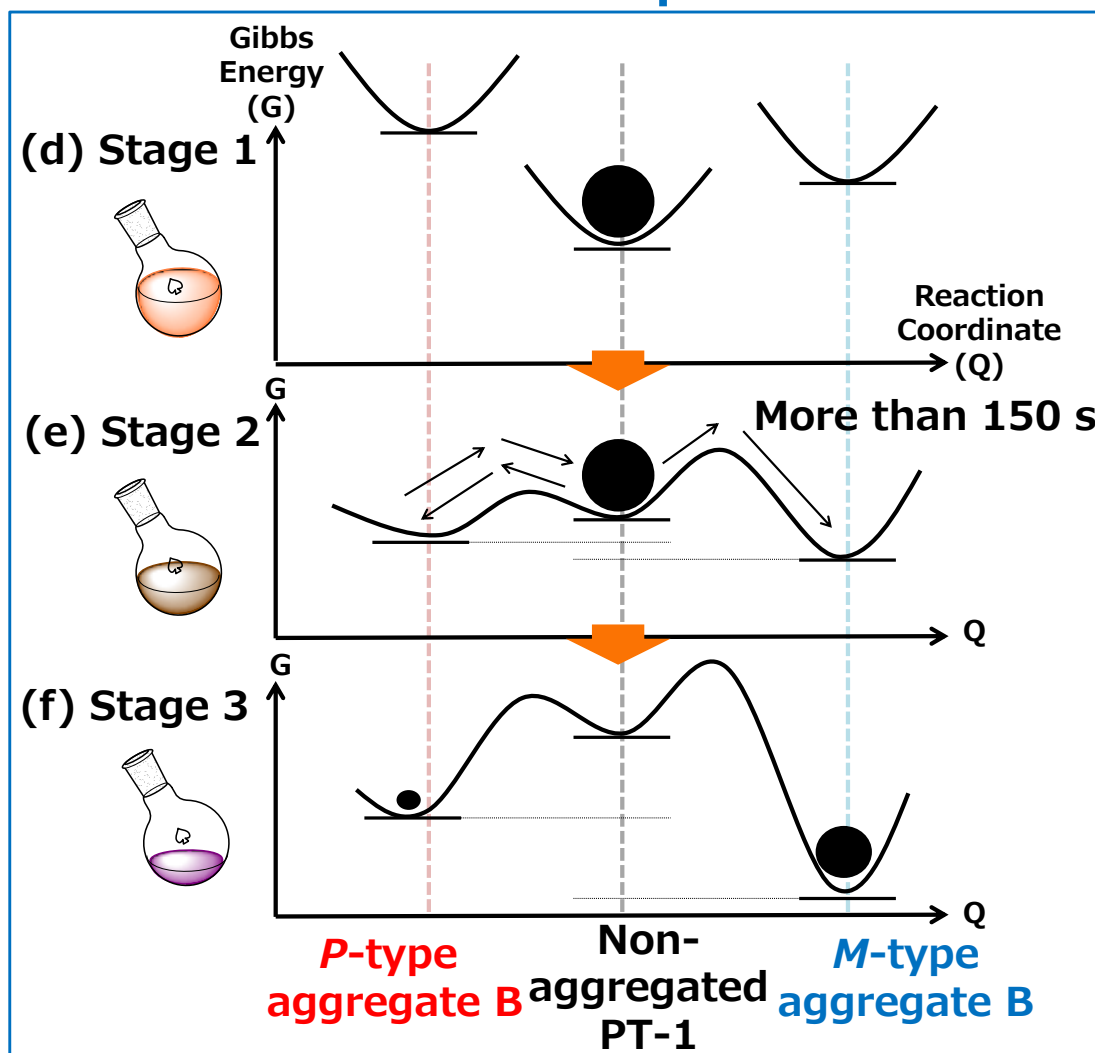


## Formation of *P*-type aggregate B

図 3-11 P型会合体 B 形成メカニズム



## Slow evaporation



## Formation of *M*-type aggregate B

図 3-12 M 型会合体 B 形成メカニズム

### 3-4 結論

溶液の濃縮速度の違いにより選択的に PT-1 会合体を形成する新たな方法を提案した。溶液の濃縮速度が速いか遅いかの違いによって、会合体のキラリティーを反転することができ、会合体 A と比較して、より長波長の吸光度が強くなることを偶発的に発見した。 $\pi$  共役ポリマーの会合制御は、発光ダイオード、電界効果トランジスター、太陽電池の発展に重要である。より長波長の光吸収は、太陽電池に特に有用である。

この方法は、 $\pi$  共役ポリマー会合制御の新奇な戦略を提供する。更に、時間依存のポテンシャルエネルギーモデルが動的な反応条件下の速度論、熱力学生成物について説明するのに適切であることを明らかにした。これらの発見は、動的な濃縮過程下の様々な超分子、配位化合物および分子結晶の選択的な調製のような動的な反応条件に基づいた新奇な化学を広げることが期待できる。

### 3-5 実験

$M_n$  12.7 kg/mol PT-1 は既報に従い合成した<sup>39</sup>。会合体 A は PT-1  $\text{CHCl}_3$  溶液 3 mL に、MeOH 7 mL を添加することにより得た。

会合体 B は、PT-1  $\text{CHCl}_3$  溶液 7 mL に MeOH 3 mL を加えた非会合 PT-1 溶液 ( $4 \times 10^{-5}$  M) の濃縮により形成した (会合形成後濃度:  $2 \times 10^{-4}$  M)。濃縮は湯浴温度 40 °C、回転速度 180 rpm で行われ、溶液の色が黄色から茶色を経由して暗紫色になるまで続けた。

速い濃縮 (380 hPa、~7.5 分) により P 型会合体が形成した後、10 mL  $\text{CHCl}_3$  添加により非会合体に戻し、固体になるまで溶媒を濃縮させ、 $\text{CHCl}_3$  溶液 7 mL、MeOH 3 mL を加え、遅い濃縮 (520 hPa、~36 分) を行った場合、M 型会合体が形成された。

### 3-6 補足

#### 蛍光スペクトル

非会合体は比較的強い蛍光を示した一方、積算回数を増加しても、会合体 A、及び会合体 B では、蛍光を観測することができなかった。これは、会合体 A、B 両方において H 会合体であることを示唆している。

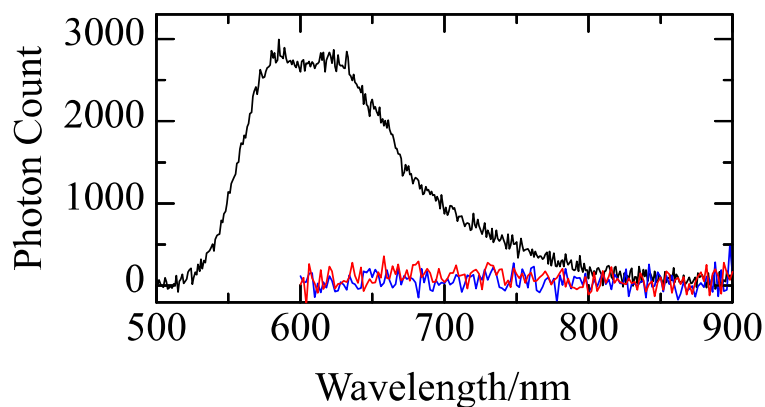


図 3-13 非会合体 (黒、励起波長 445 nm)、会合体 A (青、励起波長 510 nm)、及び会合体 B (赤、励起波長 520 nm) の蛍光スペクトル

### 異なる温度 (30 °C) における濃縮速度依存性

湯浴温度を 40 °C→30 °C に変更した場合でも、濃縮速度が速い場合 (150 hPa、3.5 分) では、P 型会合体が形成し、濃縮速度が遅い場合 (350 hPa、21 分) では、M 型会合体が形成した。

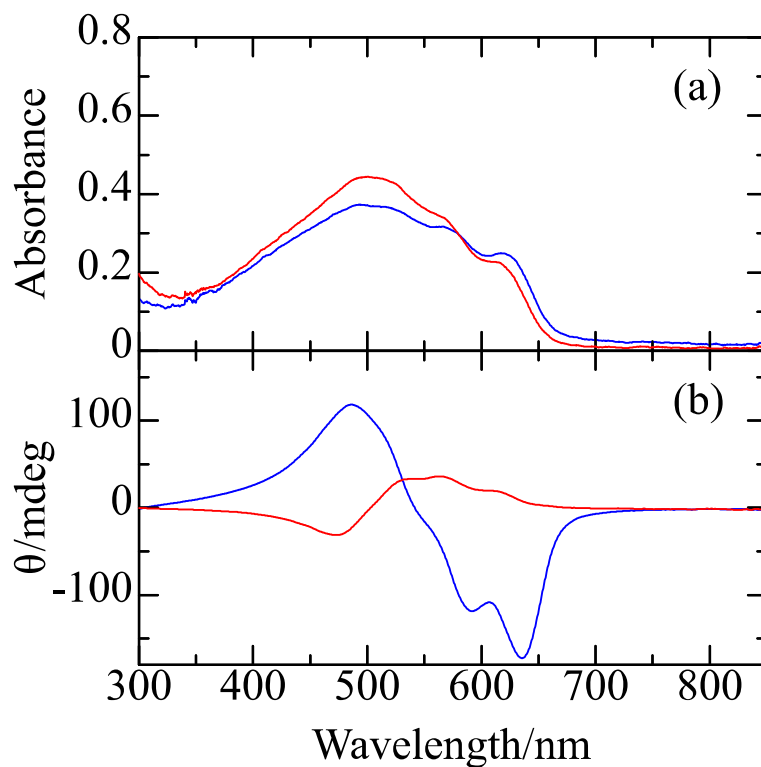


図 3-14 PT-1 会合体 B (赤線：濃縮速度が速い場合、青線：濃縮速度が遅い場合) の電子吸収(a)、CD スペクトル(b)

### 遅い濃縮により会合体を形成させた場合の時間依存性1

会合形成直前である濃縮開始15分後に、会合体由来の吸収ピークの増加、及び、分散型のCD信号の急激な増加が観測された。

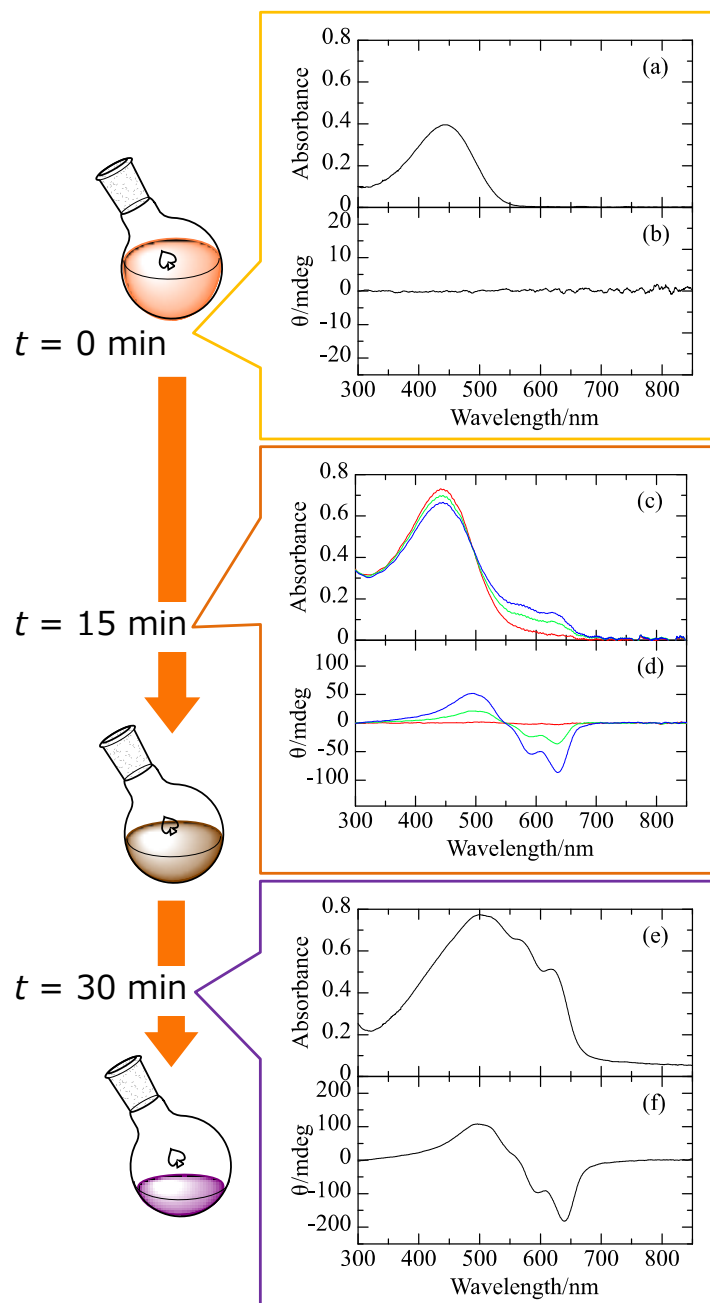


図 3-15 遅い濃縮により会合体を形成させた場合 (520 hPa、40 °C) の濃縮前 (a, b:  $t = 0$  分)、濃縮後 (c, d:  $t = 15$  分)、濃縮終了後 (e, f:  $t = 30$  分) の電子吸収 (a, c, e) 及び CD スペクトル (b, d, f)

## 遅い濃縮により会合体を形成させた場合の時間依存性 2

非会合体を遅い濃縮条件下で15分濃縮した際の電子吸収、CDスペクトルの時間依存性を図3-16に示す。会合形成直前である濃縮開始15分後に、会合体由来の吸収ピークの増加、及び、分散型のCD信号の急激な増加が観測された。CD信号は時間に対して、2次関数的な増加が観測された。このことから、この会合は、Cooperative に進行し（含核生成）、会合体は一次元的に伸長していることが示唆された。

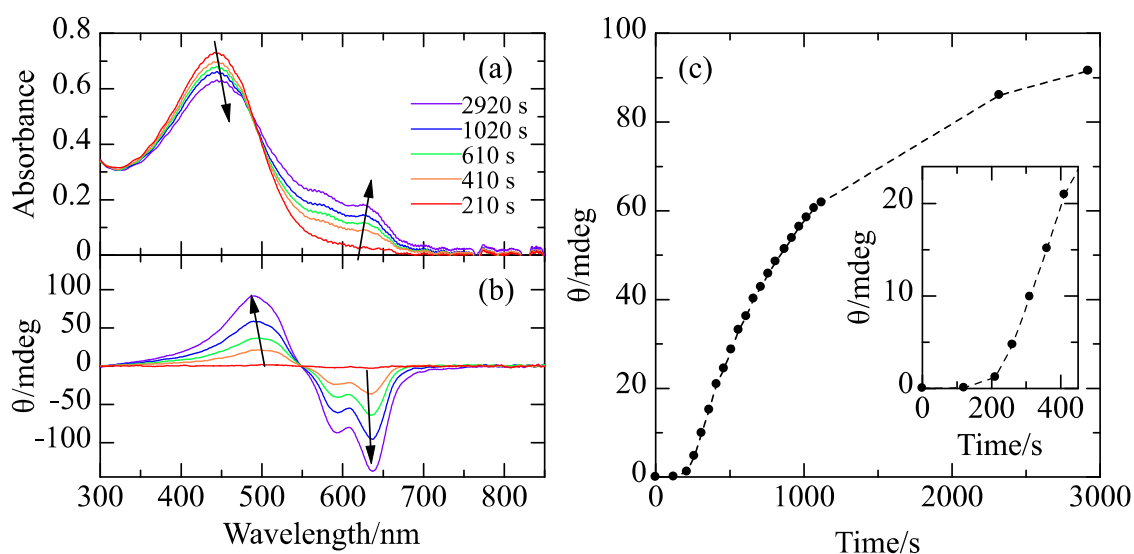


図 3-16 非会合体溶液を 15 分濃縮させた後の電子吸収(a)、CD スペクトル(b)の時間依存性、及び、490 nm における CD 信号の時間依存性(c)

## 回転依存性 (PT-1)

P 型、M 型会合体の両方が得られる条件下(300 rpm、33 °C、370 hPa)で、ロータリーエバポレーターの回転方向の依存性を調査した。PT-1 を溶媒に新しく溶解した場合は、50/50 からの少しの偏りが見られた。すなわち、時計回り回転(CW)によって、正/負の CD のスペクトルが観測された一方（図 3-17 青線、3/4 = 75 %）、反時計回り回転(ACW)によって、負/正の CD のスペクトルが観測された（図 3-17、4/6 = 67 %）。しかし、その再現性の観点からすると、CD のエバポレーターの回転方向依存性を提案するのは難しかった。

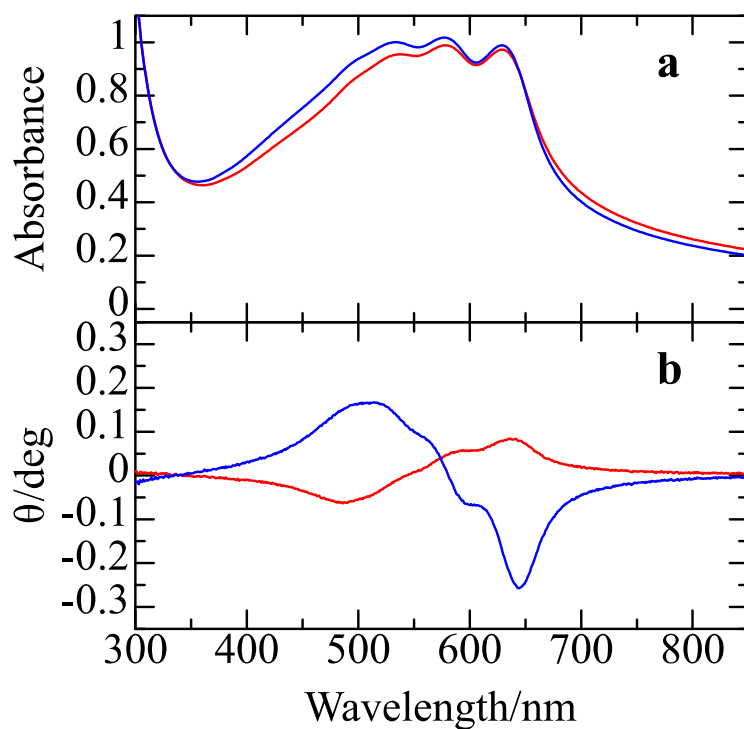


図 3-17 PT-1 会合体 B(赤線 : ACW、青線 : CW)の電子吸収(a)、CD スペクトル(b)

### 回転依存性 (PT-A)

アキラルな側鎖を有し、PT-1 と同様の溶媒に対する溶解度を有する poly((3-dodecanyl)thiophene) (図 3-18、PT-A) について、PT-1 と同様に、ロータリーエバポレーターの回転方向依存性について検討した。

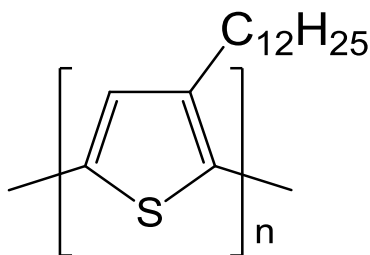


図 3-18 poly((3-dodecanyl)thiophene) (PT-A)の分子構造

回転速度 300 rpm、湯浴温度 33 °C、圧力 370 hPa において、濃縮により会合体を得た。図に電子吸収、CD スペクトルを示す。電子吸収スペ

クトル形状は、溶媒添加によって得られた会合体と同様であり、CD 信号は観測されなかった (図 3-19)。

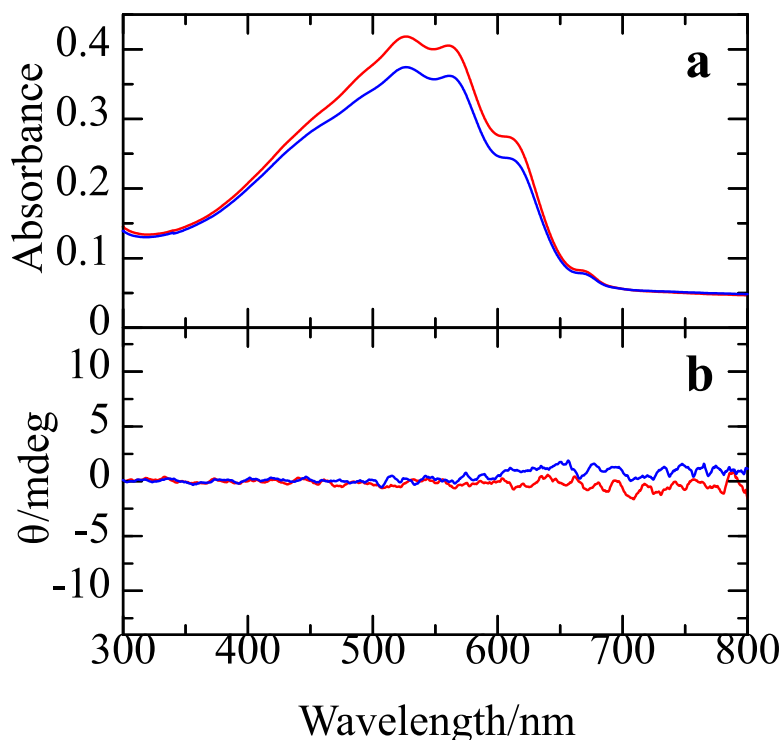


図 3-19 PT-A 会合体(赤線 : ACW、青線 : CW)の電子吸収(a)、CD スペクトル(b)

### 3-7 参考文献 (第 3 章)

1. O. Ohno, Y. Kaizu, H. Kobayashi, Aggregate formation of a watersoluble porphyrin in acidic aqueous media. *J. Chem. Phys.* **1993**, 99, 4128-4139.
2. J. M. Ribó, J. Crusats, F. Sagués, J. Claret, R. Rubires, Chiral sign induction by vortices during the formation of mesophases in stirred solutions. *Science* **2001**, 292, 2063-2066.
3. T. Yamaguchi, T. Kimura, H. Matsuda, T. Aida, Macroscopic spinning chirality memorized in spin-coated films of spatially designed dendritic zinc porphyrin J-aggregates, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, 43, 6350-6355.
4. Y. Ando, T. Sugihara, K. Kimura, A. Tsuda, A self-assembled helical anthracene nanofibre whose P- and M-isomers show unequal linear dichroism in a vortex. *Chem. Commun.* **2011**, 47, 11748-11750.



5. Y. Kitagawa, H. Segawa, K. Ishii, Magneto-chiral dichroism of organic compounds. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 9133-9136.
6. F. Hamba, K. Niimura, Y. Kitagawa, K. Ishii, Helicity transfer in rotary evaporator flow. *Phys. Fluids* **2014**, *26*, 017101-1-12.
7. 南部翔平、東京大学応用化学専攻修士論文、2015年
8. L. A. P. Kane-Maguire, G. G. Wallace, Conducting polymers for carbon electronics themed issue. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 2545-2576.
9. H. Sirringhaus, P. J. Brown, R. H. Friend, M. M. Nielsen, K. Bechgaard, B. M. W. Langeveld-Voss, A. J. H. Spiering, R. A. J. Janssen, E. W. Meijer, P. Herwig, D. M. Leeuw, Two-dimensional charge transport in self-organized, high-mobility conjugated polymers. *Nature* **1999**, *401*, 685-688.
10. H. Sirringhaus, N. Tessler, R. H. Friend, Integrated optoelectronic devices based on conjugated polymers. *Science* **1998**, *280*, 1741-1744.
11. Z. Fei, P. Boufflet, S. Wood, J. Wade, J. Moriarty, E. Gann, E. L. Ratcliff, C. R. McNeill, H. Sirringhaus, J.-S. Kim, M. Heeney, Influence of backbone fluorination in regioregular poly(3-alkyl-4-fluoro)thiophenes. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 6866-6879.
12. Y. Kim, S. Cook, S. M. Tuladhar, S. A. Choulis, J. Nelson, J. R. Durrant, D. D. C. Bradley, M. Giles, I. McCulloch, C.-S. Ha, M. Ree, A strong regioregularity effect in self-organizing conjugated polymer films and high-efficiency polythiophene: fullerene solar cells. *Nat. Mat.* **2006**, *5*, 197-203.
13. S. Zahn, T. M. Swager, Three-dimensional electronic delocalization in chiral conjugated polymers. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 4226-4230.
14. Y. Yang, R. C. Costa, M. J. Fuchter, A. J. Campbell, Circularly polarized light detection by a chiral organic semiconductor transistor. *Nat. Photon.* **2013**, *7*, 634-638.
15. A. R. A. Palmans, E. W. Meijer, Amplification of chirality in dynamic supramolecular aggregates. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 8948-8968.
16. P. A. Korevaar, T. F. A. Greef, E. W. Meijer, Pathway complexity in  $\pi$ -conjugated materials. *Chem. Mat.* **2014**, *26*, 576-586.

- 17.H. Goto, E. Yashima, Y. Okamoto, Unusual solvent effects on chiroptical properties of an optically active regioregular polythiophene in solution. *Chirality* **2000**, *12*, 396-399.
- 18.H. Goto, Y. Okamoto, E. Yashima, Solvent-induced chiroptical changes in supramolecular assemblies of an optically active, regioregular polythiophene. *Macromolecules* **2002**, *35*, 4590-4601.
- 19.H. Goto, E. Yashima, Electron-induced switching of the supramolecular chirality of optically active polythiophene aggregates. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7943-7949.
- 20.M. M. Bouman, E. W. Meijer, Stereomutation in optically active regioregular polythiophenes. *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 385-387.
- 21.B. M. W. Langeveld-Voss, M. P. T. Christiaans, R. A. J. Janssen, E. W. Meijer, Inversion of optical activity of chiral polythiophene aggregates by a change of solvent. *Macromolecules* **1998**, *31*, 6702-6704.
- 22.G. Bidan, S. Guillerez, V. Sorokin, Chirality in regioregular and soluble polythiophene: an internal probe of conformational changes induced by minute salvation variation. *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 157-160.
- 23.S. Vandeleene, M. Jivanescu, A. Stesmans, J. Cuppens, M. J. V. Bael, T. Verbiest, G. Koeckelberghs, Influence of the supramolecular organization on the magnetic properties of poly(3-alkylthiophene)s in their neutral state. *Macromolecules* **2011**, *44*, 4911-4919.
- 24.G. Bidan, A. D. Nicola, V. Enée, S. Guillerez, Synthesis and UV-visible properties of soluble regioregular oligo(3-octylthiophenes), monomer to hexamer. *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 1052-1058.
- 25.T.-A. Chen, X. Wu, R. D. Rieke, Regiocontrolled synthesis of poly(3-alkylthiophenes) mediated by reike zinc: their characterization and solid-state properties. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 233-244.
- 26.M. Baghgar, J. A. Labastide, F. Bokel, R. C. Hayward, M. D. Barnes, Effect of polymer chain folding on the transition from H- to J-aggregate behaviour in P3HT nanofibers. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 2229-2235.
- 27.H. Yamagata, F. C. Spano, Interplay between intrachain and interchain interactions in semiconducting polymer assemblies: the HJ-aggregate model. *J. Chem. Phys* **2012**, *136*, 184901-1-14.

- 28.F. C. Spano, The spectral signatures of Frenkel polarons in H- and J-aggregates. *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 429-439.
- 29.J. Clark, C. Silva, R. H. Friend, F. C. Spano, Role of intermolecular coupling in the photophysics of disordered organic semiconductors: aggregate emission in regioregular polythiophene. *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *98*, 206406-1-4.
- 30.P. J. Brown, D. S. Thomas, A. Köhler, J. S. Wilson, J.-S. Kim, C. M. Ramsdale, H. Sirringhaus, R. H. Friend, Effect of interchain interactions on the absorption and emission of poly(3-hexylthiophene). *Phys. Rev. B* **2003**, *67*, 064203-1-16.
- 31.S. Westenhoff, A. Abrusci, W. J. Feast, O. Henze, A. F. M. Kilbinger, A. P. H. J. Schenning, C. Silva, Supramolecular electronic coupling in chiral oligothiophene nanostructures. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 1281-1285.
- 32.D. Padula, F. Santoro, G. Pescitelli, A simple dimeric model accounts for the vibronic ECD spectra of chiral polythiophenes in their aggregated states. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 37938-37943.
- 33.F. Panzer, M. Sommer, H. Bässler, M. Thelakkat and A. Köhler, Spectroscopic Signature of Two Distinct H-Aggregate Species in Poly(3-hexylthiophene), *Macromolecules* **2015**, *48*, 1543-1553.
- 34.J. Martín, A. Nogales and M. Martín-Gonzalez, The Smectic–Isotropic Transition of P3HT Determines the Formation of Nanowires or Nanotubes into Porous Templates, *Macromolecules* **2013**, *46*, 1477-1483.
- 35.A. Lohr, M. Lysetska, F. Würthner, Supramolecular stereomutation in kinetic and thermodynamic self-assembly of helical merocyanine dye nanorods. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 5071-5074.
- 36.A. Abedi, N. T. Maitra, E. K. U. Gross, Exact factorization of the time-dependent electron-nuclear wave function. *Phys. Rev. Lett.* **2010**, *105*, 123002-1-4.
- 37.A. Abedi, F. Agostini, Y. Suzuki, E. K. U. Gross, Dynamical steps that bridge piecewise adiabatic shapes in the exact time-dependent potential energy surface. *Phys. Rev. Lett.* **2013**, *110*, 263001-1-5.
- 38.P. A. Korevaar, S. J. George, A. J. Markvoort, M. M. J. Smulders, P. A. J. Hilbers, A. P. H. J. Schenning, T. F. A. D. Greef and E. W. Meijer,

Pathway complexity in supramolecular polymerization, *Nature* **2012**, *481*, 492-497.

39.M. Verswyvel, F. Monnaie, G. Koeckelberghs, AB block copoly(3-alkylthiophenes): synthesis and chiroptical behaviour. *Macromolecules* **2011**, *44*, 9489-9498.

## 第4章 水溶性ポルフィリンを用いた超分子励起子キラリティー法の提案

### 4-1 緒言

円偏光二色性(CD)は、溶液においてキラル化合物の構造に関する情報を得るのに有用な解析手段である。特に、CD 励起子キラリティー法は、天然物を含む多くのキラル化合物の絶対配置を決定してきた。この解析では、発色団をキラル化合物へ導入し、発色団の吸収帯における CD の符号から、キラルの化合物の絶対構造を非経験的に決定できる<sup>1-3</sup>。

ポルフィリンは、次の理由から、励起子キラリティー法用の検出プローブとして用いられてきた<sup>4-37</sup>。(1)ポルフィリンのB帯(Soret帯)の強い吸光係数はCD強度を増強するため、高感度な検出が可能である。(2)Soret帯は可視領域(420 nm程度)に光吸収を有するため、ベンゼンやイミダゾール、インドール環となどの紫外領域に光吸収を有する発色団とのスペクトルの重なりがなく、CD解析が容易である。(3)meso位やβ位に、様々な官能基を導入することが可能である。しかし、ポルフィリンを用いた励起子キラリティー法のほとんどは、共有結合や配位結合を介してキラル化合物に結合し、キラル化合物の絶対構造を決定していた。そのため、ポルフィリンとキラル化合物の結合やポルフィリンプローブの合成を必要としていた。合成の際、キラル化合物の構造変化が起こりうることを考慮すると、温和な条件下でプローブを導入することが望ましい。

励起子CDは、超分子においても観測される。例えば、水溶性ポルフィリンMTPPS<sub>4</sub>(図4-1(a))は、そのスルホ基とペプチド内のカチオン性残基リジン(塩基性アミノ酸のうちの1つ)と静電相互作用を介して超分子を形成することが知られている<sup>38-40</sup>。超分子の形成はSoret帯において観測される励起子CDによって確認される。しかし、超分子構造が不明であることから、超分子における励起子キラリティー法は検討されていない。超分子励起子キラリティー法を確立すれば、温和な条件下でのプローブ導入によるキラル化合物の構造決定が可能になるが、そのためには、構造既知のキラル化合物との超分子において、そのCDを解析する必要がある。本研究では、構造既知(PDB:1LE1)で静電相互作用できるリジン残基を2つ有するペプチドTrpzip(図4-1(b))に着目し<sup>41-43</sup>、TrpzipとMTPPS<sub>4</sub>(M=Zn、H<sub>2</sub>)からなる超分子Trpzip-MTPPS<sub>4</sub>の励起子CDを詳細に解析し、超分子励起子キラリティー法の確立を試みた。

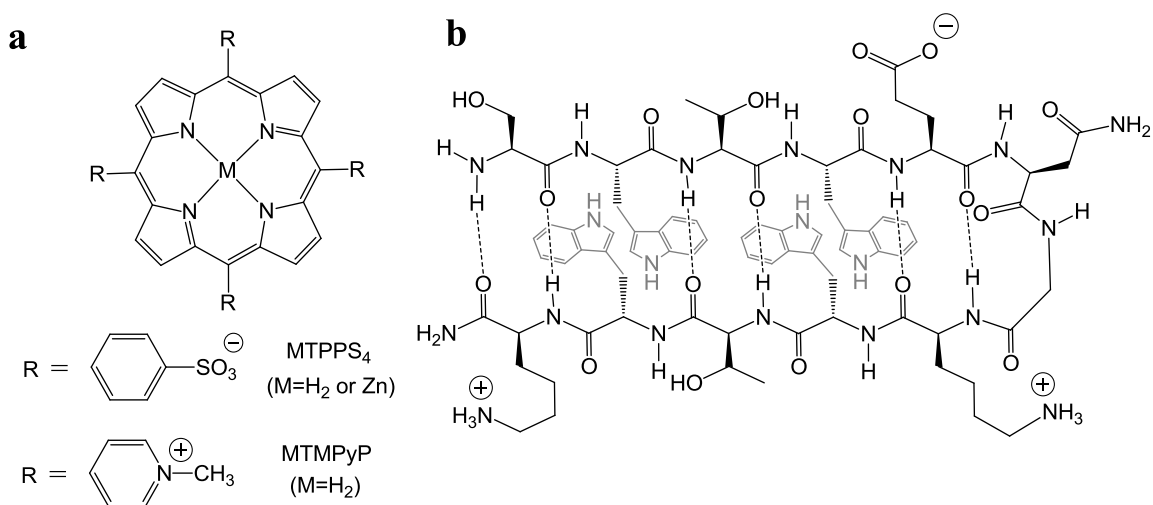


図 4-1 水溶性ポルフィリン(a)、Trpzip(b)の分子構造

## 4-2 結果と解釈

水溶液における Trpzip と ZnTPPS<sub>4</sub> の電子吸収と CD スペクトルを図 4-2(a)、(b)に示す。Trpzip は、220 nm と 280-290 nm にインドール環の B<sub>b</sub> と L<sub>a</sub>-L<sub>b</sub> 帯に由来する吸収を示す<sup>48</sup>。これらの吸収帯は、4 つ(HOMO→LUMO、HOMO→LUMO+1、HOMO-1→LUMO、HOMO-1→LUMO+1)の配置間相互作用によって説明することができる<sup>49</sup>。L<sub>b</sub> 帯と B<sub>b</sub> 帯は、主に HOMO→LUMO+1 と HOMO-1→LUMO 遷移の一次結合に起因する。一方、L<sub>a</sub> 帯は、単一の HOMO→LUMO 遷移に起因する。Trpzip の CD スペクトルでは、励起子カップルした負/正の信号が B<sub>b</sub> 帯において観測される。これは、Trp(Trp2-Trp11、Trp4-Trp9、Trp2-Trp9)間のねじれた配置によって説明することができる<sup>50</sup>。ZnTPPS<sub>4</sub> の電子吸収スペクトルは、422 nm、550-600 nm(556 および 596 nm)に強い Soret 帯と弱い Q 帯をそれぞれ示す。これらの分光学的特徴は、4 つのフロンティア軌道 (HOMO、HOMO-1、LUMO、LUMO+1) によってポルフィリンの電子吸収を説明する Gouterman の 4 軌道モデルによって説明することができる<sup>51</sup>。Soret 帯は、直交した遷移電気双極子モーメントを持った B<sub>x</sub>、B<sub>y</sub> 帯からなる。D<sub>4h</sub> 対称性を持った金属ポルフィリンの場合、B<sub>x</sub> と B<sub>y</sub> 帯が縮重している。そのため、スペクトルの分裂は観測されない<sup>4</sup>。

超分子形成を調査するために、Trpzip 水溶液に ZnTPPS<sub>4</sub> 水溶液を添加した。水溶液における超分子の電子吸収と CD スペクトルを、図 4-2(c)、

(d)にそれぞれ示す。Trpzip 水溶液を ZnTPPS<sub>4</sub> 水溶液に加えた場合、Soret 帯の吸光度の減少及び、Soret 帯において分散型 CD 信号が観測された。これらは、超分子(Trpzip-ZnTPPS<sub>4</sub>)の形成を示している。分散型 CD 信号は、発色団がねじれている場合に観測されるため(励起子 CD)<sup>1-3</sup>、いくつかの ZnTPPS<sub>4</sub> が Trpzip-ZnTPPS<sub>4</sub> においてねじれた配置で存在することを示している。

Trpzip-ZnTPPS<sub>4</sub> の組成比を、Trpzip-ZnTPPS<sub>4</sub> の励起子 CD の Job plot より求めた(図 4-3、[Trpzip] = 19 μM, [ZnTPPS<sub>4</sub>] = 31 μM)。ZnTPPS<sub>4</sub> (X<sub>ZnTPPS<sub>4</sub></sub>)のモル分率の最大値 0.62 は、超分子内の Trpzip と ZnTPPS<sub>4</sub> の組成比が 2:3~1:2 であることを示した。1:2 として計算された Trpzip-ZnTPPS<sub>4</sub> の会合定数 K<sub>a</sub> は、およそ 10<sup>5</sup>M<sup>-1</sup> と見積られた。この値は、静電的相互作用を介して形成されたペプチドと MTPPS<sub>4</sub> から成る超分子の会合定数と同程度であった<sup>38-40</sup>。

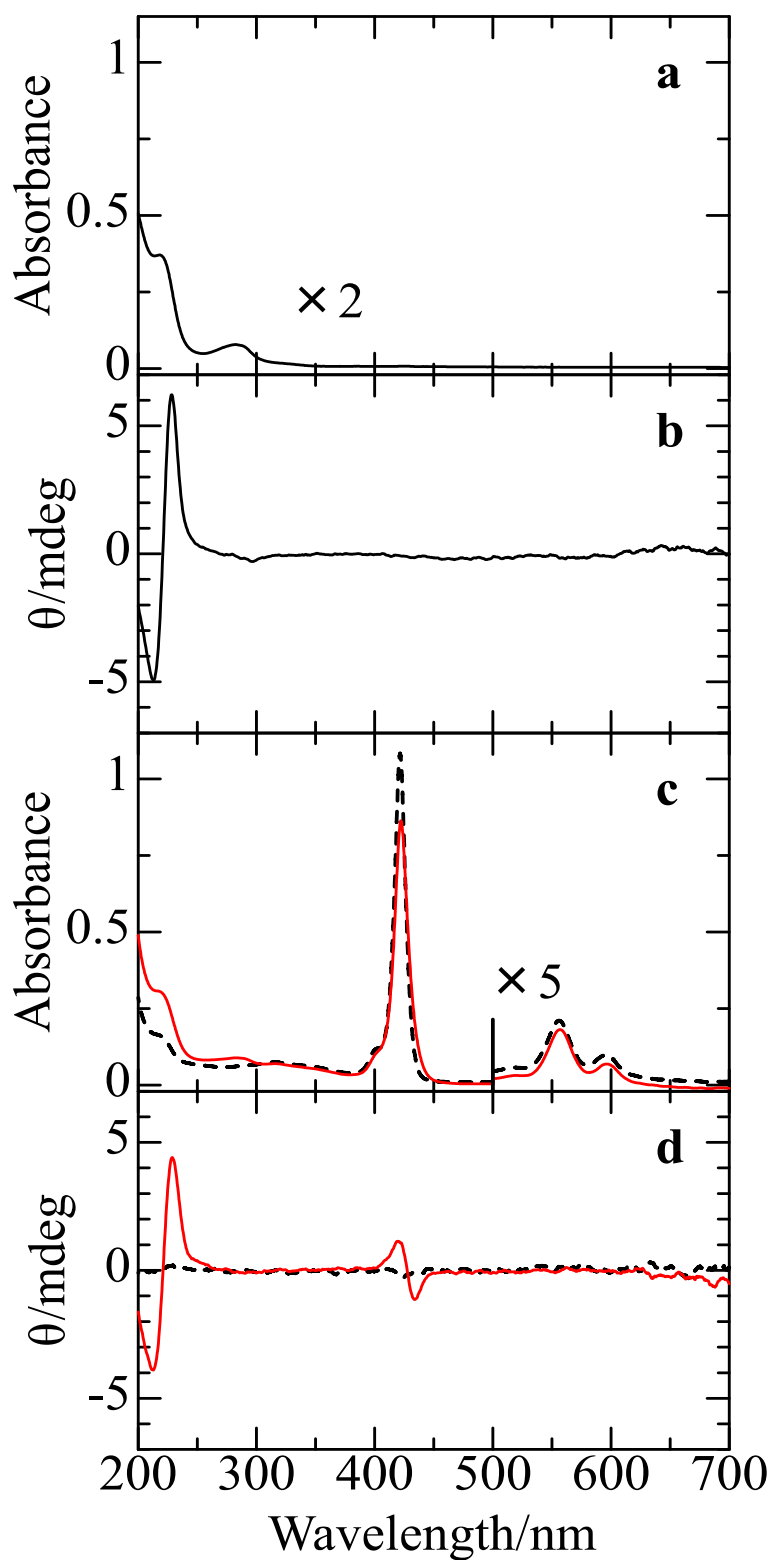


図 4-2 Trpzip の電子吸収 (a)、CD スペクトル (b)、ZnTPPS<sub>4</sub> (破線)、Trpzip-ZnTPPS<sub>4</sub> (赤線) の電子吸収 (c)、CD スペクトル (d). Reproduced with permission *J. Phys. Chem. B*, **2016**, *120*, 10280. Copyright 2016 American Chemical Society.



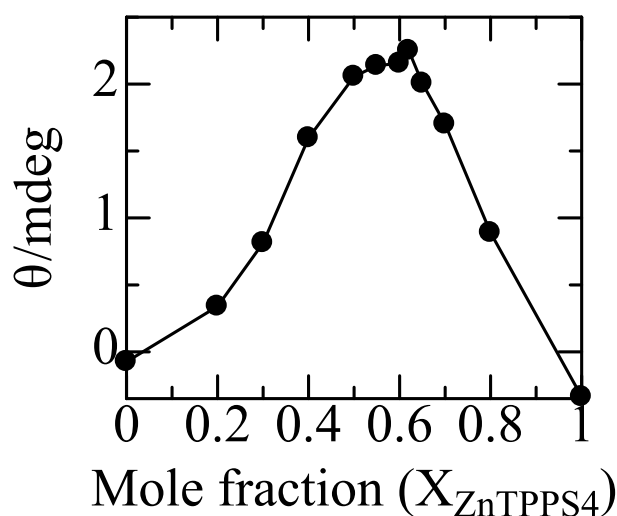


図 4-3 Trpzip-ZnTPPS<sub>4</sub>における CD の Job plot (縦軸は 420 nm の正のピークと 434 nm の負のピークの差の強度、 $[\text{Trpzip}] + [\text{ZnTPPS}_4] = 50 \mu\text{M}$ ,  $X_{\text{ZnTPPS}_4} = [\text{ZnTPPS}_4]/([\text{Trpzip}] + [\text{ZnTPPS}_4])$ ) Reproduced with permission *J. Phys. Chem. B*, **2016**, *120*, 10280. Copyright 2016 American Chemical Society.

水溶液における Trpzip と H<sub>2</sub>TPPS<sub>4</sub> の電子吸収、CD スペクトルを図 4-4 に示す。H<sub>2</sub>TPPS<sub>4</sub> の電子吸収スペクトルは、413 nm および 510-640 nm(516、553、581 および 635 nm)に強い Soret 帯と弱い Q 帯をそれぞれ示した。ZnTPPS<sub>4</sub> と比較して、H<sub>2</sub>TPPS<sub>4</sub> の Q 帯の数が増加することは、 $\pi$  共役系における対称性の変化によって説明される (ZnTPPS<sub>4</sub>(D<sub>4h</sub>)→H<sub>2</sub>TPPS<sub>4</sub>(D<sub>2h</sub>))。したがって、H<sub>2</sub>TPPS<sub>4</sub> の B<sub>x</sub> と B<sub>y</sub> 帯は準縮重となる。

Trpzip 水溶液に H<sub>2</sub>TPPS<sub>4</sub> 水溶液を加えた場合の電子吸収、CD スペクトルを図 4-4(c)-(d) ( $[\text{Trpzip}] = 25 \mu\text{M}$ ,  $[\text{H}_2\text{TPPS}_4] = 25 \mu\text{M}$ )  $[\text{Trpzip}] + [\text{ZnTPPS}_4] = 50 \mu\text{M}$ ,  $X_{\text{ZnTPPS}_4} = [\text{ZnTPPS}_4]/([\text{Trpzip}] + [\text{ZnTPPS}_4])$ にそれぞれ示す。ZnTPPS<sub>4</sub> と同様に、Soret 帯の吸光度の減少及び、Soret 帯において分散型 CD 信号が観測された。これは、超分子(Trpzip-H<sub>2</sub>TPPS<sub>4</sub>)の形成、及び、超分子内で H<sub>2</sub>TPPS<sub>4</sub> がねじれた配置をとっていることを示している。

Job plot において、H<sub>2</sub>TPPS<sub>4</sub> のモル分率( $X_{\text{H}_2\text{TPPS}_4}$ )の極大値は 0.5 であった。これは Trpzip と H<sub>2</sub>TPPS<sub>4</sub> の組成比が 1:1 であることを示している (図 4-5)。一方、H<sub>2</sub>TMPyP を追加した場合、CD 信号、及び Soret 帯の吸光度における減少は、観測されなかった (図 4-6)。これは、MTPPS<sub>4</sub> のスルホ基が、超分子形成において重要な役割を果たすことを示している<sup>38-40</sup>。

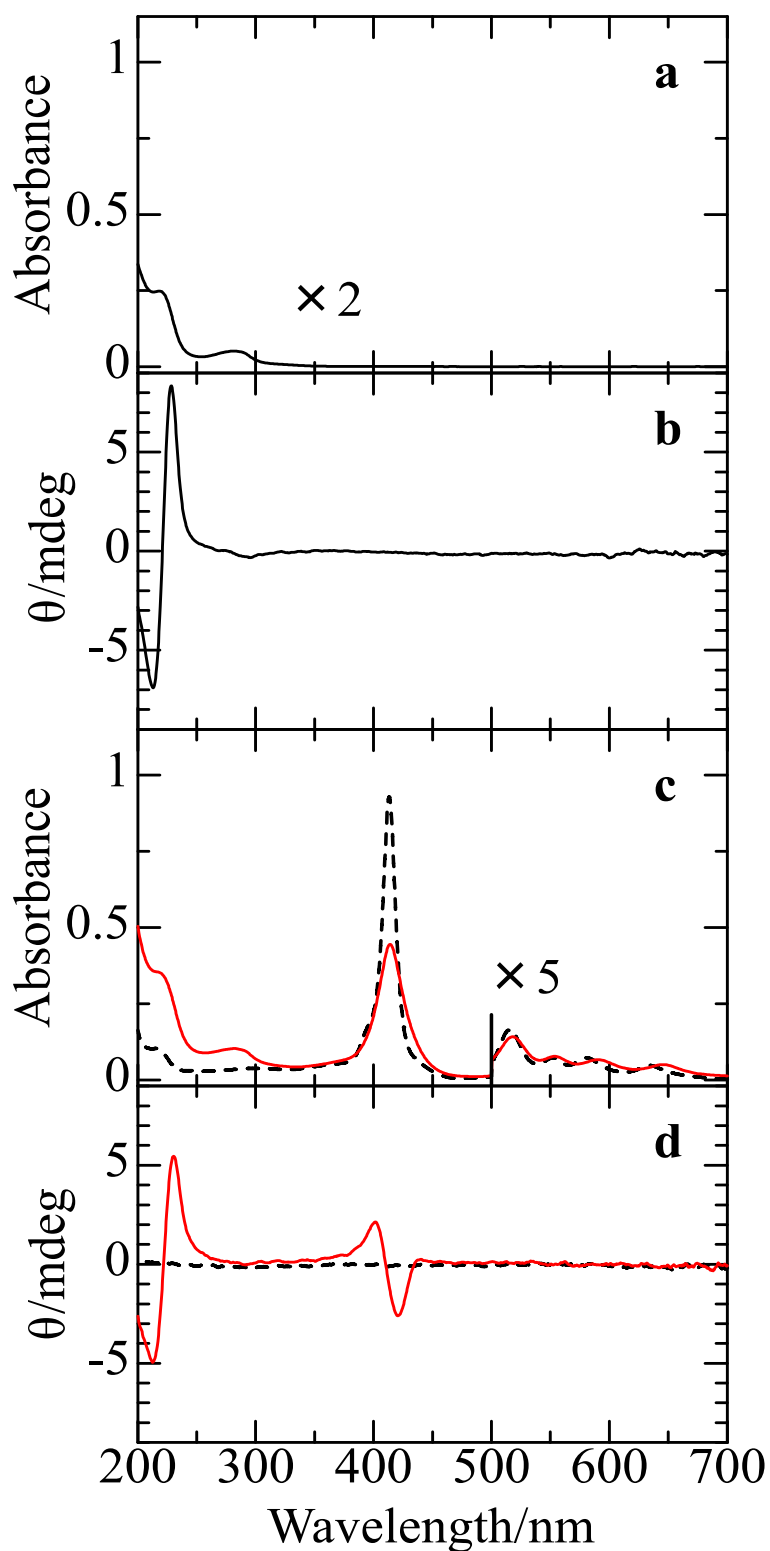


図 4-4 Trpzip の電子吸収(a)、CD スペクトル(b)、及び  $\text{H}_2\text{TPPS}_4$  (破線)、Trpzip- $\text{H}_2\text{TPPS}_4$  (赤線) の電子吸収(c)、CD スペクトル(d). Reproduced with permission *J. Phys. Chem. B*, **2016**, *120*, 10280. Copyright 2016 American Chemical

Society.

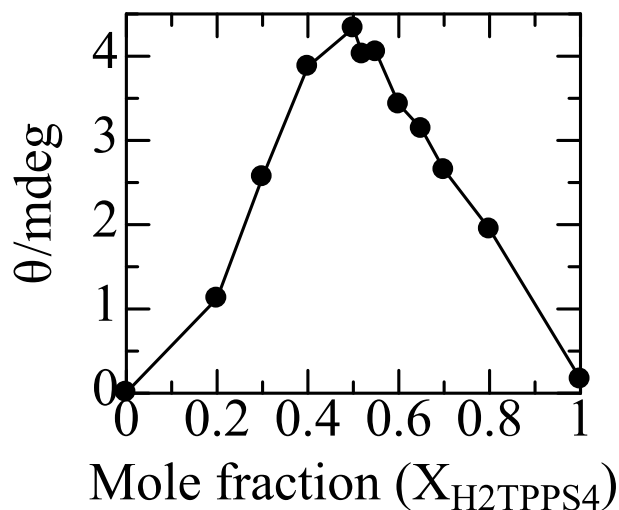


図 4-5 Trpzip- $H_2TPPS_4$ における CD の Job plot (縦軸は 403 nm の正のピークと 422 nm の負のピークの差の強度、 $[Trpzip] + [H_2TPPS_4] = 50 \mu M$ ,  $X_{H_2TPPS_4} = [H_2TPPS_4]/([Trpzip] + [H_2TPPS_4])$ ) Reproduced with permission *J. Phys. Chem. B*, **2016**, *120*, 10280. Copyright 2016 American Chemical Society.

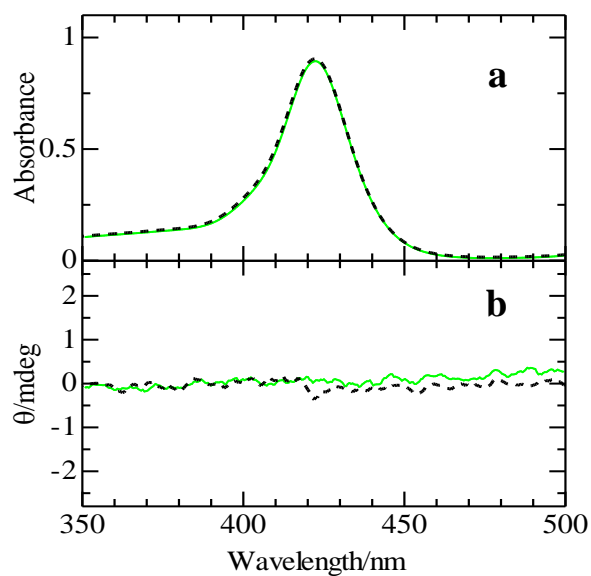


図 4-6  $H_2TMPyP$  (破線)、Trpzip+ $H_2TMPyP$  (緑線) の電子吸収(a)、CD スペクトル(b)

### 4-3 考察

CD と電子の吸収スペクトルから、Trpzip は静電的相互作用を介して超分子 Trpzip-MTPPS<sub>4</sub> を形成した。一方、H<sub>2</sub>TMPyP では、CD と電子の吸収スペクトルにおける変化が観測されなかったことから、MTPPS<sub>4</sub> 内の 4 つのアニオン性スルホ基が、静電的相互作用に寄与すると考えられる。Trpzip では、2 つのカチオン性リジン残基(Lys8、Lys12)が存在する。ここで、C 末端の NH<sub>2</sub> はアミド基であるため、その塩基性は無視できる。また、N 末端のセリン残基(Ser1)のアミノ基は β-ヘアピン構造をとっている Trpzip において向かいのカルボニル基と水素結合を形成しているため<sup>41</sup>、それらの相互作用は無視できる。一方、MTPPS<sub>4</sub> 内の 4 つのアニオン性スルホ基と、Trpzip 内の 2 つのカチオン性リジン残基のため、MTPPS<sub>4</sub>(MP、M = H<sub>2</sub>、Zn)と Trpzip(Tz)は、オリゴマーを形成することができる (—(MP-Tz)<sub>n</sub>—(n: オリゴマー度))。Job plot に基づき、Trpzip-ZnTPPS<sub>4</sub> の超分子の構造は ZnP-Tz-ZnP もしくは ZnP-Tz-ZnP-Tz-ZnP である一方、Trpzip-H<sub>2</sub>TPPS<sub>4</sub> の超分子の構造は—(H<sub>2</sub>P-Tz)<sub>n</sub>—となる。すなわち、MTPPS<sub>4</sub> 間のねじれた配置によって生じる励起子 CD は、Trpzip 内の Lys8 と Lys12 間のキラル配置と関連すると考えられる。ここで、励起子相互作用が距離の 3 乗に反比例するため、オリゴマー(—(MP-Tz)<sub>n</sub>—)においてもなお、MTPPS<sub>4</sub> とその最近接の MTPPS<sub>4</sub> 間の励起子相互作用が主に CD 強度に寄与すると考えられる。したがって、1 つの Trpzip と 2 つの ZnTPPS<sub>4</sub> を含む超分子(ZnP-Tz-ZnP)は、Trpzip-MTPPS<sub>4</sub> の励起子 CD スペクトルについて説明するために適切なモデルと見なすことができる。そこで、静電的相互作用に基づいた励起子キラリティー法を確立するために、このモデルを使用した CD スペクトル解析を行った。

柔軟な構造を含むため、DFT 計算によって ZnP-Tz-ZnP 全体の最適構造を得るのは難しいため、次の手順により、ZnP-Tz-ZnP の構造を決定した。①Trpzip の構造は、既報(NMR により決定(PDB:1LE1)<sup>41</sup>、CD 解析結果もその構造を支持)の構造を用いた<sup>50</sup>。②Trpzip 内のカチオン性リジン残基と MTPPS<sub>4</sub> 内のアニオン性スルホ基間の静電的相互作用部位はベンゼンスルホン酸-メチルアンモニウム<sup>56</sup>の最適化構造を DFT 計算により求めた。③MTPPS<sub>4</sub> の最適化構造は DFT 計算により求めた (既報の X 線構造と一致)<sup>56</sup>。次に、④それらの構造を用いて、励起子 CD を計算し、

⑤観測された CD との比較を行い、Trpzip-MTPPS<sub>4</sub> の絶対構造に関する情報を抽出した。

超分子の結合の DFT 計算による最適化構造は、図 4-7(a)に示すように、ベンゼンスルホン酸とメチルアンモニウムがほとんど直線的に結合していることを明らかとした。これは、アンモニウムの 3 つのプロトンと、スルホ基の 3 つの酸素から成る三角柱の形成によって合理的に説明される。全体の ZnP-Tz-ZnP の構造を図 4-7(b)に示す。ここで、結合軸に沿った回転は、回転角( $\theta_i$ ;  $i = 1, 2$ )の関数とみなす。

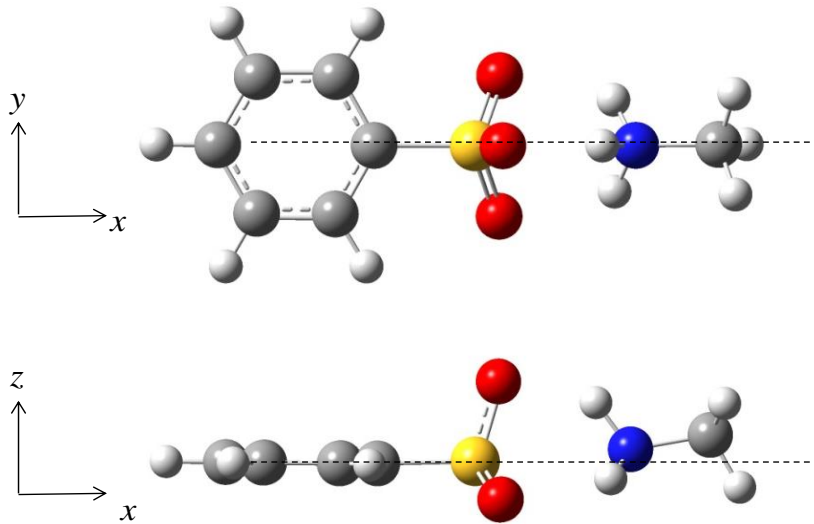
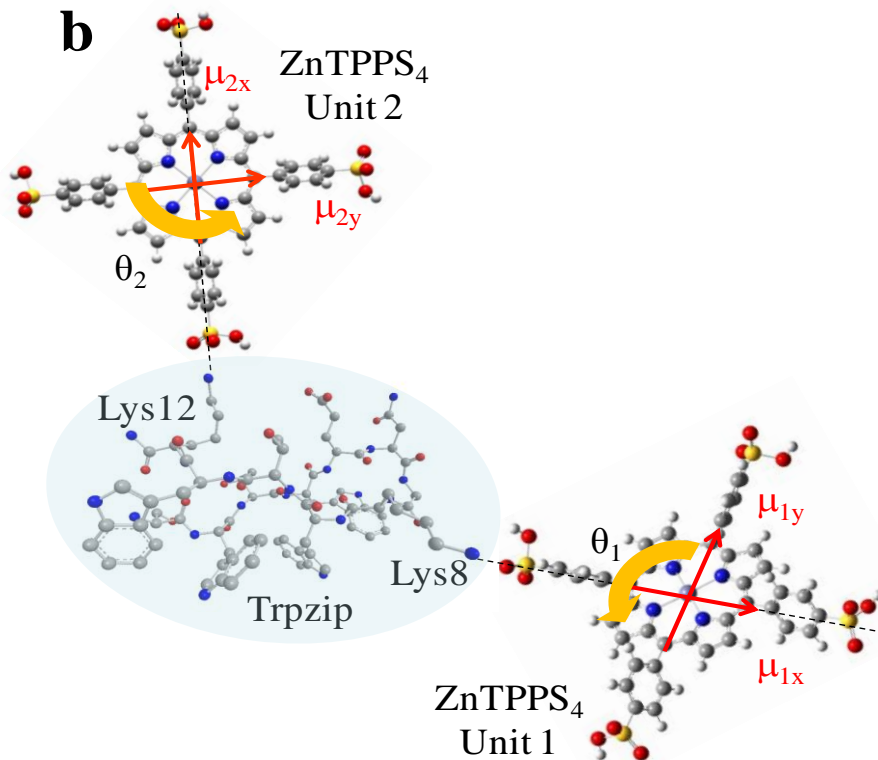
**a****b**

図 4-7 ベンゼンスルホン酸-メチルアンモニウムの最適化構造(a)、及び ZnP-Tz-ZnP の全体構造(b). Reproduced with permission *J. Phys. Chem. B*, 2016, 120, 10280. Copyright 2016 American Chemical Society.

次に CD スペクトルを計算するために、励起状態エネルギーと旋光強度を各電子遷移に対して評価した。ポルフィリンを用いた励起子 CD に関する研究では、絶対構造の決定の際、キラル分子とポルフィリン間の結合軸に沿った 1 つの電気遷移双極子モーメントだけを考慮する場合はほとんどであった<sup>6-11</sup>。しかし、Soret 帯には 2 つの直交した遷移電気双極子モーメントに存在するため、非対角項は、 $\mu_{1x}-\mu_{2x}$  間の励起子相互作用だけでなく  $\mu_{1x}-\mu_{2y}$ 、 $\mu_{1y}-\mu_{2x}$ 、 $\mu_{1y}-\mu_{2y}$  においても考慮する必要がある<sup>52-54</sup>。したがって、これらを考慮した行列式(式 4-1)を対角化し、4 つの励起状態 ( $n = 1-4$ ) の固有値  $E_n(\theta_1, \theta_2)$ 、および固有関数  $|\Psi_n(\theta_1, \theta_2)\rangle$  をそれぞれ求めた。

$$\begin{array}{cccc} |\phi_{1x}(\theta_1)\rangle & |\phi_{1y}(\theta_1)\rangle & |\phi_{2x}(\theta_2)\rangle & |\phi_{2y}(\theta_2)\rangle \\ \left| \begin{array}{cccc} \sigma_0 - E(\theta_1, \theta_2) & 0 & V_{1x2x}(\theta_1, \theta_2) & V_{1x2y}(\theta_1, \theta_2) \\ 0 & \sigma_0 - E(\theta_1, \theta_2) & V_{1y2x}(\theta_1, \theta_2) & V_{1y2y}(\theta_1, \theta_2) \\ V_{1x2x}(\theta_1, \theta_2) & V_{1y2x}(\theta_1, \theta_2) & \sigma_0 - E(\theta_1, \theta_2) & 0 \\ V_{1x2y}(\theta_1, \theta_2) & V_{1y2y}(\theta_1, \theta_2) & 0 & \sigma_0 - E(\theta_1, \theta_2) \end{array} \right| = 0 \end{array} \quad (4-1)$$

$$|\Psi_n(\theta_1, \theta_2)\rangle = \sum_{j=x,y} \sum_i^2 c_{nij}(\theta_i) |\phi_j(\theta_i)\rangle \quad (4-2)$$

ここで、ZnTPPS<sub>4</sub> 単量体の Soret 帯のエネルギー  $\sigma_0$  は、電子吸収スペクトルより求めた ( $2.37 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ )。非対角項  $V_{ijkl}(i, k)$  ( $i=1, 2, i \neq k=1, 2, j=x, y, l=x, y$ ) は、点-双極子近似によって以下のように表される。

$$V_{ijkl}(\theta_i, \theta_k) = \frac{\mu_{ij}(\theta_i) \cdot \mu_{kl}(\theta_k)}{|\mathbf{r}_{ik}|^3} - 3 \frac{(\mu_{ij}(\theta_i) \cdot \mathbf{r}_{ik})(\mu_{kl}(\theta_k) \cdot \mathbf{r}_{ik})}{|\mathbf{r}_{ik}|^5} \quad (4-3)$$

ここで、 $\mathbf{r}_{ik}$  はユニット  $i$  と  $k$  間の距離ベクトルである ( $r_{12} = 3.4 \text{ \AA}$ )。ここで、結合軸と平行な遷移双極子モーメントを  $\mu_{ix}$ 、垂直な遷移双極子モーメントを  $\mu_{iy}$  と定義した。これらの計算では、 $\theta(i=1, 2)$  は 30 度ごとに変化させ、合計で 144 の構造に対し、それぞれ対角化を行った。各遷移の旋光強度は  $|\Psi_n(\theta_1, \theta_2)\rangle$  を使用して計算した。

$$R_n = \pi\sigma_0 \left( \sum_{j=x,y} \sum_{i=1}^2 c_{nij}(\theta_i) \boldsymbol{\mu}_{ij}(\theta_i) \right) \cdot \left( \sum_{j=x,y} \sum_{i=1}^2 c_{nij}(\theta_i) \mathbf{r}_i \times \boldsymbol{\mu}_{ij}(\theta_i) \right) \quad (4-4)$$

ZnP-Tz-ZnP の 144 のそれぞれの構造において、それらの励起状態エネルギーと旋光強度を使用し、4 つの遷移から成る CD スペクトルをそれぞれ計算した。図 4-8 は 144 の CD スペクトルを示している。正/負、負/正の CD 信号が  $\mu_{iy}$  に依存して得られることが分かった。例えば、正/負の CD 信号は  $\theta_1 = \theta_2 = 0$  のときに得られた一方で、 $\theta_1 = 0, \theta_2 = 90$  の場合、負/正の CD 信号が得られた。これは、 $\theta_i$  に依存する  $\mu_{iy}$  が CD の符号に影響を与えることを示している。

144 の平均 CD スペクトルは、正/負の CD 信号であった。これは、この系において、 $\mu_{ix}$  が支配的であることを意味する。また、この 144 の平均 CD スペクトルは実測の CD スペクトルと符号が一致した (図 4-9(b))。これより、スルホ基とアミノ基の直線的な結合に基づき、励起子 CD が、2 つのリジン残基(つまりアミノ基の窒素原子と近隣の炭素原子間の結合方向)の側鎖間の絶対配置を反映することが明らかとなった。リジン残基の側鎖の揺らぎは考慮する必要があるが、観測された絶対構造は溶液における平均構造に相当している。

$\mu_{iy}$  を考慮した場合、CD スペクトルが  $\theta_i$  に依存することは非常に興味深い (図 4-9(a)赤線、青線)<sup>6-11</sup>。既報では、 $\mu_{ix}$  のみを考慮した励起子キラリティー法を用いて CD スペクトルを解析していた。 $\mu_{ix}$  のみを考慮した場合、 $\theta_i$  に依存せず、正/負の CD 信号が観測された。これは、144 の平均 CD スペクトルと符号が一致した。このため、この系においては  $\mu_{ix}$  が CD スペクトルを反映することを示している。一方、 $\mu_{iy}$  を考慮した場合、CD スペクトルは、 $\theta_i$  に強く依存した。これは、 $\mu_{ix}$  のみを考慮した励起子キラリティー法が必ずしも正しいとは限らず、MTPPS<sub>4</sub> が自由回転できない場合、絶対配置を評価するために  $\mu_{ix}$  と  $\mu_{iy}$  の両方を考慮した励起子キラリティー法を使用することが重要であることを示している。

さらに、 $\mu_{ix}$  と  $\mu_{iy}$  両方を考慮して計算した 144 の平均 CD スペクトル強度は ( $|\epsilon_{\max}| = 9.9$ ,  $|g_{CD}|$  at 427 nm =  $1 \times 10^{-4}$ )、単に  $\mu_{ix}$  のみを考慮した場合と比較して ( $|\epsilon_{\max}| = 37.6$ ,  $|g_{CD}|$  at 427 nm =  $3 \times 10^{-4}$ )、4 倍程度大きく見積もられた。これは、144 の CD スペクトルが、正/負、負/正両方のスペクトルを含んでいるためであると考えられる。Trpzip-ZnTPPS<sub>4</sub> と結合



していない ZnTPPS<sub>4</sub> が共存するために、実測の CD 強度について定量的に議論することは困難であるが、Trpzip-ZnTPPS<sub>4</sub> の実測の CD 強度 ( $|\lg_{\text{CD}}|$  at 434 nm =  $1 \times 10^{-4}$ ) と同程度であることが明らかとなった。したがって、これらの計算結果は、定量的に CD 強度を評価するためには、 $\mu_{ix}$  と  $\mu_{iy}$  両方を考慮した計算と様々な配置を平均化する過程が必要であることが示された。

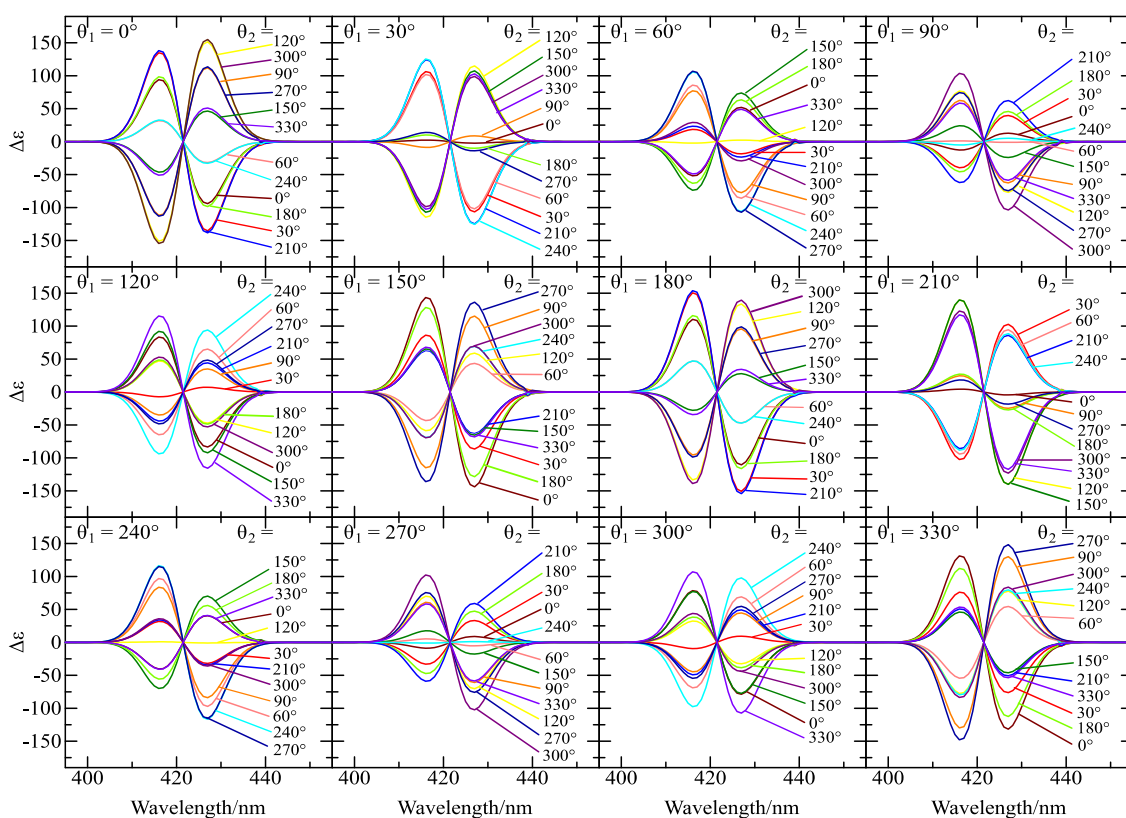


図 4-8 144 の計算 CD スペクトル. Reproduced with permission *J. Phys. Chem. B*, **2016**, *120*, 10280. Copyright 2016 American Chemical Society.

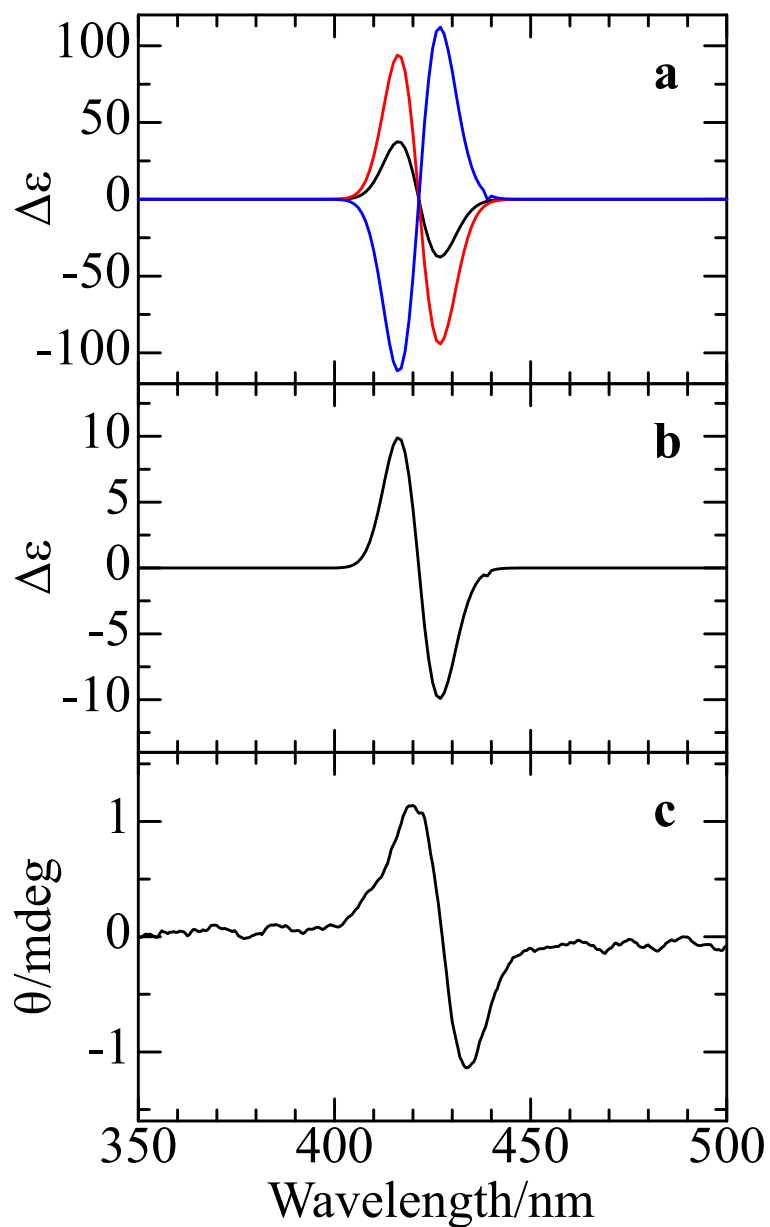


図 4-9 計算 CD (黒線 :  $\mu_{ix}$  のみを考慮、赤線 :  $\theta_1 = \theta_2 = 0$ 、青線 :  $\theta_1 = 0, \theta_2 = 90$ ) (a)、144 の平均計算 CD(b)、実測 CD(c). Reproduced with permission *J. Phys. Chem. B*, **2016**, *120*, 10280. Copyright 2016 American Chemical Society.

#### 4-4 結論

Trpzip と MTPPS<sub>4</sub> からなる超分子を調査し、妥当なモデル(ZnP-Tz-ZnP)を、CD 励起子キラリティー法によって詳細に解析した。その結果、Trpzip 内の 2 つのリジン残基の側鎖間の配置を評価できることが明らかとなった。また、一般的な励起子キラリティー法により計算した場合、CD 強度は 3 倍程度大きく見積もられた。これより、定量的な評価には、2 つのポルフィリンによって生じる 4 つの励起子相互作用、及び、ポルフィリンの結合軸回りの回転による効果の考慮の必要性が示唆された。

2 つのポルフィリンによって生じる 4 つの励起子相互作用、及び、ポルフィリンの結合軸回りの回転による効果を考慮した場合、ポルフィリンの回転角度  $\theta$  に依存して CD スペクトルの反転が観測された。これは、一般的な励起子キラリティー法由来の CD が、2 つのポルフィリンによって生じる励起子 CD と一致しないことを意味し、ポルフィリンがとある面で固定されている場合、絶対配置を一般的な励起子キラリティー法により帰属することができないということが明らかとなった。

本成果は、簡便かつ信頼性が高いキラル化合物の絶対構造解析法としての発展が期待される。

## 4-5 実験

**Trpzip の合成** Trpzip は 9-fluorenylmethyl-oxycarbonyl(Fmoc)を用いた既報の合成法（ペプチド固相合成法）により合成した。詳細以下(i)~(iii)に示す<sup>45-47</sup>。

### (i) Fmoc 基の脱保護

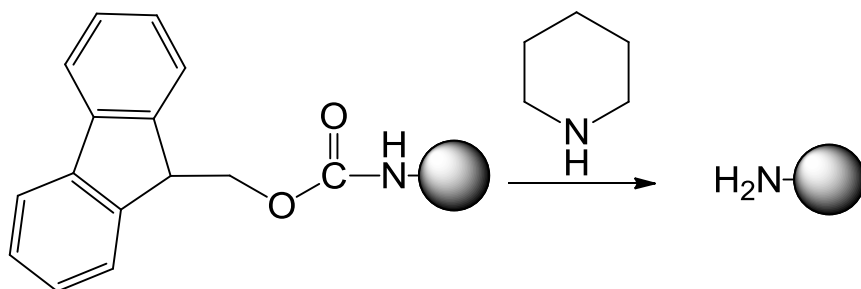


図 4-10 Fmoc 基の脱保護

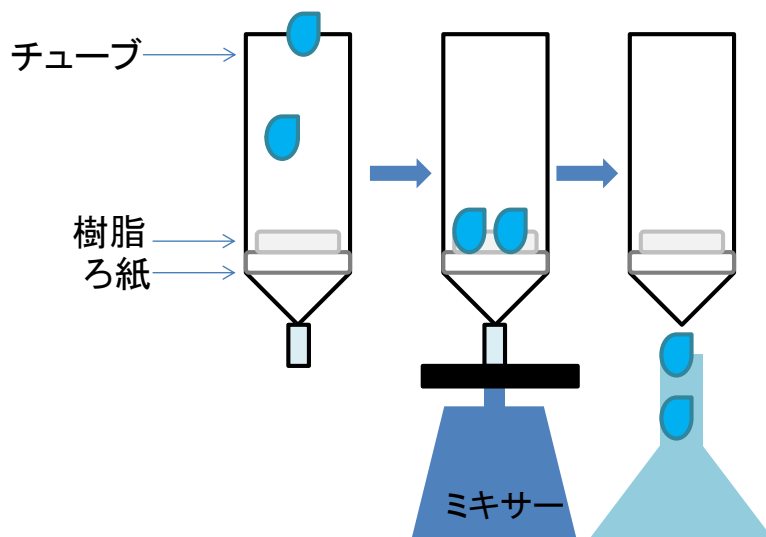


図 4-11 ペプチド合成の様子

図 4-10 に示すように、ペプチド合成はチューブの中にもろ紙を敷き、その上に樹脂を乗せて行った。樹脂(Fmoc-NH-SAL, Rink Amide resin: 0.55mmol/g)306 mg をチューブに入れた後、ジクロロメタン(DCM)に浸した。DCM を取り除き、ジメチルホルムアミド(DMF)になじませた。十分になじませた後、溶液を取り除き、20%ピペリジン/DMF 溶液を加え、15 分間ミキサーで攪拌した。15 分後溶液を取り除き、DMF で 10 回洗浄した。

(ii) 縮合

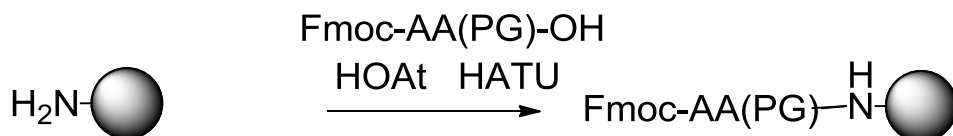


図 4-12 縮合反応

3 等量の保護アミノ酸(Fmoc-AA(PG)-OH)、3 等量の 1-ヒドロキシ-7-アザトリアゾール(HOAt)、3 等量の *O*-(7-アザベンゾトリアゾール-1-イル)-*N,N,N',N'*-テトラメチルウロニウムヘキサフルオロホスファート(HATU)、6 等量の *N,N*-ジイソプロピルエチルアミン(DIEA)を DMF に溶かした。溶液をチューブに加え、30 分間攪拌後、DMF で 5 回洗浄した。

反応が完了しているかどうかは、カイザーテストを行うことにより確認した。反応後の樹脂をスパーテルでほんの少しとり、ニンヒドリン 1 g をエタノール 10 mL 溶かした溶液を 1 滴、10mM KCN 水溶液 0.2 mL を 10 mL ピリジンに溶かした溶液を 1 滴、フェノール 4 g をエタノール 1 mL に溶かした溶液を 1 滴加え、2 分間湯浴させた。溶液の色が青色であった場合もう一度縮合をやり直し、黄色で会った場合、次の反応に進んだ。

次の反応に進む場合の脱保護は、(i)の手順と同様にして行った。この脱保護、縮合を目的の配列になるまで繰り返した。

(iii) 樹脂からの切り出し



図 4-13 樹脂からの切り出し

目的の配列まで縮合が完了し、N 末の Fmoc 基を脱保護した後、減圧乾燥した。次に、トリフルオロ酢酸(TFA):フェノール:水:TIPS=88:5:5:2 で調合し、樹脂付きペプチドが入ったチューブに滴下し、3.5 時間放置した。3.5 時間後、ろ過し、ろ液を回収し、濃縮した。ジエチルエーテルによって沈殿させた後、遠心分離し、上澄みを捨てる作業を 5 回繰り返した。上澄みを捨てた後、減圧乾燥させることで白色固体を得た。

高速液体クロマトグラフィーによる精製を行った (Simazu CLASS-VP Senshu Pak PEGASIL C4 SP100 カラム(25cm))  
MALDI-TOF-MS 測定は Bruker BIFLEX II により行った。Trpzip: MALDI-TOF m/e: 1607(M+H<sup>+</sup>).

### ZnTPPS<sub>4</sub> の合成

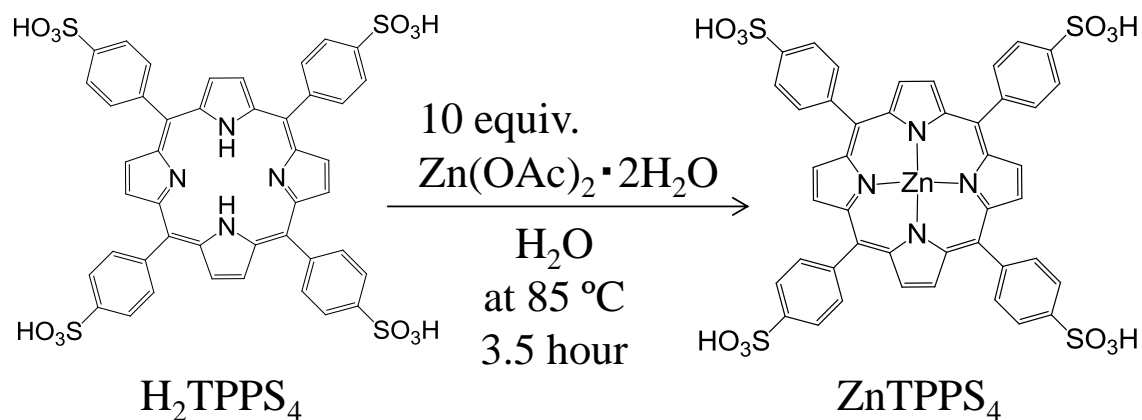


図 4-14 ZnTPPS<sub>4</sub> 合成スキーム

- ① H<sub>2</sub>TPPS<sub>4</sub> 水和物 93.5mg (0.1 mmol)を溶解させた水溶液 20 mL に、酢酸亜鉛二水和物 Zn(OAc)<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O を 219.2 mg (1 mmol)添加し、3.5 時間還流させた。
  - ② 反応溶液を冷却した後、120 mL 精製水で希釈し、イオン交換樹脂 (Dowex 50WX8, 50-100 mesh, H form)へと通過させた後、濃縮により赤紫色固体を得た。
  - ③ 逆相カラムクロマトグラフィー (メタノール : アセトン=1:4) により、移動相を分取した。
- ESI-MS により目的物を同定した。ZnTPPS<sub>4</sub>: ESI-MS m/e: 1015(M+H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>).

### H<sub>2</sub>TPPS<sub>4</sub> と H<sub>2</sub>TMPyP

meso-tetra(4-sulfonatophenyl)porphine (H<sub>2</sub>TPPS<sub>4</sub>)、 meso-tetra(N-methyl-4-pyridyl)porphine (H<sub>2</sub>TMPyP)は 東京化成工業より購入した。H<sub>2</sub>TPPS<sub>4</sub> では、塩を除去するために、メタノールで再結晶により生成した<sup>44</sup>。

## 分光測定

電子吸収と CD スペクトルは JASCO V-570 分光計と JASCO J-725 円二色性分散計をそれぞれ使用して、測定した。測定には 1mm の石英製の光学セルを使用した。

## 構造最適化計算

ZnTPPS<sub>4</sub> の構造最適化計算は、密度汎関数法(Density Functional Theory: Gaussian 03)により行った(B3LYP/6-31G\*)。

## CD スペクトル計算

CD を計算する際、VBA マクロを用い、点双極子近似により励起子相互作用項を計算し、それらで構成される 4×4 の行列式を対角化し、その対角化によって得られた固有値、固有関数から旋光強度を計算し、それらを 144 回繰り返すプログラムを作成した (詳細は巻末記載)。

## 4-6 補足

遷移双極子モーメントの大きさは、電子吸収スペクトルより以下の式を用いて求めた。

$$|\mu_{mn}|^2 = 9.184 \times 10^{-39} \int \frac{\epsilon}{\sigma} d\sigma = 9.184 \times 10^{-39} \sum_i \frac{\epsilon_{i+1}/\sigma_{i+1} - \epsilon_i/\sigma_i}{2(\sigma_{i+1} - \sigma_i)} \quad (4-5)$$

この際、電子吸収スペクトルをガウス関数でフィッティングし (図 4-14、バンド幅 420 cm<sup>-1</sup>)、スペクトルの積分を行った。ここで、ポルフィリンは、直交した二つの遷移電気双極子モーメントを持つため、一つ当たりの遷移電気双極子モーメントの大きさは、双極子強度  $D$  の  $1/\sqrt{2}$  であることに注意した。遷移双極子長は  $\mu_{mn} = er$  により求めた。

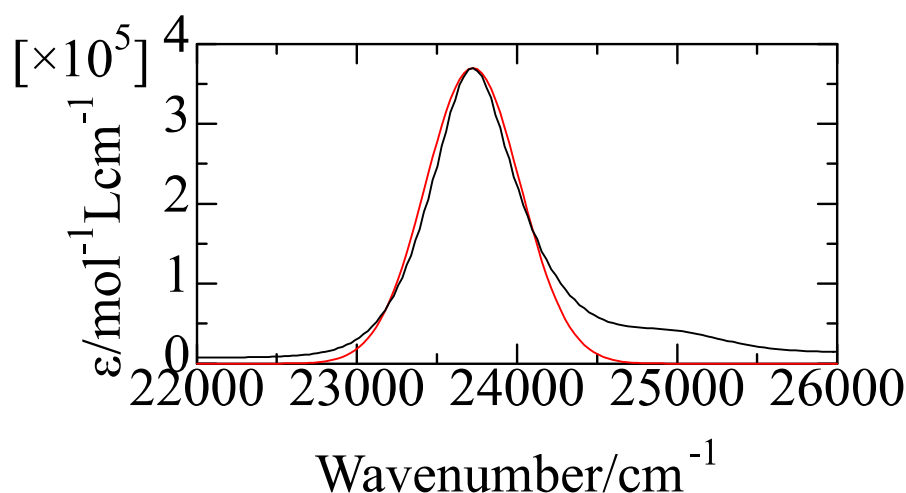


図 4-15 ガウス関数（赤線）による電子吸収スペクトル（黒線）のフィッティング

#### 4-7 参考文献（第4章）

1. N. Harada, K. Nakanishi, *Circular Dichroic Spectroscopy: Exciton Coupling in Organic Stereochemistry*; University Science Books: Mill Valley, CA, 1983.
2. N. Harada, K. Nakanishi, *Circular Dichroic Spectroscopy: Exciton Coupling in Organic Stereochemistry*; Tokyo Kagaku Dojin: Tokyo, JPN, 1982.
3. N. Harada, K. Nakanishi, The Exciton Chirality Method and Its Application to Configurational and Conformational Studies of Natural Products. *Acc. Chem. Res.* **1972**, *5*, 257-263.
4. X. Huang, K. Nakanishi, N. Berova, Porphyrins and Metalloporphyrins: Versatile Circular Dichroic Reporter Groups for Structural Studies. *Chirality* **2000**, *12*, 237-255.
5. N. Berova, G. Pescitelli, A. G. Petrovic, G. Proni, Probing Molecular Chirality by CD-Sensitive Dimeric Metalloporphyrin Hosts. *Chem. Commun.* **2009**, 5958-5980.
6. S. Matile, N. Berova, K. Nakanishi, S. Novkova, I. Philipova, B. Blagoev, Porphyrins: Powerful Chromophores for Structural Studies by Exciton-Coupled Circular Dichroism. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7021-7022.
7. S. Matile, N. Berova, K. Nakanishi, J. Fleischhauer, R. W. Woody, Structural Studies by Exciton Coupled Circular Dichroism over a Large



- Distance: Porphyrin Derivatives of Steroids, Dimeric Steroids, and Brevetoxin B<sup>+</sup>. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5198-5206.
8. S. Matile, N. Berova, K. Nakanishi, Exciton Coupled Circular Dichroic Studies of Self-Assembled Brevetoxin-Porphyrin Conjugates in Lipid Bilayers and Polar Solvents. *Chem. Biol.* **1996**, *3*, 379-392.
  9. B. H. Rickman, S. Matile, K. Nakanishi, N. Berova, A Two-Step Chemical / Chiroptical Method for Determining Absolute Configurations of  $\alpha$ -Hydroxy Acids. *Tetrahedron* **1998**, *54*, 5041-5064.
  10. H. Jiang, X. Huang, K. Nakanishi, N. Berova, Nanogram Scale Absolute Configurational Assignment of Ceramides by Circular Dichroism. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 7645-7649.
  11. K. Tanaka, Y. Itagaki, M. Satake, H. Naoki, T. Yasumoto, K. Nakanishi, N. Berova, Three Challenges toward the Assignment of Absolute Configuration of Gymnocin-B. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9561-9570.
  12. M. Balaz, A. E. Holmes, M. Benedetti, P. C. Rodriguez, N. Berova, K. Nakanishi, G. Proni, Synthesis and Circular Dichroism of Tetraarylporphyrin-Oligonucleotide Conjugates. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4172-4173.
  13. M. Balaz, M. D. Napoli, A. E. Holmes, A. Mammana, K. Nakanishi, N. Berova, R. Purrello, A Cationic Zinc Porphyrin as a Chiroptical Probe for Z-DNA. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, 4006-4009.
  14. M. Balaz, B. C. Li, J. D. Steinkruger, G. A. Ellestad, K. Nakanishi, N. Berova, Porphyrins Conjugated to DNA as CD Reporters of the Salt-Induced B to Z-DNA Transition. *Org. Biomol. Chem.* **2006**, *4*, 1865-1867.
  15. A. Mammana, G. Pescitelli, T. Asakawa, S. Jockusch, A. G. Petrovic, R. R. Monaco, R. Purrello, N. J. Turro, K. Nakanishi, G. A. Ellestad, et al., Role of Environmental Factors on the Structure and Spectroscopic Response of 5'-DNA-Porphyrin Conjugates Caused by Changes in the Porphyrin-Porphyrin Interactions. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 11853-11866.
  16. J. B. MacMillan, T. F. Molinski, Long-Range Stereo-Relay: Relative and Absolute Configuration of 1,*n*-Glycols from Circular Dichroism of Liposomal Porphyrin Esters. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9944-9945.
  17. J. B. MacMillan, R. G. Linington, R. J. Andersen, T. F. Molinski, Stereochemical Assignment in Acyclic Lipids Across Long Distance by

- Circular Dichroism: Absolute Stereochemistry of the Aglycone of Caminoside A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5946-5951.
18. X. Huang, B. H. Rickman, B. Borhan, N. Berova, K. Nakanishi, Zinc Porphyrin Tweezer in Host-Guest Complexation: Determination of Absolute Configurations of Diamines, Amino Acids, and Amino Alcohols by Circular Dichroism. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6185-6186.
  19. X. Huang, B. Borhan, B. H. Rickman, K. Nakanishi, N. Berova, Zinc Porphyrin Tweezer in Host-Guest Complexation: Determination of Absolute Configurations of Primary Monoamines by Circular Dichroism. *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 216-224.
  20. T. Kurtán, N. Nesnas, Y.-Q. Li, X. Huang, K. Nakanishi, N. Berova, Chiral Recognition by CD-Sensitive Dimeric Zinc Porphyrin Host. 1. Chiroptical Protocol for Absolute Configurational Assignments of Monoalcohols and Primary Monoamines. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5962-5973.
  21. X. Huang, N. Fujioka, G. Pescitelli, F. E. Koehn, R. T. Williamson, K. Nakanishi, N. Berova, Absolute Configurational Assignments of Secondary Amines by CD-Sensitive Dimeric Zinc Porphyrin Host. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10320-10335.
  22. A. Solladié-Cavallo, C. Marsol, G. Pescitelli, L. D. Bari, P. Salvadori, X. Huang, N. Fujioka, N. Berova, X. Cao, T. B. Freedman, et al., (*R*)-(+)- and (*S*)-1-(9-Phenanthryl)ethylamine: Assignment of Absolute Configuration by CD Tweezer and VCD Methods, and Difficulties Encountered with the CD Exciton Chirality Method. *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 1788-1796.
  23. G. Proni, G. Pescitelli, X. Huang, N. Q. Quraishi, K. Nakanishi, N. Berova, Configurational Assignment of  $\alpha$ -Chiral Carboxylic Acids by Complexation to Dimeric Zn-Porphyrin: Host-Guest Structure, Chiral Recognition and Circular Dichroism. *Chem. Commun.* **2002**, 1590-1591.
  24. G. Proni, G. Pescitelli, X. Huang, K. Nakanishi, N. Berova, Magnesium Tetraarylporphyrin Tweezer: A CD-Sensitive Host for Absolute Configurational Assignments of  $\alpha$ -Chiral Carboxylic Acids. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12914-12927.
  25. Y. Chen, A. G. Petrovic, M. Roje, G. Pescitelli, M. M. Kayser, Y. Yang, N. Berova, G. Proni, CD-Sensitive Zn-Porphyrin Tweezer Host-Guest Complexes, Part 2: *Cis*- and *Trans*-3-Hydroxy-4-aryl/alkyl- $\beta$ -Lactams. A

- Case Study. *Chirality* **2010**, *22*, 140-152.
26. A. G. Petrovic, G. Vantomme, Y. L. Nergrón-abril, E. Lubian, G. Saielli, I. Menegazzo, R. Cordero, G. Proni, K. Nakanishi, T. Carofiglio, et al., Bulky Melamine-Based Zn-Porphyrin Tweezer as a CD Probe of Molecular Chirality. *Chirality* **2011**, *23*, 808-819.
27. X. Li, M. Tanasova, C. Vasileiou, B. Borhan, Fluorinated Porphyrin Tweezer: A Powerful Reporter of Absolute Configuration for *Erythro* and *Threo* Diols, Amino Alcohols, and Diamines. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1885-1893.
28. X. Li, B. Borhan, Prompt Determination of Absolute Configuration for Epoxy Alcohols via Exciton Chirality Protocol. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16126-16127.
29. X. Li, C. E. Burrell, R. J. Staples, B. Borhan, Absolute Configuration for 1,n-Glycols: A Nonempirical Approach to Long-Range Stereochemical Determination. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 9026-9029.
30. M. Tanasova, B. Borhan, Conformational Preference in Bis(porphyrin) Tweezer Complexes: A Versatile Chirality Sensor for  $\alpha$ -Chiral Carboxylic Acids. *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, 3261-3269.
31. M. Tanasova, M. Anyika, B. Borhan, Sensing Remote Chirality: Stereochemical Determination of  $\beta$ -,  $\gamma$ -, and  $\delta$ -Chiral Carboxylic Acids. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 4274-4278.
32. M. Tanasova, C. Vasileiou, O. O. Olumolade, B. Borhan, Enhancement of Exciton Coupled Circular Dichroism with Sterically Encumbered Bis-Porphyrin Tweezers. *Chirality* **2009**, *21*, 374-382.
33. M. Anyika, H. Gholami, K. D. Ashtekar, R. Acho, B. Borhan, Point-to-Axial Chirality Transfer—A New Probe for “Sensing” the Absolute Configurations of Monoamines. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 550-553.
34. V. V. Borovkov, N. Yamamoto, J. M. Lintuluoto, T. Tanaka, Y. Inoue, Supramolecular Chirality Induction in Bis(zinc porphyrin) by Amino Acid Derivatives: Rationalization and Applications of the Ligand Bulkiness Effect. *Chirality* **2001**, *13*, 329-335.
35. J. M. Lintuluoto, V. V. Borovkov, Y. Inoue, Direct Determination of Absolute Configuration of Monoalcohols by Bis(magnesium porphyrin). *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13676-13677.

36. V. V. Borovkov, I. Fujii, A. Muranaka, G. A. Hembury, T. Tanaka, A. Ceulemans, N. Kobayashi, Y. Inoue, Rationalization of Supramolecular Chirality in a Bisporphyrin System. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5481-5485.
37. S. Hayashi, M. Yotsukura, M. Noji, T. Takanami, Bis(zinc porphyrin) as a CD-Sensitive Bidentate Host Molecule: Direct Determination of Absolute Configuration of Mono-Alcohols. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 11068-11071.
38. B. C. Kovaric, B. Kokona, A. D. Schwab, M. A. Twomey, J. C. Paula, R. Fairman, Self-Assembly of Peptide Porphyrin Complexes: Toward the Development of Smart Biomaterials. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4166-4167.
39. D. Kuciauskas, G. A. Caputo, Self-Assembly of Peptide-Porphyrin Complexes Leads to pH-Dependent Excitonic Coupling. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 14439-14447.
40. S. M. Andrade, S. M. B. Costa, Spectroscopic Studies on the Interaction of a Water Soluble Porphyrin and Two Drug Carrier Proteins. *Biophys. J.* **2002**, *82*, 1607-1619.
41. A. G. Cochran, N. J. Skelton, M. A. Starovasnik, Tryptophan Zippers: Stable, Monomeric  $\beta$ -Hairpins. *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **2001**, *98*, 5578-5583.
42. L. Wu, D. McElhency, T. Takekiyo, T. A. Keiderling, Geometry and Efficacy of Cross-Strand Trp/Trp, Trp/Tyr and Tyr/Tyr Aromatic Interaction in a  $\beta$ -Hairpin Peptide. *Biochemistry* **2010**, *49*, 4705-4714.
43. B. N. Markiewicz, R. Oyola, D. Du, F. Gai, Aggregation Gatekeeper and Controlled Assembly of Trpzip  $\beta$ -Hairpins. *Biochemistry* **2014**, *53*, 1146-1154.
44. S. Mori, K. Ishii, Y. Hirakawa, R. Nakamura, K. Hashimoto, In Vivo Participation of Artificial Porphyrins in Electron-Transport Chains: Electrochemical and Spectroscopic Analyses of Microbial Metabolism. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 2037-2039.
45. K. Akagawa, K. Kudo, Construction of an All-Carbon Quaternary Stereocenter by the Peptide-Catalyzed Asymmetric Michael Addition of Nitromethane to  $\beta$ -Disubstituted  $\alpha,\beta$ -Unsaturated Aldehydes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 12786-12789.

46. K. Akagawa, J. Sen, K. Kudo, Peptide-Catalyzed Regio- and Enantioselective Reduction of  $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -Unsaturated Aldehydes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 11585-11588.
47. K. Akagawa, N. Sakai, K. Kudo, Histidine-Containing Peptide Catalysts Developed by a Facile Library Screening Method. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 1822-1826.
48. J. Platt, Classification of Spectra of CataCondensed Hydrocarbons. *J. Chem. Phys.* **1949**, *17*, 484-495.
49. L. Serrano-André, B. O. Roos, Theoretical Study of the Absorption and Emission Spectra of Indole in the Gas Phase and in a Solvent. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 185-195.
50. A. Roy, P. Bour, T. A. Keiderling, TD-DFT Modeling of the Circular Dichroism for a Tryptophan Zipper Peptide with Coupled Aromatic Residues. *Chirality* **2009**, *21*, E163-E171.
51. M. Gouterman, in *Porphyryns*; Dolphin, D., ed.; Academic Press: New York, 1978; Vol. 3, pp 1-165.
52. Y. Kitagawa, H. Segawa, K. Ishii, Magneto-Chiral Dichroism of Organic Compounds. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 9133-9136.
53. N. Kobayashi, F. Narita, K. Ishii, A. Muranaka, A. Optically Active Oxo(phthalocyaninato)vanadium(IV) with Geometric Asymmetry: Synthesis and Correlation between the Circular Dichroism Sign and Conformation. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 10173-10181.
54. G. Pescitelli, S. Gabriel, Y. Wang, J. Fleischhauer, R.W. Woody, N. Berova, Theoretical Analysis of the Porphyrin–Porphyrin Exciton Interaction in Circular Dichroism Spectra of Dimeric Tetraarylporphyrins *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 7613-7628.
55. N. A. M. Sultan, B. G. Maiya, M. J. Swamy, Thermodynamic Analysis of Porphyrin Binding to Monordica Charantia (Bitter Ground) Lectin. *Eur. J. Biochem.* **2004**, *271*, 3274-3282.
56. E. B. Fleischer, C. K. Miller, L. E. Webb, Crystal and Molecular Structures of Some Metal Tetraphenylporphyrins. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 2342-2347.

## 第5章 パルス電磁石を用いた磁気キラル二色性測定法の開発

### 5-1 緒言

磁気キラル二色性(MChD)は、非偏光に対するキラル化合物の吸光度が磁場の方向によって変化する磁気光学効果である<sup>1-2</sup>。この効果は、鏡像異性体間で反転する。そのため、磁場に平行に光を照射した場合、鏡像異性体間で吸光度差を生じる。化学的な不斉源を使用せずに光不斉反応を起こすことができるため(図 5-1)、生命のホモキラリティー起源の有力な候補として注目されている<sup>3-4</sup>。

MChD は、円偏光二色性(CD)と磁気円偏光二色性(MCD)を併せ持つ化合物にのみ生じる弱い効果である<sup>5</sup>。1997年、Rikken らによって強発光性のユーロピウム錯体の発光において初めて観測された後<sup>6</sup>、金属を含むキラル化合物において数例報告された<sup>7-11</sup>。これらは、キラル中心由来の CD と、金属の d, f 軌道由来の MCD というコンセプトに基づいていた(図 5-2)。そのため、d, f 軌道由来の MCD が見込めない有機化合物では、MChD は非常に小さいと考えられていた。最近、当研究室では、芳香族化合物同士がねじれることによって生じる励起子 CD と、芳香族  $\pi$  電子軌道角運動量由来の MCD を併せ持つ芳香族化合物キラル会合体を用いることで、有機化合物における初めての MChD 観測に成功した(図 5-2)<sup>12-14</sup>。このコンセプトから、芳香族アミノ酸や核酸塩基を持つヌクレオチドにおける MChD の可能性が示唆された(図 5-3)。

MChD と生命のホモキラリティー起源との関連性を示すには、関連化合物における MChD 観測が重要である。一方これらの MChD は微弱であると予想されるため、より微弱な MChD 信号を観測可能とする測定法の実現が必要である<sup>15</sup>。MChD 信号は磁場強度に比例すると考えられているため、強磁場下における MChD 測定法の実現が望まれる。本研究では、強磁場を発生でき、磁場方向の反転が容易であるパルス電磁石を用いた MChD 測定法の実現を検討した。

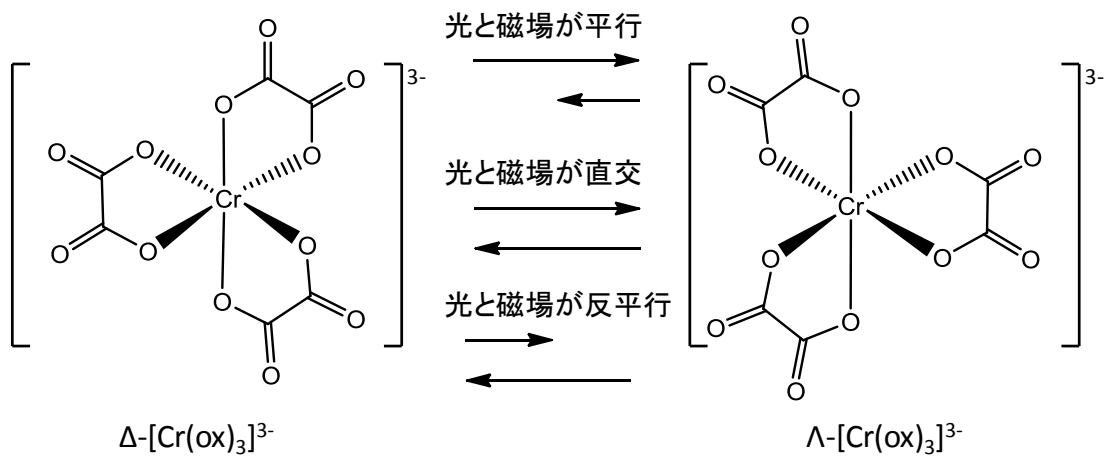


図 5-1  $[\text{Cr(ox)}_3]^{3-}$ 錯体における鏡像異性体間の平衡

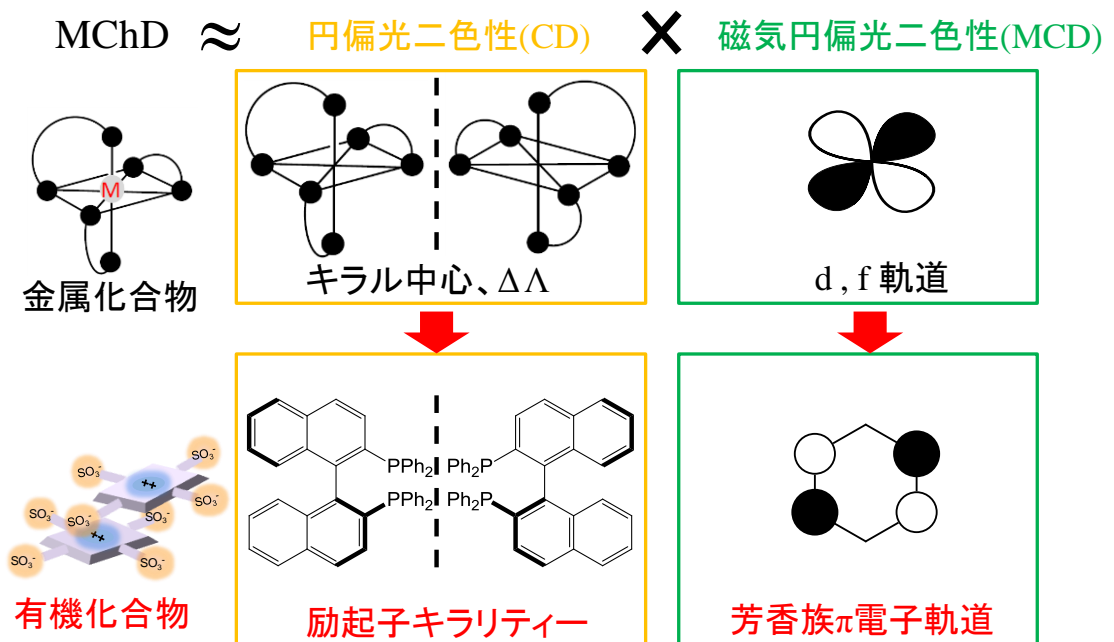


図 5-2 これまでの MChD の概念

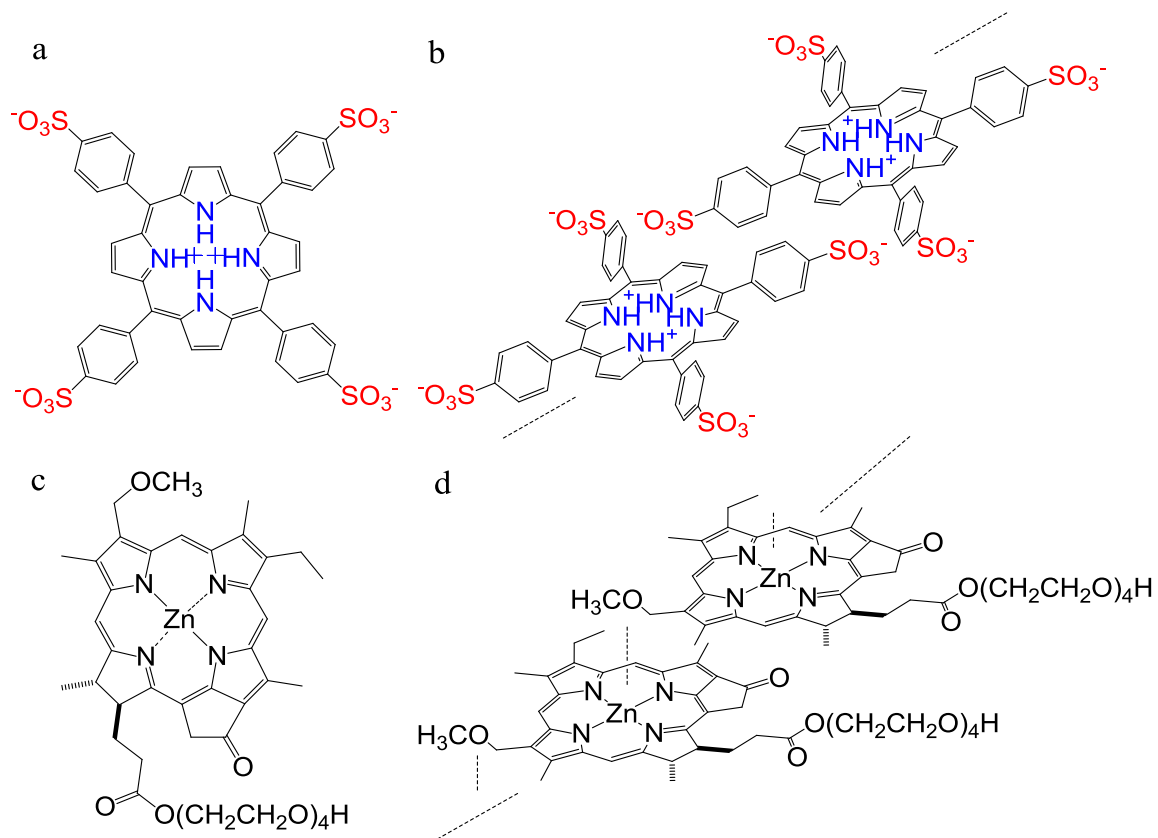


図 5-3 水溶性ポルフィリン(a)、及びその J 会合体(b)、亜鉛クロリン(c)、及びその J 会合体(d)

## 5-2 実験

### (i)パルス電磁石の設計

パルス電磁石は、コンデンサに充電した電荷を空芯コイルに放電することにより、パルス磁場を発生させるものを採用した (図 5-4)。ここで、強磁場下の光学測定のために、円筒状のコイル (13 mm) の中に光学セルを入れ、そこに透過した光を検出することによって光学測定を行うことを想定し、パルス電磁石の配置の設計を行った (高さ 125 mm)。

### (ii)光学セルの設計

溶液サンプルの測定を想定し、側面 (12 mm) が光学研磨された光路長 6 mm を有する円筒状光学石英セルを設計した (図 5-5)。



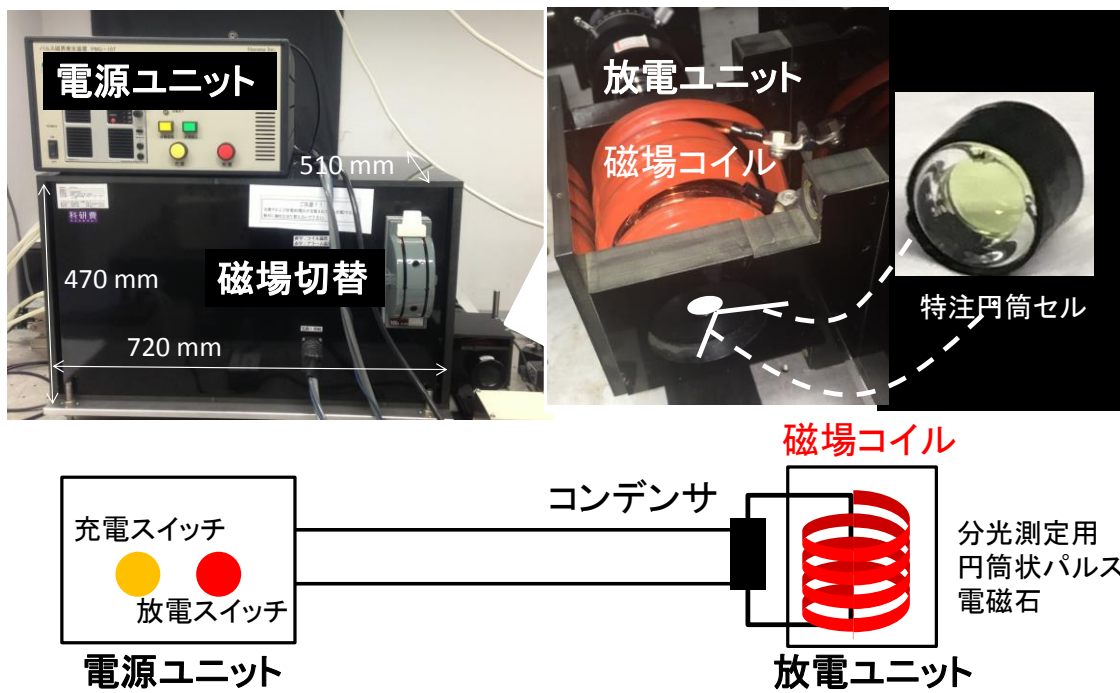


図 5-4 パルス電磁石の外観と磁場発生ユニットの概略図

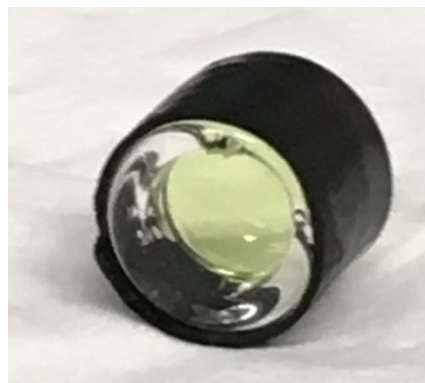


図 5-5 光学石英セルと振動防止用ゴムシート

### (iii)パルス電磁石を用いた分光測定 of 構築

パルス電磁石を用いた MChD 測定装置のブロックダイヤグラムを図 5-6 に示す。Xe ランプ(Hamamatsu Photonics C2577)を光源として使用し、溶液サンプル及び光学チョッパー(Stanford Research SR540)を透過した光を分光器(JASCO CT-25TP)によって分光した。この際、光の偏光を解消する目的で偏光解消板へと透過させた。分光されたサンプル透過光は、光電子増倍管(PMT, Hamamatsu Photonics R928)により検出した。MChD 信号は微弱であるため、PMT からの信号をロックインアンプ(Stanford Research SR830)によって増幅した。各波長における増幅された信号の時間変化をオシロスコープ上に観測した。

### (iv)測定と解析法

光と磁場が平行の時の透過光強度  $I_+$ 、光と磁場が反平行の時の透過光強度  $I$  とし、 $\Delta\text{Abs}(= \log(I_{+0}/I_+) - \log(I_0/I) = \text{Abs}_+ - \text{Abs}_-)$  を算出した。パルス磁場印加前の  $\Delta\text{Abs}_0$ 、パルス磁場印加時の  $\Delta\text{Abs}_B$  を測定し、その差  $\Delta\Delta\text{Abs}$  からスペクトルを得た。

### (v)サンプルの設置

測定の際、光学セルを直接コイル内に配置すると、パルス磁場印加後に減衰振動型の信号が観測された。注意深く観察したところ、磁場印加時に発生する振動によって、光学セルがぶれる影響が反映されていることが分かった。そこで、黒色のペーパーシートでセルの側面を覆うことで振動抑制を試みたが、解消はされなかった。パルス電磁石内の 13 mm 中空空間に、直径 12 mm の光学セルを隙間なく埋めるように、厚さ 0.5 mm の天然ゴムシートを光学セルの側面に巻き付けることによって、振動抑制を試みた。ここで、ゴム製のシートはそのままでは摩擦によって電磁石内部に設置することができないため、ゴムシートにオイル（もしくはグリース）を塗り、直径 10 mm のガラス棒で内部に押し込むことにより設置し、磁場印加時における振動を抑制することに成功した。光学セルの位置により、感じる磁場が変化する恐れがあるため、目盛を入れた竹串で、長さ 120 mm であるパルス電磁石の中央（60 mm）に設置した。

MChD 測定では、ZnChls キラル J 会合体（図 5-3）を標準試料として使用した。

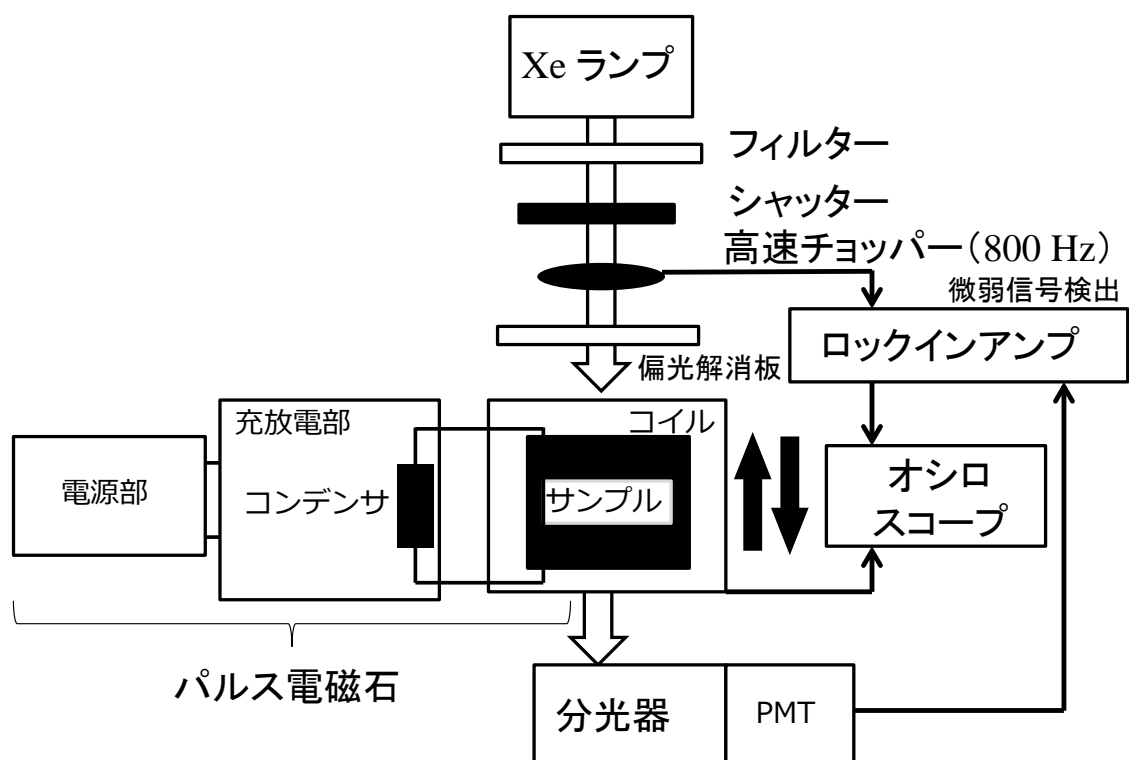


図 5-6 パルス電磁石を用いた MChD 測定装置図

### 5-3 結果と考察

ZnChlのキラルのJ会合体の電子吸収スペクトルを図5-7に示す。ZnChlの $\pi$ - $\pi^*$ 遷移に相当する鋭い吸収帯 ( $Q_y$ 帯) が、728 nmに観測され。これは、ZnChl単量体の $Q_y$ 帯 (658 nm) より長波長にシフトしている。この長波長シフトは、ZnChl間がhead-to-tail型 (J-型) 励起子相互作用をしていることによって説明される。これは、DFTによって計算された、ZnChlのメトキシ基が、もう一つのZnChlのZnイオンへ配位するZnChl二量体の最適の構造と一致している<sup>13</sup>。

MChDは強いCD、MCDを示す化合物において観測することができる。ZnChlキラルJ会合体のCDとMCDのスペクトルを、図5-7a、bにそれぞれ示す。CDスペクトルでは、ZnChl間のキラルな励起子相互作用によって生じる非常に強い分散型スペクトルが、 $Q_y$ 帯に観測された。CD強度は、電気遷移双極子モーメントおよび磁気遷移双極子モーメントによって一般的に表されるが、励起子CDの場合、磁気遷移双極子モーメントを、位置ベクトルと電気遷移双極子モーメントのベクトル

ル積に近似することができる。芳香族化合物 $\pi$ - $\pi^*$ 遷移の電気遷移双極子モーメントは大きいため、ZnChIキラルJ会合体において強いCDが、観測される。正/負の分散型信号は、励起子キラリティー法に基づき、ZnChIキラルJ会合体が左巻きらせん構造であることを示している。DFTによって最適化されたZnChI二量体のねじれ構造は<sup>13</sup>、 $Q_y$ 帯で観測されたCD符号と一致している。MCDスペクトルでは、励起状態が縮重していないことを意味するFaraday B項由来の積分型の強い信号が観察された。MCD強度は、励起状態間の磁気双極子モーメントに相関する。ZnChIのような芳香族化合物の場合には、励起状態間の磁気双極子モーメントが、芳香族 $\pi$ 電子の共役系を拡張させることにより強められる。

Barron らによって導入された分子論では、MChD は、遷移電気双極子モーメント、遷移磁気双極子モーメント、励起状態間の磁気双極子モーメント、および遷移電気四重極子モーメントによって表現される<sup>2</sup>。ZnChIキラルJ会合体のMChD (B(G)項) は、以下の式で表される。

$$MChD(B(G)) = \text{Re} \left[ \sum_{m \neq n} \frac{1}{E_m - E_n} \{ \mathbf{m}_{nm} \cdot (\mathbf{m}_{0n} \times \boldsymbol{\mu}_{m0}) + \mathbf{m}_{nm} \cdot (\boldsymbol{\mu}_{0n} \times \mathbf{m}_{m0}) \} \right] \quad (5-1)$$

$\mathbf{m}_{nm}$ : 励起状態 n と励起状態 m 間の磁気双極子モーメント

$\boldsymbol{\mu}_{0n(m)}$ : 基底状態 0 から励起状態 n(m)への遷移電気双極子モーメント

$\mathbf{m}_{0n(m)}$ : 基底状態 0 から励起状態 n(m)への遷移磁気双極子モーメント

$E_{n(m)}$ : 励起状態 n(m)のエネルギー

ここで、電気双極子 - 電気四重極子テンソルで表されるB(A')項は、可視域ではB(G)項に比べ弱いため近似的に無視することとする。また、ZnChIキラルJ会合体では、 $1/(E_m - E_0)$ は $1/(E_m - E_n)$ より小さいため、これらの項は近似的に無視することとする。一方、MChDスペクトルは、 $-CD \times MCD$ スペクトルと一致することが、既報より実験的に報告されている。このことは以下の式によって理論的に記述することができる。

$$CD = -\text{Im}(\boldsymbol{\mu}_{0n} \cdot \mathbf{m}_{0n}) \quad (5-2)$$

$$MCD(B) = \text{Im} \left[ \sum_{m \neq n} \frac{1}{E_m - E_n} \boldsymbol{\mu}_{0n} \cdot (\boldsymbol{\mu}_{m0} \times \mathbf{m}_{nm}) \right] \quad (5-3)$$

$$CD \times MCD(B) = - \left[ |\boldsymbol{\mu}_{0n}|^2 \sum_{m \neq n} \frac{1}{E_m - E_n} \mathbf{m}_{nm} \cdot (\mathbf{m}_{0n} \times \boldsymbol{\mu}_{m0}) \right] \quad (5-4)$$

ここで、 $\mathbf{m}_{n0} = \mathbf{m}_{0n}^*$ より、式(2-64)に比べ式(5-2)では、符号が反転していることに注意する。式(5-1)と式(5-4)を比較すると、式(5-1)の第一項は、式(5-4)と同一の項であることが分かる。そのため、①式(5-1)の第一項と第二項が同符号の場合、②式(5-1)の第一項の絶対値が第二項よりも大きい場合、MChDは $-CD \times MCD$ となることが理論的に予想される。ZnChlキラルJ会合体では、①、②の条件が成り立ち、MChDは $-CD \times MCD$ となる。また、ZnChlの $\pi$ - $\pi^*$ 遷移では、遷移電気遷移双極子モーメントおよび励起状態間の磁気双極子モーメントは大きい。また、励起子MChDでは、遷移磁気双極子モーメントは、遷移電気双極子モーメントによって近似することができる。そのため、ZnChlキラルJ会合体では、MChDを観測することができる。

パルス電磁石を使用し、ZnChlキラルJ会合体のMChD測定を行った。 $\Delta\Delta\text{Abs}$ スペクトルを図5-7aに示す。パルス強磁場下(5T)において、比較的強く、識別可能な分散型信号(721 nmに負、731 nmに正)が観測された(積算1回)。スペクトルは再現可能で、偏光解消板を除いても同様のスペクトル形状が観測された。この $\Delta\Delta\text{Abs}$ スペクトルにおけるピーク位置及び符号は、静磁場下(1.35T、図5-7b)で観測されたMChDスペクトルのものと一致していた<sup>13</sup>。パルス強磁場下で観測された正の信号(731 nm)は、磁場強度に対し比例した一方、負のピーク(721 nm)は、磁場強度に対し、非線形的に増加した。これは、ZnChlキラルJ会合体の磁場配向の寄与によるものであると考えられる。また、観測されたスペクトル形状は、 $-CD \times MCD$ と類似していた(図5-6d)。これより、観測された $\Delta\Delta\text{Abs}$ スペクトルは、ZnChlキラルJ会合体のMChDに起因すると結論付けた。これは、パルス磁場を使用した初めてのMChD観測である。

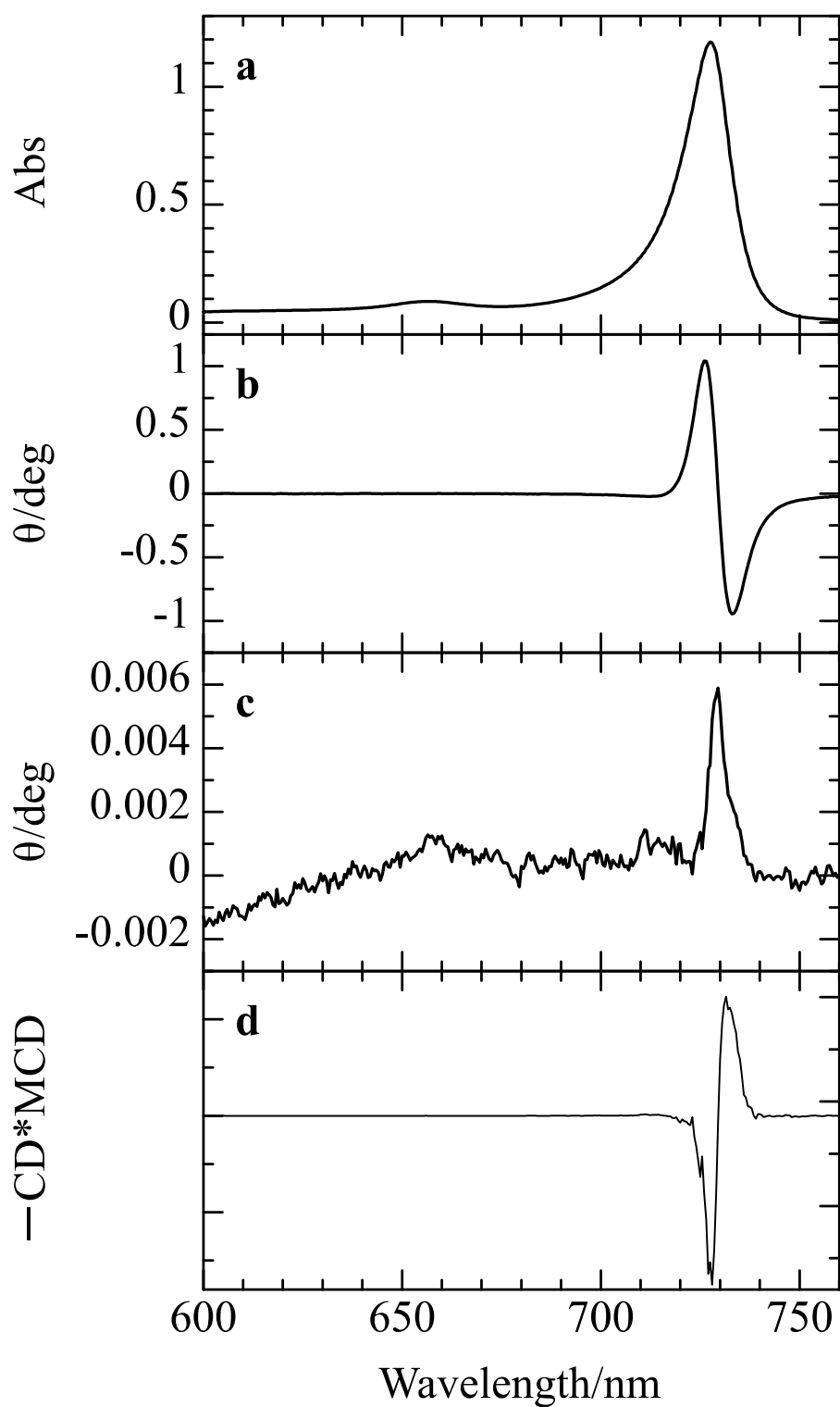


図 5-7 ZnChl キラル J 会合体の電子吸収(a)、CD(b)、MCD(c)、 $-CD \times MCD$ (d)スペクトル

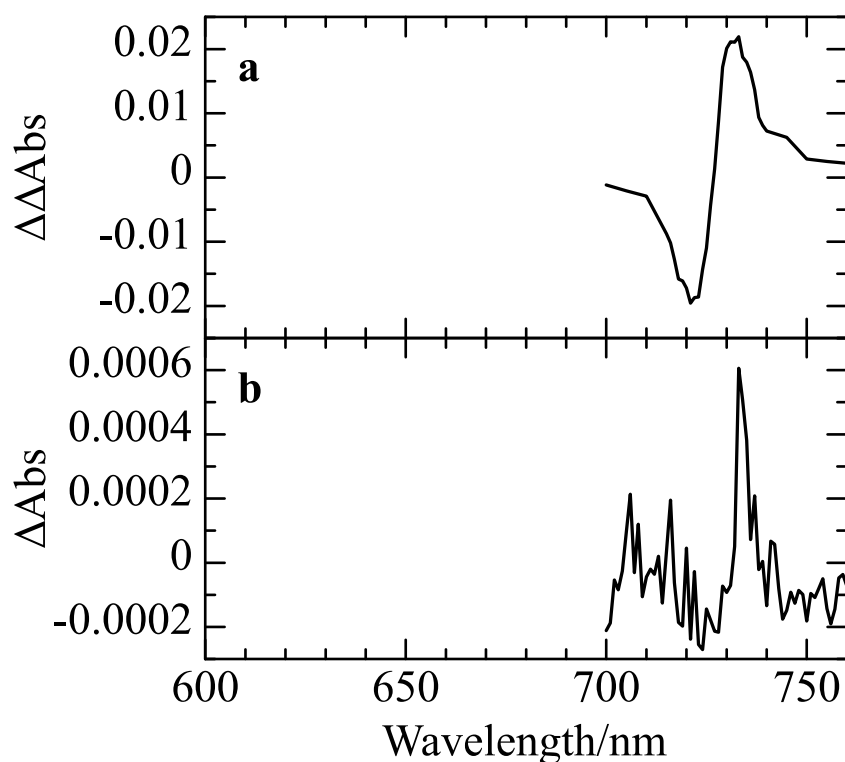


図 5-8 ZnChl キラル J 会合体のパルス磁場印加時 (5 T) の MChD スペクトル(a)、静磁場下 (1.35 T) での MChD スペクトル

#### 5-4 結論

本研究では、パルス電磁石を用いたMChD測定法を開発し、パルス強磁場下におけるMChD観測に初めて成功した。分光用電磁石 (<1.5 T) を用いたこれまでのMChD測定では、微弱な信号を観測するために、何十回もの積算を行う必要があった。本測定系の構築により、より精密に、かつ積算を抑えて測定することが可能となった。今後、積算を繰り返すことによって、これまでの測定系では観測が難しかった微弱な信号観測の可能性が示唆された。本成果の発展により、生命のホモキラリティー起源の手掛かりを得ることが期待される。

#### 5-5 補足

芳香族化合物会合体は、強磁場下では、磁気エネルギー ( $-\chi B^2$ ,  $\chi$ : 磁化率) が、熱エネルギー ( $kT$ ,  $k$ : ボルツマン定数) に打ち勝つため、その磁気エネルギーを最小にするように (平行磁化率( $\chi_{//}$ )  $\ll$  垂直磁化率( $\chi_{\perp}$ ))、磁場に対して平行に配向することが知られている<sup>16-17</sup>。磁場の印

加でランダムから配向状態へ転移することによって、吸光度が変化する。この際、ランダムと配向状態の吸光度差スペクトルは、電子吸収スペクトルのスペクトル形状と同じく積分型になり、その差は電子吸収のピーク位置で最大になる。また、吸光度差は磁場強度の二乗に比例する。水溶性ポルフィリン J 会合体では、ポルフィリン環に対して平行に伸長しているため、その J 帯は、ポルフィリン環に対して平行に分極している。そのため、強磁場下において、磁場に平行に光を照射した場合、ランダム状態である磁場印加前と比べて、J 帯の吸光度は減少する (図 5-9)。一方、磁場に垂直に光を照射した場合、ランダム状態である磁場印加前と比べて、J 帯の吸光度は増加する。このため、磁場配向では、平行か垂直かによって吸光度差を生じる。一方、平行か反平行によって吸光度差は生じない。亜鉛クロリン J 会合体においても同様の磁場配向の効果が考えられる。今回、磁場と平行に光照射した場合、J 帯の吸光度は増加し、さらに反平行で吸光度の減少が観測された。さらに、観測された  $\Delta\Delta\text{Abs}$  は、このいずれにも合致せず、MChD スペクトルの特徴と合致していた。そのため、観測された  $\Delta\Delta\text{Abs}$  は、磁場配向によるものではなく、MChD の寄与によるものであると考えられる。

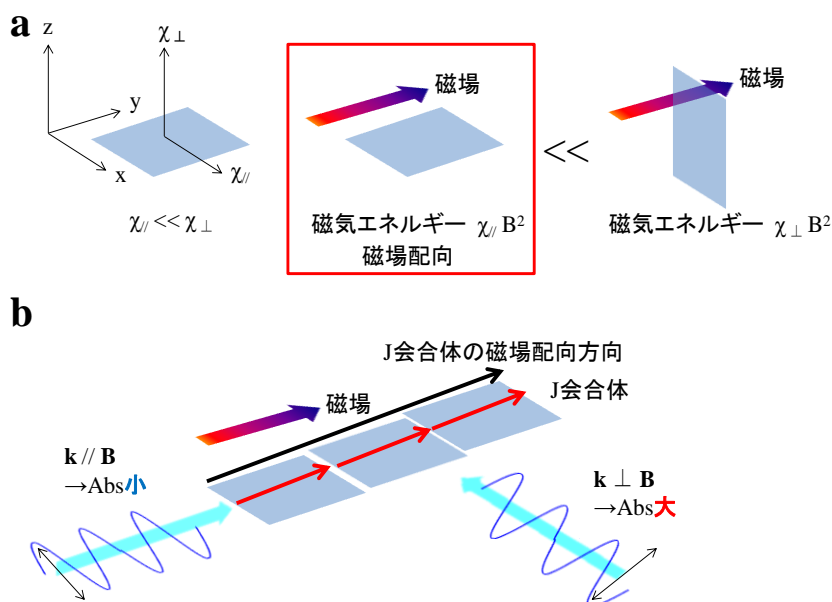


図 5-9 芳香族化合物の磁場配向(a)、磁場配向による吸光度変化(b)



## 5-6 参考文献 (第 5 章)

1. G. Wagnière, A. Meier, The influence of a static magnetic field of the absorption coefficient of a chiral molecule. *Chem. Phys. Lett.* **1982**, *93*, 78-81.
2. L. D. Barron, J. Vrbancich, Magneto-chiral birefringence and dichroism. *Mol. Phys.* **1984**, *51*, 715-730.
3. G. L. J. A. Rikken, E. Raupach, Enantioselective magnetochiral photochemistry. *Nature* **2000**, *405*, 932-935.
4. A. Guijarro, M. Yus, *The origin of Chirality in the Molecules of Life*, RSC Publishing, Cambridge, **2009**.
5. G. L. J. A. Rikken, E. Raupach, Observation of magneto-chiral dichroism. *Nature* **1997**, *390*, 493-494.
6. G. L. J. A. Rikken, E. Raupach, Pure and cascaded magnetochiral anisotropy in optical absorption. *Phys. Rev. E* **1998**, *58*, 5081-5084.
7. C. Train, R. Gheorghe, V. Kristic, L-M. Chamoreau, N. S. Ovanesyan, G. L. J. A. Rikken, M. Gruselle, M. Verdauer, Strong magneto-chiral dichroism in enantiopure chiral ferromagnets. *Nat. Mat.* **2008**, *7*, 729-734.
8. M. Saito, K. Ishikawa, K. Taniguchi, T. Arima, Magnetic Control of Crystal Chirality and the Existence of a Large Magneto-Optical Dichroism Effect in  $\text{CuB}_2\text{O}_4$ . *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *101*, 117402-1-4.
9. S. Bordács, I. Kézmárki, D. Szaller, L. Demkó, N. Kida, H. Murakawa, Y. Onose, R. Shimano, T. Rõöm, U. Nagel, S. Miyahara, N. Furukawa, Y. Tokura, Chirality of matter shows up via spin excitations. *Nat. Phys.* **2012**, *8*, 734-738.
10. R. Sessoli<sup>1</sup>, M.-E. Boulon<sup>1</sup>, A. Caneschi, M. Mannini, L. Poggini, F. Wilhelm, A. Rogalev, Strong magneto-chiral dichroism in a paramagnetic molecular helix observed by hard X-rays. *Nat. Phys.* **2012**, *11*, 69-74.
11. K. Wang, S. Zeng, H. Wang, J. Dou, J. Jiang, Magneto-chiral dichroism in chiral mixed (phthalocyaninato)(porphyrinato) rare earth triple-decker SMMs, *Inorg. Chem. Front.* **2014**, *1*, 167-171.
12. Y. Kitagawa, H. Segawa, K. Ishii, Magneto-Chiral Dichroism of Organic Compounds. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 9133.
13. Y. Kitagawa, T. Miyatake, K. Ishii, Magneto-chiral dichroism of artificial light-harvesting antenna. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 5091.

14. S. Hattori, K. Ishii, Magneto-chiral dichroism of aromatic  $\pi$ -conjugated systems. *Opt. Mater. Express* **2014**, *4*, 2423-2432.
15. G. Kopnov, G. L. J. A. Rikken, A multichannel magneto-chiral dichroism spectrometer. *Rev. Sci. Instrum.* **2014**, *85*, 053106-1-4.
16. Y. Kitahama, Y. Kimura, K. Takazawa, Study of internal structure of *meso*-tetrakis (4-sulfonatophenyl)porphine J-aggregates in solution by fluorescence microscope imaging in a magnetic field. *Langmuir* **2006**, *22*, 7600-7604.
17. N. Micali, H. Engelkamp, P. G. van Rhee, P. C. M. Christianen, L. Monsu Scolaro and J. C. Maan, Selection of supramolecular chirality by application of rotational and magnetic forces. *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 201-207.

## 第6章 芳香族ペプチドの磁気光学効果

### 6-1 緒言

MChDは、化学的な不斉源を使用せずに光不斉反応を起こすことができるため、生命のホモキラリティー起源の有力な候補として注目されている。しかし、この効果は、CDとMCDを併せ持つ化合物において生じる弱い効果である<sup>1</sup>。これまでのMChD観測は、金属を含む化合物によるものが主であり、これは、キラル中心由来のCDと、金属のd, f軌道由来のMCDというコンセプトに基づいていた。最近当研究室では、芳香族化合物キラル会合体を用いて、有機化合物における初めてのMChD観測に成功した<sup>2-4</sup>。この研究から、芳香族化合物同士がねじれた場合に発現する強い励起子CDと、芳香族 $\pi$ 電子軌道角運動量由来の強いMCDが共存する時には、有機化合物でもMChDが観測されることが実証された。しかし、生命のホモキラリティーと関連するアミノ酸やペプチド、糖やヌクレオチドにおいては、実験的検討はなされていない。本研究では、励起子キラリティーを示す芳香族ペプチドTrpzipに着目し（図6-1）、そのCD、MCDを測定することにより、MChD強度に関する実験的検討を行った。さらに、もう一つの生命のホモキラリティー起源候補であるCDによる不斉光反応と、鏡像異性体過剰率、及び白色光照射下における不斉反応の観点から比較を行った。

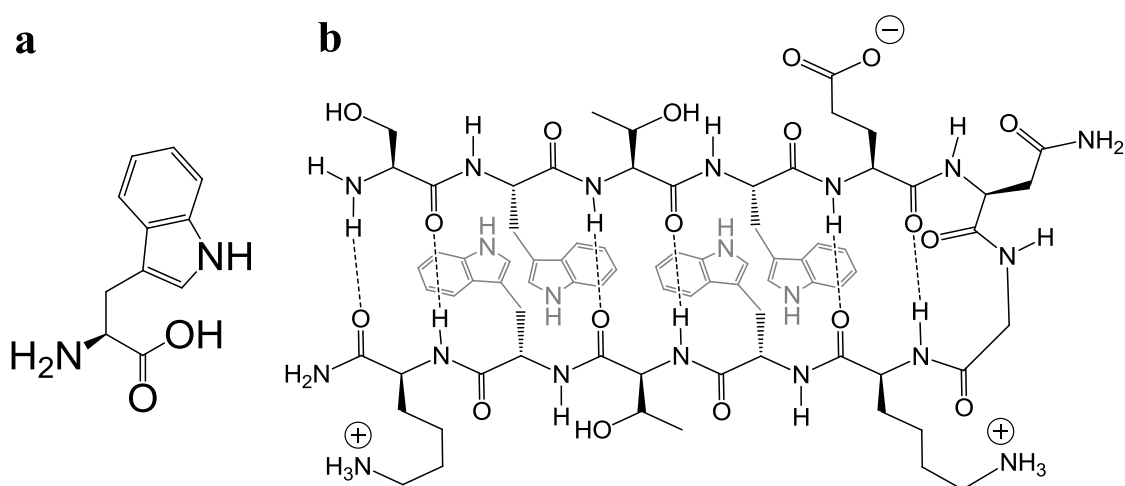


図 6-1 L-Trp(a)、Trpzip(b)の分子構造

## 6-2 結果と解釈

L-トリプトファン (Trp) の電子吸収、CD、MCD スペクトルを図 6-2 に示す。Trp では、220 nm 付近にインドール環の B<sub>b</sub> 帯、280-290 nm 付近に L<sub>a</sub>-L<sub>b</sub> 帯にそれぞれ帰属される吸収帯が観測された。B<sub>b</sub> 帯と L<sub>b</sub> 帯は、主に HOMO-1→LUMO、HOMO→LUMO+1 遷移から構成されるが、B<sub>b</sub> の吸収強度は、二つの遷移の遷移電気双極子モーメントの和で表されるため大きく、L<sub>b</sub> 帯の吸収強度は、二つの差で表されるため小さい<sup>5</sup>。一方、L<sub>a</sub> 帯は、主に単一の HOMO→LUMO 遷移から構成されているため、吸収強度は B<sub>b</sub> 帯に比べ小さい。MCD スペクトルでは、220 nm 付近に負、280 nm 付近に負、290 nm 付近に正の Faraday B 項がそれぞれ観測された。B<sub>b</sub> 帯よりも L<sub>a</sub> 帯と L<sub>b</sub> 帯において MCD 強度が強いことは、10π 電子環状共役ポリエンに基づき、磁気量子数の変化で説明される (B 帯 :  $\Delta m_l = \pm 1$ 、L 帯 :  $\Delta m_l = \pm 5$ )。CD スペクトルでは、220 nm 付近、280 nm 付近に、正のコットン効果がそれぞれ観測された。これらの CD は、真空紫外領域 (<200 nm) に観測されるカルボニル  $\pi$ - $\pi^*$  とインドール環  $\pi$ - $\pi^*$  との励起子相互作用によって生じたと考えられる。B 帯の CD 強度が L<sub>a</sub> 帯、L<sub>b</sub> 帯よりも大きいことは、B 帯の遷移電気双極子モーメントが L<sub>a</sub> 帯、L<sub>b</sub> 帯よりも大きいことにより説明される。

Trpzip の電子吸収、MCD は Trp とほぼ同様であった一方、CD スペクトルでは、非常に強い強度を持つ分散型信号が観測された<sup>6</sup>。Trpzip の CD 強度が Trp に比べ増加したことは (10 倍程度)、4 つのインドール環の遷移電気双極子モーメント間における励起子カップリングにより説明される。また、Trpzip の B<sub>b</sub> 帯の CD 強度が L<sub>a</sub>、L<sub>b</sub> 帯よりも大きいことは、B<sub>b</sub> 帯の遷移電気双極子モーメントが L<sub>a</sub>、L<sub>b</sub> 帯よりも大きいことにより説明される。

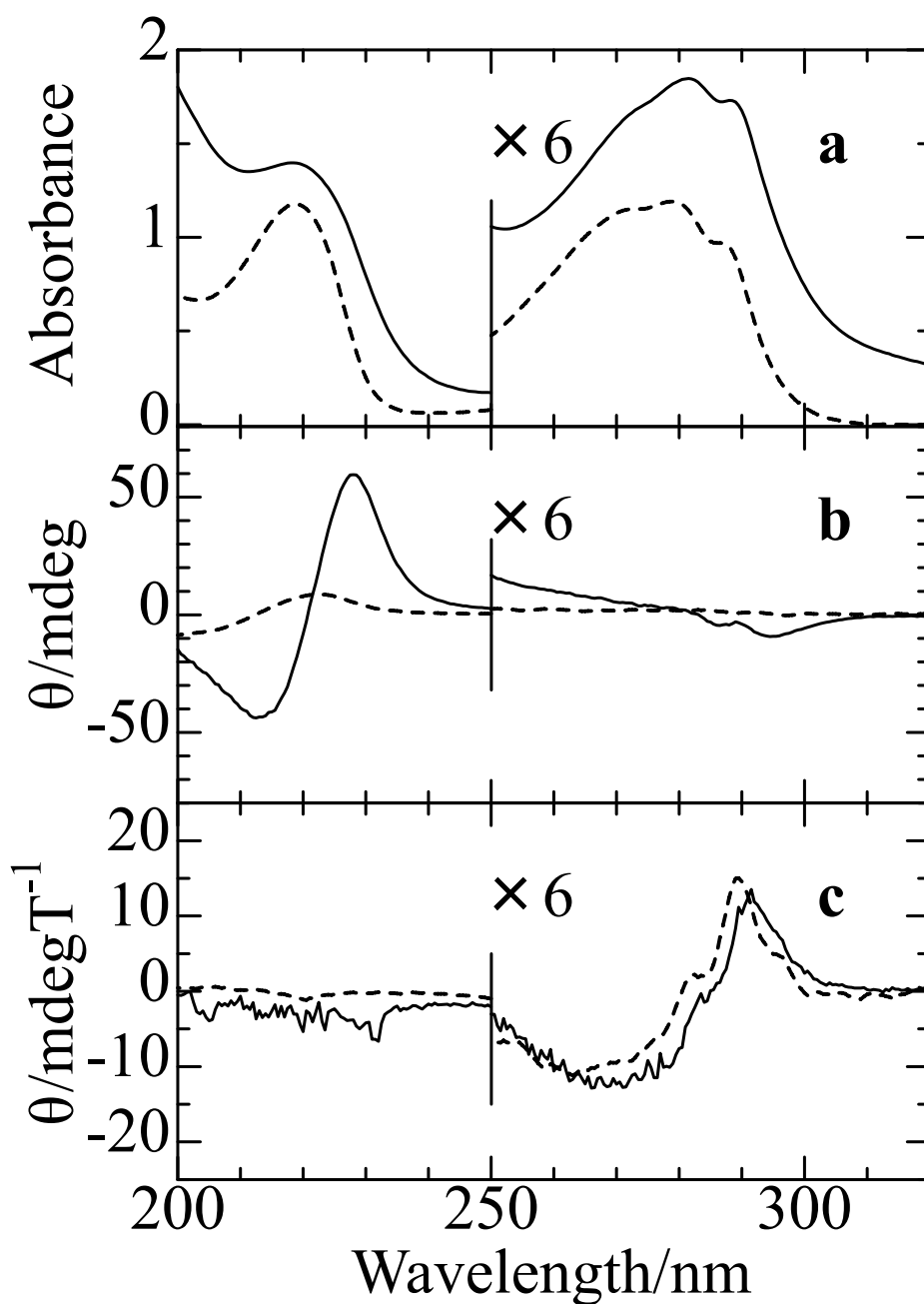


図 6-2 Trp (破線) 及び Trpzip (実線) の電子吸収(a)、CD(b)、MCD (1Tあたりの信号強度に規格化) スペクトル(c).

### 6-3 考察

Trpzip の励起子 CD スペクトルを計算するために、励起状態エネルギーと旋光強度を各電子遷移に対して評価した。4つのインドール環の励起子相互作用を考慮した以下の行列式を対角化し、4つの励起状態 ( $n =$

1-4) の固有値  $E_n(\theta_1, \theta_2)$ 、および固有関数  $\Psi_n(\theta_1, \theta_2)$  をそれぞれ求めた。計算の際、Trpzip の NMR 構造(PDB:1LE1)を用いた<sup>6</sup>。

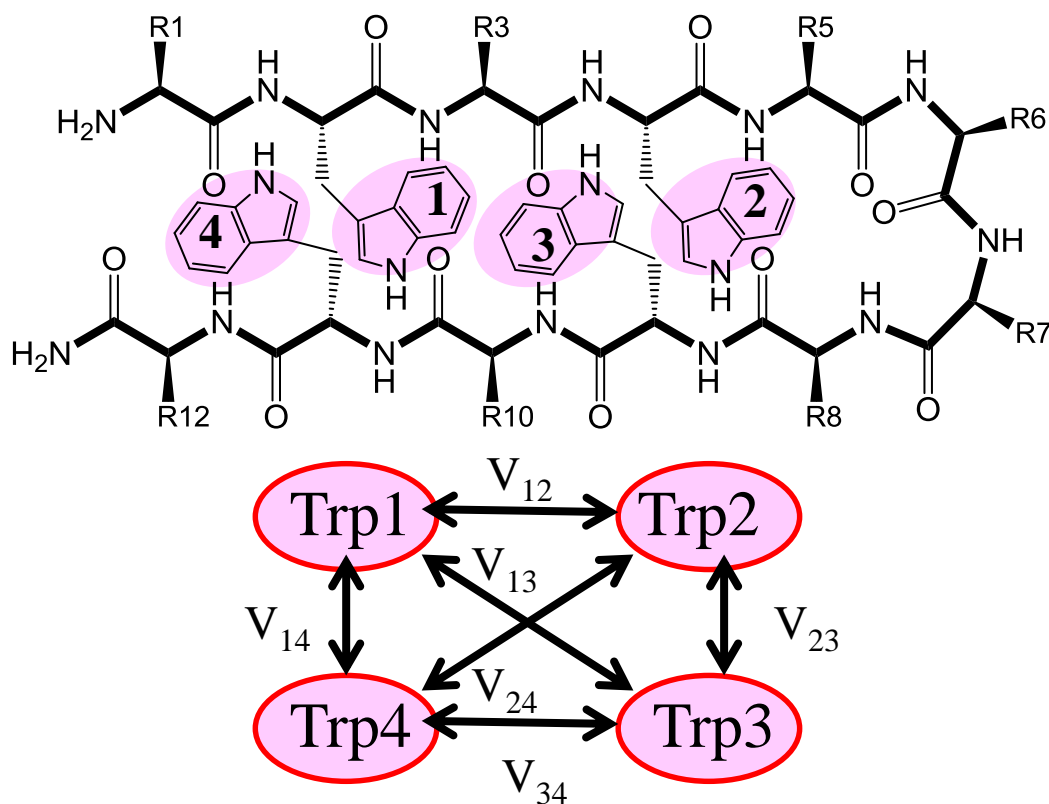


図 6-3 Trpzip 内の励起子相互作用

$$\begin{vmatrix} \sigma_0 - \varepsilon & V_{12} & V_{13} & V_{14} \\ V_{12} & \sigma_0 - \varepsilon & V_{23} & V_{24} \\ V_{13} & V_{23} & \sigma_0 - \varepsilon & V_{34} \\ V_{14} & V_{24} & V_{34} & \sigma_0 - \varepsilon \end{vmatrix} = 0 \quad (6-1)$$

ここで、ここで、インドール環の  $B_b$  帯のエネルギー  $\sigma_0$  は、電子吸収スペクトルより求めた ( $4.57 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ )。非対角項  $V_{ij}$  ( $i, j = 1-4$ ) は、点-双極子近似を用いた (図 6-4)。得られた固有値、固有関数を基に、旋光強度を以下の式より求めた。

$$R_n = \pi \sigma_0 \left( \sum_{i=1}^4 c_i^n \boldsymbol{\mu}_i \right) \cdot \left( \sum_{i=1}^4 c_i^n \mathbf{r}_i \times \boldsymbol{\mu}_i \right) \quad (6-2)$$

計算 CD は実測の CD スペクトルを再現した (図 6-4)。これより、Trpzip における励起子 CD は 4 つのインドール環の励起子相互作用によって説明できることが分かった。

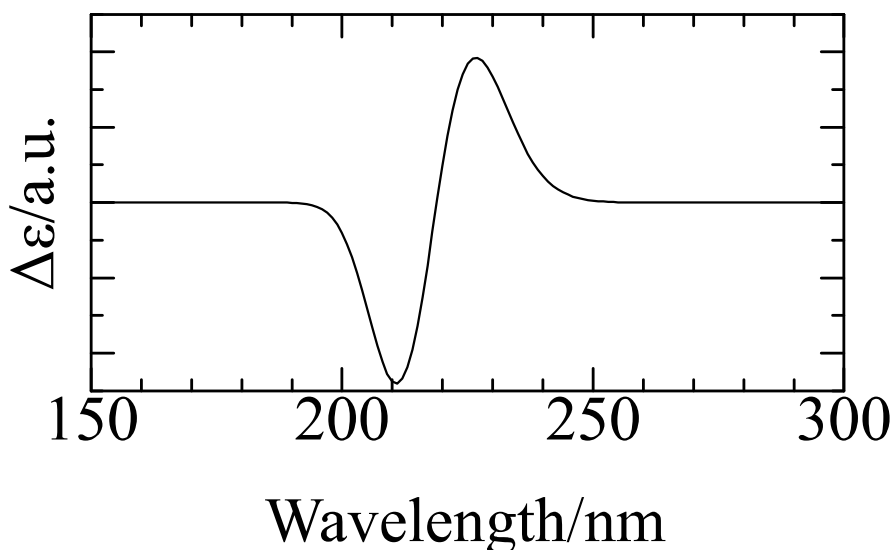


図 6-4 Trpzip の計算 CD スペクトル

既報により、 $g_{MChD}$  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 ( $g = \Delta Abs / Abs$ )<sup>1</sup>。そこで、楕円率  $\theta$  (deg) と  $\Delta Abs$  の関係式 ( $\Delta Abs = \theta / 32.982$ ) から  $g$  値を計算し、磁場 1 T における  $g_{CD} \times g_{MCD}$  スペクトルを算出した。磁場 1 T における Trp の  $g_{CD} \times g_{MCD}$  の最大値は、 $B_b$  帯において  $2 \times 10^{-8}$  であった。一方、Trpzip の  $g_{CD} \times g_{MCD}$  の最大値は、 $B_b$  帯において  $4 \times 10^{-7}$  であり、Trp と比較して、10 倍程度増大した。これは、励起子カップリングにより、Trpzip の CD が Trp より 10 倍程度大きいことで説明できる。すなわち、芳香族ペプチドにおいて励起子カップリングを示す場合、より大きな MChD を示すことが示唆された。

ここで、生命のホモキラリティーの起源の候補である CD と MChD について、その不斉の誘起しやすさについて議論する。円偏光は地球上に存在するが、その偏りは小さい (~0.5%)。一方、オリオン座付近に太陽系の 400 倍にも及ぶ広大な円偏光領域が観測されている (円偏光の偏り ~17%)<sup>7</sup>。その他、超新星爆発後にできる中性子星周りには大きな円偏光が観測されている (円偏光の偏り ~50%)<sup>8</sup>。また、その領域付近に有機物の存在も確認されている<sup>9</sup>。そのため、円偏光による光反応を生命

のホモキラリティー起源とした場合、それが宇宙に由来すると考えるのは自然である。生命の起源を宇宙に求める仮説（宇宙飛来説）は、マーチソン隕石内に含まれるアミノ酸は L 体過剰であったという報告から支持されている<sup>10</sup>。一方、地球上に限らず非偏光は広く存在している。磁場は地球上では小さいが、中性子星には  $10^8$  T 以上の超強磁場が観測されている<sup>11</sup>。MChD 強度は磁場に比例すると考えられていることから、このような磁場下では大きく高められる可能性がある。これらのことから、宇宙で不斉をもたらす原因としては、CD による光反応と MChD による光反応が考えられる。そこで、生命のホモキラリティーとの関係性を、CD と MChD とで比較を行った。Trpzip の CD による光反応によって生じる鏡像異性体過剰率( $ee = g_{CD}/2$ )は 0.1%である一方、MChD による光反応によって生じる  $ee (= g_{MChD}/2$ 、磁場に比例)は、強磁場 ( $10^8$  T 以上)領域では 50%であると予想される。また、CD の場合、スペクトルが対称的であるため、白色光照射下における不斉反応は起こりにくい一方、MChD の場合、スペクトルが非対称であるため、白色光照射下における不斉反応は起こり得ることが予想される。これより、宇宙においては、MChD は CD よりも不斉を誘起しやすいことが示唆された。

#### 6-4 結論

励起子キラリティーを示す芳香族ペプチド Trpzip に着目し、その CD と MCD を芳香族アミノ酸 Trp と比較することで、励起子キラリティー由来の CD がどの程度 MChD 信号強度に寄与するかについて検討した。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の CD は、芳香族アミノ酸に比べ 10 倍程度大きく、 $g_{CD} \times g_{MCD}$  は 10 倍程度大きいことが明らかとなった。すなわち、励起子キラリティーを有する場合、より MChD が起こりやすいことが示唆された。また、宇宙における不斉反応を考えた場合、MChD の方が CD よりも不斉を誘起しやすいことが示唆された。今後、生命のホモキラリティーと関連する有機化合物において MChD が観測された場合、MChD は生命のホモキラリティー起源としてより有力な候補となることが期待できる。



## 6-5 参考文献 (第 6 章)

1. G. L. J. A. Rikken, E. Raupach, Pure and cascaded magnetochiral anisotropy in optical absorption. *Phys. Rev. E* **1998**, 58, 5081-5084.
2. Y. Kitagawa, H. Segawa, K. Ishii, Magneto-Chiral Dichroism of Organic Compounds. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 9133.
3. Y. Kitagawa, T. Miyatake, K. Ishii, Magneto-chiral dichroism of artificial light-harvesting antenna. *Chem. Commun.* **2012**, 48, 5091.
4. S. Hattori, K. Ishii, Magneto-chiral dichroism of aromatic  $\pi$ -conjugated systems. *Opt. Mater. Express* **2014**, 4, 2423-2432.
5. L. Serrano-André, B. O. Roos, Theoretical Study of the Absorption and Emission Spectra of Indole in the Gas Phase and in a Solvent. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 185-195.
6. G. Cochran, N. J. Skelton, M. A. Starovasnik, Tryptophan Zippers: Stable, Monomeric  $\beta$ -Hairpins. *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **2001**, 98, 5578-5583.
7. J. Bailey, A. Chrysostomou, J. H. Hough, T. M. Gledhill, A. McCall, S. Clark, F. Ménard, M. Tamura, Circular polarization in star-formation regions: implications for biomolecular homochirality. *Science* **1998**, 281, 672-674.
8. T. Fukue, M. Tamura, R. Kandori, N. Kusakabe, J. H. Hough, J. Bailey, D. C. B. Whittet, P. W. Lucas, Y. Nakajima, J. Hashimoto, Extended high circular polarization in the orion massive sStar forming region: implications for the origin of homochirality in the solar system. *Orig. Life Evol. Biosph.* **2010**, 40, 335-346.
9. W. A. Bonner, E. Rubenstein, Supernovae, neutron stars and biomolecular chirality. *Biosystems.* **1987**, 20, 99-111.
10. A. G. Lyne, Origins of the magnetic fields of neutron stars, *Nature* **1984**, 308, 605-606.
11. M. H. Engel, B. Nagy, Distribution and enantiomeric composition of amino acids in the Murchison meteorite. *Nature* **1982**, 296, 837-840.

## 第7章 結論

本論文では、励起子CDを示す芳香族化合物キラル会合体に着目し、キラル科学の進展、及び科学技術の発展に寄与することを目的とし、構造制御法、構造解析法、光物性測定法の観点から研究を行い、それらの更なる展開を行った。

第3章では、新規キラリティー制御法の開拓を目指し、ロータリーエバポレーター濃縮により形成されるポリチオフェンキラル会合体の超分子キラリティーの濃縮速度依存性について詳細に調査した。

ロータリーエバポレーターを用いた濃縮により形成されたポリチオフェン会合体（会合体B）の電子吸収は、既報に従って形成された会合体（会合体A）と比較して、吸収ピークがわずかに長波長シフトし、吸収が相対的に強くなった。これは、ポリチオフェンがよりオーダーしていることで説明され、エバポレーターの使用により、よりタイトかつ効果的な会合体を形成できることが示唆された。

CDスペクトルでは、濃縮速度の違いにより、会合体BのCD符号が反転することを偶発的に発見した。これは、反応中に反応条件を動的に変化させることによって進行する反応において得られる速度論生成物、及び熱力学生成物であり、一定の反応条件下において得られる速度論生成物と熱力学生成物とは異なることが明らかとなった。これより、動的に反応条件を制御することで、様々な形態の超分子を選択的に形成させる化学の展開の可能性を見出した。

第4章では、新規絶対構造解析法（超分子励起子キラリティー法）の提案を目指し、アニオン性スルホ基を有する水溶性ポルフィリンプロローブ(MTPPS<sub>4</sub>)が、カチオン性リジン残基を2つ有する構造既知キラル化合物(Trpzip)に導入された超分子(Trpzip-MTPPS<sub>4</sub>)の励起子CDを詳細に解析した。

Trpzip溶液添加後に観測された、MTPPS<sub>4</sub>の吸光度減少、分散型CD信号より、①MTPPS<sub>4</sub>のアニオン性スルホ基が、Trpzipのカチオン性リジン残基側鎖と静電相互作用を介して超分子(Trpzip-MTPPS<sub>4</sub>)を形成していること、②MTPPS<sub>4</sub>同士がねじれた配置をとっていることが明らかとなった。

縮重した励起状態をもつ MTPPS<sub>4</sub> 間の励起子相互作用を考慮した行列式を、対角化することにより、励起状態の固有値、および固有関数をそ

れぞれ求め、得られた固有関数より旋光強度をそれぞれ求めた。ここで、Trpzip-MTPPS<sub>4</sub>内の2つのMTPPS<sub>4</sub>の結合軸回りの自由回転効果を考慮し、それら全ての構造に対して、それぞれ計算を行った。得られた平均計算CDスペクトルは、符号と強度に関して実測を再現した。これより、静電相互作用により導入したMTPPS<sub>4</sub>におけるCD符号が、Trpzipのリジン側鎖間絶対構造を反映することを示した。

2つのポリフィリンによって生じる4つの励起子相互作用、及び、ポリフィリンの結合軸回りの回転による効果を考慮した場合、ポリフィリンの回転角度 $\theta$ に依存してCDスペクトルの反転が観測され、一般的な励起子キラリティー法由来のCDが、2つのポリフィリンによって生じる励起子CDと一致しないことが明らかとなった。これより、ポリフィリンがとある面で固定されている場合、絶対配置を一般的な励起子キラリティー法により帰属することができないということが明らかとなった。

第5章では、生命のホモキラリティー起源の手がかりを得ることを目指し、パルス電磁石を用いた磁気キラル二色性(MChD)測定法の開発を行った。

分光器で分光されたサンプル透過光を、光電子増倍管で検出した後、ロックインアンプにより増幅し、各波長における時間変化をオシロスコープ上に観測する測定法を構築した。標準サンプルである亜鉛クロリンJ会合体において、パルス磁場印加時に分散型信号が観測され、静磁場下におけるMChD信号と符号、及びピーク位置が一致した。これよりパルス磁場下におけるMChD観測に初めて成功した。本測定系の使用により、少ない積算回数でより精密な測定を行うことが可能となった。

第6章では、生命のホモキラリティー起源の手がかりを得ることを目指し、強い励起子CDを示す芳香族ペプチドTrpzipのCD、MCDを測定することにより、MChD強度に関する実験的検討を行った。

励起子キラリティーを示す芳香族側鎖を有するTrpzipの $g_{CD} \times g_{MCD}$ は、芳香族アミノ酸Trpに比べ10倍程度大きいことが明らかとなった。すなわち、励起子キラリティーを示す場合、よりMChDが起こりやすいことが示唆された。また、宇宙における不斉反応を考えた場合、MChDの方がCDよりも不斉を誘起しやすいことが示唆された。

最後に将来展望について述べる。第3章では、エバポレーターの濃縮により形成させたポリチオフエン会合体は、より長波長に光吸収を持ち、よりタイトにパッキングしたポリチオフエン会合体が形成されていることが示唆された。ポリチオフエンは、有機薄膜太陽電池や電界効果トランジスターとして注目されている芳香族高分子であり、タイトパッキングした会合体の形成は、電荷移動度の向上の観点から興味深い。今後、薄膜を形成させる際の濃縮による制御法への展開が期待できる。

第3章ではさらに、エバポレーターの濃縮により動的に会合条件を制御することで、ポリチオフエンの超分子キラリティーを制御できる可能性を見出した。これは、今回用いたポリチオフエンのみならず、本質的に二つのキラル会合体がジアステレオマーになる系、すなわち、キラル中心を有する分子の会合体において適用することができる。また、溶液中における会合形成だけでなく、多形を有する化合物の結晶化の際にも使用できると考えられる。このように、動的に反応条件を制御することで、様々な形態の超分子、結晶を選択的に形成させる化学の展開が期待できる。

第4章では、静電相互作用により導入したMTPPS<sub>4</sub>におけるCD符号が、Trpzipのリジン側鎖間配置を反映することを示した。これは、簡便なキラル化合物の構造解析法としての発展が期待される。また、ペプチドにおいてカチオンやアニオンを有する部位が、溶液内でどのような配置をしているかといった情報を与える手段としての利用が期待できる。

第5章では、生命のホモキラリティー起源の手がかりを得ることを目指し、パルス電磁石を用いた磁気キラル二色性(MChD)測定法の開発を行い、少ない積算回数でより精密なMChD測定が可能となった。生命のホモキラリティーと関連するアミノ酸やヌクレオチドは、近紫外域吸収を持つ。今後、近紫外域の分光測定を可能とすることにより、生命のホモキラリティーとMChDとの関連性を明らかとすることが期待される。

以上より、本論文で得られた知見は、新規不斉合成法、絶対構造解析法、生命のホモキラリティー起源解明へ寄与し、キラル科学への進展に貢献することが期待される。

## 研究業績

### 本学位論文を構成する審査付き論文

- [1] S. Hattori, K. Akagawa, K. Kudo, K. Ishii,  
“Determination of the Absolute Configuration of Side Chains of Basic  
Amino Acid Residues Using the Water-Soluble Porphyrin-Based Exciton  
Chirality Method”,  
*J. Phys. Chem. B*, **2016**, *120*, 10280-10287. (full paper 第4章)
- [2] S. Hattori, Y. Yamamoto, T. Miyatake, K. Ishii,  
“Magneto-chiral dichroism measurements using a pulsed electromagnet”,  
*Chem. Phys. Lett.*, *in press*. (letter 第5章)
- [3] S. Hattori, S. Vandendriessche, G. Koeckelberghs, T. Verbiest, K. Ishii,  
“Evaporation rate-based selection of supramolecular chirality”,  
*Chem. Commun.*, *Accepted*. (letter 第3章)

### 本学位論文以外の審査付き論文

- [1] S. Hattori, K. Ishii,  
“Magneto-chiral dichroism of aromatic  $\pi$ -conjugated systems”,  
*Opt. Mater. Express*, **2014**, *4*, 2423-2432.

### 国際会議発表

- [1] S. Hattori, K. Ishii, “Magneto-chiral dichroism of chiral J-aggregates of porphyrins”, Eighth International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines, S46-006, Istanbul, Turkey, June 2014 (Poster).
- [2] S. Hattori, T. Miyatake, K. Ishii, “Development of a novel measurement system for magneto-chiral dichroism using a pulsed electromagnet”, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015, INOR 1109, Honolulu, U.S.A., December 2015 (Poster).
- [3] S. Hattori, K. Akagawa, K. Kudo, K. Ishii, “Circular dichroism analyses of tryptophan zipper non-covalently linked to porphyrins”, Third International Symposium on the Photofunctional Chemistry of Complex Systems, OL-03, Maui, U.S.A., December 2015 (Oral).

## 謝辞

本研究の指導教官であり、修士課程より五年間に渡り、研究内容に関するアドバイス、研究に対する姿勢、心構え、哲学を懇切丁寧にご指導下さいました東京大学生産技術研究所石井和之教授に厚く御礼申し上げます。

ペプチド合成について共同研究させて頂きました東京大学生産技術研究所工藤一秋教授、赤川賢吾助教に心より御礼申し上げます。

ポリチオフェンキラル会合制御について共同研究させて頂きました KU Leuven Prof. Dr. Thierry Verbiest, Prof. Dr. Guy Koeckelberghs, Dr. Stefaan Vandendriessche に感謝申し上げます。

亜鉛クロリン J 会合体合成について共同研究頂きました龍谷大学宮武智弘教授に感謝申し上げます。

ご多忙の中、本論文副査として審査して下さいました東京大学立間徹教授、石北央教授、馬渡和真准教授に厚く御礼申し上げます。

五年間、苦楽を共にした研究室の皆様に感謝致します。  
最後に、進学のお機会を与えていただき、暖かく見守って下さった両親に深く感謝致します。

平成 29 年 2 月  
服部 伸吾

### 巻末補足 行列の対角化について

実対称行列の対角化に有効なヤコビ法を用いた。行列  $A$  を正則行列  $S$  によって相似変換  $S^{-1}AS$  を行った際、行列  $A$  の固有値は変換した行列の固有値と一致すること、対角行列の固有値はその各対角要素であることを用いる。手順を、以下①—③に記す。

①行列  $A_1$  内で絶対値が最大の成分  $a(p,q)$  を探す。

②成分  $a(p,q)$  をピボットに面内回転（回転角  $\theta$ ）する。

$$\theta = \frac{1}{2} \tan^{-1} 2 \left( \frac{2a(p,q)}{a(p,p) - a(q,q)} \right)$$

$$s(p,p) = \cos\theta$$

$$s(p,q) = -\sin\theta$$

$$s(q,p) = \sin\theta$$

$$s(q,q) = \cos\theta$$

$$A_2 = S_1^{-1} A_1 S_1$$

③  $A_i$  に対し、 $A_i$  が対角行列となるまで①②の処理を繰り返す。

$$A_{r+1} = S_r^{-1} A_r S_r \rightarrow A_{r+1}(n,n) \text{固有値}$$

$$S = S_1 S_2 \cdots S_r \text{ n 列成分} \rightarrow A_{r+1}(n,n) \text{固有値に対応する固有ベクトル}$$

プログラムでは、Sheet1 に表の情報を入力することにより、非対角項  $V_{ijkl}$  の出力(Sheet2)、行列式の対角化による固有値、固有ベクトルの出力 (Sheet3)を行っている。

Sheet 1 における入力要素 (単位 Å)

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M
1		x	y	z		x	y	z		x	y	z	r
2	$\mu_{1x}$	15.5	16.5	0	$\mu_{2x}$	-3.6	-6.5	-19.9	$Zn_1(R_1)$	14.4	15.4	0	
3	$\mu_{1y}$	13.4	16.6	0	$\mu_{2y}$	-5.0	-6.1	-18.5	$Zn_2(R_2)$	-3.6	-6.5	-18.4	
4		13.6	16.4	0.7		-5.1	-6.9	-18.5	$R_{12}$	-18.0	-22.0	-18.3	33.8
5		13.9	16.0	1.3		-4.7	-7.6	-18.5	$\sigma_0$	$2.37 \times 10^5$			
6		14.5	15.5	1.5		-4.0	-8.0	-18.5	行列式 の次元	4			
7		15.0	14.9	1.3		-3.3	-8.0	-18.5					
8		15.4	14.5	0.7		-2.6	-7.6	-18.5					
9		15.5	14.4	0.0		-2.1	-7.0	-18.5					
10		15.4	14.6	-0.8		-2.1	-6.2	-18.5					
11		15.0	15.0	-1.3		-2.5	-5.5	-18.5					
12		14.5	15.5	-1.5		-3.1	-5.1	-18.5					
13		14.0	16.1	-1.3		-3.9	-5.1	-18.5					
14		13.6	16.5	-0.8		-4.6	-5.4	-18.5					



## 計算プログラム

Sub u2x()

'V 値計算、行列式表示

Dim a, b, x, y

c = 1

deg = 0

Pi = 3.141592653

'dipole moment u1x,u1y,u2x,u2y をそれぞれ 12 通りを出力する  
(Sheet2)

For x = 1 To 12

'u1x 回転によって座標不変

Sheet2.Cells(x, 1).Value = deg '回転

Sheet2.Cells(x, 2).Value = Sheet1.Cells(2, 2).Value '(u1x)x

Sheet2.Cells(x, 3).Value = Sheet1.Cells(2, 3).Value '(u1x)y

Sheet2.Cells(x, 4).Value = Sheet1.Cells(2, 4).Value '(u1x)z

Sheet2.Cells(1, 1).Value = "u1x"

Sheet2.Cells(x, 2).Value = Sheet2.Cells(x, 2).Value - Sheet1.Cells(2,  
10).Value 'Zn1 を差し引く x

Sheet2.Cells(x, 3).Value = Sheet2.Cells(x, 3).Value - Sheet1.Cells(2,  
11).Value 'Zn1 を差し引く y

Sheet2.Cells(x, 4).Value = Sheet2.Cells(x, 4).Value - Sheet1.Cells(2,  
12).Value 'Zn1 を差し引く z

Sheet2.Cells(x + 12, 1).Value = (Sheet2.Cells(x, 2).Value ^ 2 +  
Sheet2.Cells(x, 3).Value ^ 2 + Sheet2.Cells(x, 4).Value ^ 2) ^ 0.5 'u1x の絶対  
値

Sheet2.Cells(x, 2).Value = 1.602 \* 10 ^ -19 \* 10 ^ -10 \*  
Sheet2.Cells(x, 2).Value '電気素量[C]\*ベクトル x[m]

Sheet2.Cells(x, 3).Value = 1.602 \* 10 ^ -19 \* 10 ^ -10 \*  
Sheet2.Cells(x, 3).Value '電気素量[C]\*ベクトル y[m]

Sheet2.Cells(x, 4).Value = 1.602 \* 10 ^ -19 \* 10 ^ -10 \*  
Sheet2.Cells(x, 4).Value '電気素量[C]\*ベクトル z[m]

Sheet2.Cells(x, 2).Value = 10 ^ 30 \* Sheet2.Cells(x, 2).Value /  
3.33564 'Debye へ換算

Sheet2.Cells(x, 3).Value = 10 ^ 30 \* Sheet2.Cells(x, 3).Value /  
3.33564 'Debye へ換算

Sheet2.Cells(x, 4).Value = 10 ^ 30 \* Sheet2.Cells(x, 4).Value /  
3.33564 'Debye へ換算

'u1y 回転により座標変化

Sheet2.Cells(x, 5).Value = deg '回転

Sheet2.Cells(x, 6).Value = Sheet1.Cells(x + 2, 2).Value '(u1y)x

Sheet2.Cells(x, 7).Value = Sheet1.Cells(x + 2, 3).Value '(u1y)y

Sheet2.Cells(x, 8).Value = Sheet1.Cells(x + 2, 4).Value '(u1y)z

Sheet2.Cells(1, 5).Value = "u1y"

Sheet2.Cells(x, 6).Value = Sheet2.Cells(x, 6).Value - Sheet1.Cells(2,  
10).Value 'Zn1 を差し引く x

Sheet2.Cells(x, 7).Value = Sheet2.Cells(x, 7).Value - Sheet1.Cells(2,  
11).Value 'Zn1 を差し引く y

Sheet2.Cells(x, 8).Value = Sheet2.Cells(x, 8).Value - Sheet1.Cells(2,  
12).Value 'Zn1 を差し引く z

Sheet2.Cells(x + 12, 5).Value = (Sheet2.Cells(x, 6).Value ^ 2 +  
Sheet2.Cells(x, 7).Value ^ 2 + Sheet2.Cells(x, 8).Value ^ 2) ^ 0.5 'u1y の絶対  
値

Sheet2.Cells(x, 6).Value = 1.602 \* 10 ^ -19 \* 10 ^ -10 \*  
Sheet2.Cells(x, 6).Value '電気素量[C]\*ベクトル x[m]

Sheet2.Cells(x, 7).Value = 1.602 \* 10 ^ -19 \* 10 ^ -10 \*  
Sheet2.Cells(x, 7).Value '電気素量[C]\*ベクトル y[m]

Sheet2.Cells(x, 8).Value = 1.602 \* 10 ^ -19 \* 10 ^ -10 \*  
Sheet2.Cells(x, 8).Value '電気素量[C]\*ベクトル z[m]

Sheet2.Cells(x, 6).Value = 10 ^ 30 \* Sheet2.Cells(x, 6).Value /  
3.33564 'Debye へ換算

Sheet2.Cells(x, 7).Value = 10 ^ 30 \* Sheet2.Cells(x, 7).Value /  
3.33564 'Debye へ換算

Sheet2.Cells(x, 8).Value = 10 ^ 30 \* Sheet2.Cells(x, 8).Value /  
3.33564 'Debye へ換算

'u2x 回転によって座標不変

Sheet2.Cells(x, 9).Value = deg '回転

Sheet2.Cells(x, 10).Value = Sheet1.Cells(2, 6).Value '(u2x)x

Sheet2.Cells(x, 11).Value = Sheet1.Cells(2, 7).Value '(u2x)y

Sheet2.Cells(x, 12).Value = Sheet1.Cells(2, 8).Value '(u2x)z

Sheet2.Cells(1, 9).Value = "u2x"

Sheet2.Cells(x, 10).Value = Sheet2.Cells(x, 10).Value -  
Sheet1.Cells(3, 10).Value 'Zn2 を差し引く x

Sheet2.Cells(x, 11).Value = Sheet2.Cells(x, 11).Value -  
Sheet1.Cells(3, 11).Value 'Zn2 を差し引く y

Sheet2.Cells(x, 12).Value = Sheet2.Cells(x, 12).Value -  
Sheet1.Cells(3, 12).Value 'Zn2 を差し引く z

Sheet2.Cells(x + 12, 9).Value = (Sheet2.Cells(x, 10).Value ^ 2 +  
Sheet2.Cells(x, 11).Value ^ 2 + Sheet2.Cells(x, 12).Value ^ 2) ^ 0.5 'u2x の絶  
対値

Sheet2.Cells(x, 10).Value = 1.602 \* 10 ^ -19 \* 10 ^ -10 \*  
Sheet2.Cells(x, 10).Value '電気素量[C]\*ベクトル x[m]

Sheet2.Cells(x, 11).Value = 1.602 \* 10 ^ -19 \* 10 ^ -10 \*  
Sheet2.Cells(x, 11).Value '電気素量[C]\*ベクトル y[m]

Sheet2.Cells(x, 12).Value = 1.602 \* 10 ^ -19 \* 10 ^ -10 \*  
Sheet2.Cells(x, 12).Value '電気素量[C]\*ベクトル z[m]

Sheet2.Cells(x, 10).Value = 10 ^ 30 \* Sheet2.Cells(x, 10).Value /  
3.33564 'Debye へ換算

Sheet2.Cells(x, 11).Value = 10 ^ 30 \* Sheet2.Cells(x, 11).Value /  
3.33564 'Debye へ換算

Sheet2.Cells(x, 12).Value = 10 ^ 30 \* Sheet2.Cells(x, 12).Value /  
3.33564 'Debye へ換算

'u2y 回転により座標変化

Sheet2.Cells(x, 13).Value = deg '回転

Sheet2.Cells(x, 14).Value = Sheet1.Cells(x + 2, 6).Value '(u2y)x

Sheet2.Cells(x, 15).Value = Sheet1.Cells(x + 2, 7).Value '(u2y)y

Sheet2.Cells(x, 16).Value = Sheet1.Cells(x + 2, 8).Value '(u2y)z

Sheet2.Cells(1, 13).Value = "u2y"

Sheet2.Cells(x, 14).Value = Sheet2.Cells(x, 14).Value -  
Sheet1.Cells(3, 10).Value 'Zn2 を差し引く x

Sheet2.Cells(x, 15).Value = Sheet2.Cells(x, 15).Value -  
Sheet1.Cells(3, 11).Value 'Zn2 を差し引く y

Sheet2.Cells(x, 16).Value = Sheet2.Cells(x, 16).Value -  
Sheet1.Cells(3, 12).Value 'Zn2 を差し引く z

Sheet2.Cells(x + 12, 13).Value = (Sheet2.Cells(x, 14).Value ^ 2 +  
Sheet2.Cells(x, 15).Value ^ 2 + Sheet2.Cells(x, 16).Value ^ 2) ^ 0.5 'u2y の絶  
対値

Sheet2.Cells(x, 14).Value = 1.602 \* 10 ^ -19 \* 10 ^ -10 \*  
Sheet2.Cells(x, 14).Value '電気素量[C]\*ベクトル x[m]

Sheet2.Cells(x, 15).Value = 1.602 \* 10 ^ -19 \* 10 ^ -10 \*  
Sheet2.Cells(x, 15).Value '電気素量[C]\*ベクトル y[m]

Sheet2.Cells(x, 16).Value = 1.602 \* 10 ^ -19 \* 10 ^ -10 \*  
Sheet2.Cells(x, 16).Value '電気素量[C]\*ベクトル z[m]

Sheet2.Cells(x, 14).Value = 10 ^ 30 \* Sheet2.Cells(x, 14).Value /  
3.33564 'Debye へ換算

Sheet2.Cells(x, 15).Value = 10 ^ 30 \* Sheet2.Cells(x, 15).Value /  
3.33564 'Debye へ換算

Sheet2.Cells(x, 16).Value = 10 ^ 30 \* Sheet2.Cells(x, 16).Value /  
3.33564 'Debye へ換算

deg = deg + 30

Next x

'V1x2x,V1y2x,V1x2y,V1y2y をそれぞれ 144 通り求め、出力する  
(Sheet2)

For a = 1 To 12

For b = 1 To 12

'V1x2x

Sheet2.Cells(1, 18).Value = "(u1x · u2x)"

Sheet2.Cells(1, 19).Value = "(u1x · R12)"

Sheet2.Cells(1, 20).Value = "(u2x · R12)"

Sheet2.Cells(1, 21).Value = "V1x2x"

Sheet2.Cells(c + 1, 18).Value = (Sheet2.Cells(a, 2).Value \*  
Sheet2.Cells(b, 10).Value + Sheet2.Cells(a, 3).Value \* Sheet2.Cells(b,  
11).Value + Sheet2.Cells(a, 4).Value \* Sheet2.Cells(b, 12).Value)

Sheet2.Cells(c + 1, 19).Value = Sheet2.Cells(a, 2).Value \*  
Sheet1.Cells(4, 10).Value + Sheet2.Cells(a, 3).Value \* Sheet1.Cells(4,  
11).Value + Sheet2.Cells(a, 4).Value \* Sheet1.Cells(4, 12).Value

Sheet2.Cells(c + 1, 20).Value = Sheet2.Cells(b, 10).Value \*  
Sheet1.Cells(4, 10).Value + Sheet2.Cells(b, 11).Value \* Sheet1.Cells(4,  
11).Value + Sheet2.Cells(b, 12).Value \* Sheet1.Cells(4, 12).Value

Sheet2.Cells(c + 1, 21).Value = Sheet2.Cells(c + 1, 18).Value /  
(Sheet1.Cells(4, 13).Value) ^ 3 - 3 \* Sheet2.Cells(c + 1, 19).Value \*  
Sheet2.Cells(c + 1, 20).Value / (Sheet1.Cells(4, 13).Value) ^ 5

Sheet2.Cells(c + 1, 21).Value = Sheet2.Cells(c + 1, 21).Value \*  
5034.23 'cm-1 単位へ換算

'V1y2x

Sheet2.Cells(1, 22).Value = "(u1y · u2x)"

Sheet2.Cells(1, 23).Value = "(u1y · R12)"

Sheet2.Cells(1, 24).Value = "(u2x · R12)"

Sheet2.Cells(1, 25).Value = "V1y2x"

Sheet2.Cells(c + 1, 22).Value = (Sheet2.Cells(a, 6).Value \* Sheet2.Cells(b, 10).Value + Sheet2.Cells(a, 7).Value \* Sheet2.Cells(b, 11).Value + Sheet2.Cells(a, 8).Value \* Sheet2.Cells(b, 12).Value)

Sheet2.Cells(c + 1, 23).Value = Sheet2.Cells(a, 6).Value \* Sheet1.Cells(4, 10).Value + Sheet2.Cells(a, 7).Value \* Sheet1.Cells(4, 11).Value + Sheet2.Cells(a, 8).Value \* Sheet1.Cells(4, 12).Value

Sheet2.Cells(c + 1, 24).Value = Sheet2.Cells(b, 10).Value \* Sheet1.Cells(4, 10).Value + Sheet2.Cells(b, 11).Value \* Sheet1.Cells(4, 11).Value + Sheet2.Cells(b, 12).Value \* Sheet1.Cells(4, 12).Value

Sheet2.Cells(c + 1, 25).Value = Sheet2.Cells(c + 1, 22).Value / (Sheet1.Cells(4, 13).Value) ^ 3 - 3 \* Sheet2.Cells(c + 1, 23).Value \* Sheet2.Cells(c + 1, 24).Value / (Sheet1.Cells(4, 13).Value) ^ 5

Sheet2.Cells(c + 1, 25).Value = Sheet2.Cells(c + 1, 25).Value \* 5034.23 'cm-1 単位へ換算

'V1x2y

Sheet2.Cells(1, 26).Value = "(u1x · u2y)"

Sheet2.Cells(1, 27).Value = "(u1x · R12)"

Sheet2.Cells(1, 28).Value = "(u2y · R12)"

Sheet2.Cells(1, 29).Value = "V1x2y"

Sheet2.Cells(c + 1, 26).Value = (Sheet2.Cells(a, 2).Value \* Sheet2.Cells(b, 14).Value + Sheet2.Cells(a, 3).Value \* Sheet2.Cells(b, 15).Value + Sheet2.Cells(a, 4).Value \* Sheet2.Cells(b, 16).Value)

Sheet2.Cells(c + 1, 27).Value = Sheet2.Cells(a, 2).Value \* Sheet1.Cells(4, 10).Value + Sheet2.Cells(a, 3).Value \* Sheet1.Cells(4, 11).Value + Sheet2.Cells(a, 4).Value \* Sheet1.Cells(4, 12).Value

Sheet2.Cells(c + 1, 28).Value = Sheet2.Cells(b, 14).Value \* Sheet1.Cells(4, 10).Value + Sheet2.Cells(b, 15).Value \* Sheet1.Cells(4, 11).Value + Sheet2.Cells(b, 16).Value \* Sheet1.Cells(4, 12).Value

Sheet2.Cells(c + 1, 29).Value = Sheet2.Cells(c + 1, 26).Value / (Sheet1.Cells(4, 13).Value) ^ 3 - 3 \* Sheet2.Cells(c + 1, 27).Value \* Sheet2.Cells(c + 1, 28).Value / (Sheet1.Cells(4, 13).Value) ^ 5

Sheet2.Cells(c + 1, 29).Value = Sheet2.Cells(c + 1, 29).Value \* 5034.23 'cm-1 単位へ換算

'V1y2y

Sheet2.Cells(1, 30).Value = "(u1y · u2y)"

Sheet2.Cells(1, 31).Value = "(u1y · R12)"

Sheet2.Cells(1, 32).Value = "(u2y · R12)"

Sheet2.Cells(1, 33).Value = "V1y2y"

Sheet2.Cells(c + 1, 30).Value = (Sheet2.Cells(a, 6).Value \*  
Sheet2.Cells(b, 14).Value + Sheet2.Cells(a, 7).Value \* Sheet2.Cells(b,  
15).Value + Sheet2.Cells(a, 8).Value \* Sheet2.Cells(b, 16).Value)

Sheet2.Cells(c + 1, 31).Value = Sheet2.Cells(a, 6).Value \*  
Sheet1.Cells(4, 10).Value + Sheet2.Cells(a, 7).Value \* Sheet1.Cells(4,  
11).Value + Sheet2.Cells(a, 8).Value \* Sheet1.Cells(4, 12).Value

Sheet2.Cells(c + 1, 32).Value = Sheet2.Cells(b, 14).Value \*  
Sheet1.Cells(4, 10).Value + Sheet2.Cells(b, 15).Value \* Sheet1.Cells(4,  
11).Value + Sheet2.Cells(b, 16).Value \* Sheet1.Cells(4, 12).Value

Sheet2.Cells(c + 1, 33).Value = Sheet2.Cells(c + 1, 30).Value /  
(Sheet1.Cells(4, 13).Value) ^ 3 - 3 \* Sheet2.Cells(c + 1, 31).Value \*  
Sheet2.Cells(c + 1, 32).Value / (Sheet1.Cells(4, 13).Value) ^ 5

Sheet2.Cells(c + 1, 33).Value = Sheet2.Cells(c + 1, 33).Value \*  
5034.23 'cm-1 単位へ換算

c = c + 1

Next b

Next a

'求めた V1x2x,V1y2x,V1x2y,V1y2y を非対角項に配置し、4\*4 の行列  
式を 144 通り出力する(Sheet3)

For y = 1 To 144

Sheet3.Cells(5 \* y - 4, 1).Value = "1x"

Sheet3.Cells(5 \* y - 4, 2).Value = "1y"

Sheet3.Cells(5 \* y - 4, 3).Value = "2x"

Sheet3.Cells(5 \* y - 4, 4).Value = "2y"

Sheet3.Cells(5 \* y - 3, 5).Value = y

Sheet3.Cells(5 \* y - 3, 1).Value = Sheet1.Cells(5, 10).Value '1 行 1 列目'

Sheet3.Cells(5 \* y - 3, 2).Value = 0 '1 行 2 列目'

Sheet3.Cells(5 \* y - 3, 3).Value = Sheet2.Cells(y + 1, 21).Value '1 行 3 列

目 V1x2x'

Sheet3.Cells(5 \* y - 3, 4).Value = Sheet2.Cells(y + 1, 29).Value '1 行 4 列

目 V1x2y'

Sheet3.Cells(5 \* y - 2, 1).Value = 0 '2 行 1 列目'

Sheet3.Cells(5 \* y - 2, 2).Value = Sheet1.Cells(5, 10).Value '2 行 2 列目'

Sheet3.Cells(5 \* y - 2, 3).Value = Sheet2.Cells(y + 1, 25).Value '2 行 3 列

目 V1y2x'

Sheet3.Cells(5 \* y - 2, 4).Value = Sheet2.Cells(y + 1, 33).Value '2 行 4 列

目 V1y2y'

Sheet3.Cells(5 \* y - 1, 1).Value = Sheet2.Cells(y + 1, 21).Value '3 行 1 列

目 V1x2x'

Sheet3.Cells(5 \* y - 1, 2).Value = Sheet2.Cells(y + 1, 25).Value '3 行 2 列

目 V1y2x'

Sheet3.Cells(5 \* y - 1, 3).Value = Sheet1.Cells(5, 10).Value '3 行 3 列目'

Sheet3.Cells(5 \* y - 1, 4).Value = 0 '3 行 4 列目'

Sheet3.Cells(5 \* y, 1).Value = Sheet2.Cells(y + 1, 29).Value '4 行 1 列目

V1x2y'

Sheet3.Cells(5 \* y, 2).Value = Sheet2.Cells(y + 1, 33).Value '4 行 2 列目

V1y2y'

Sheet3.Cells(5 \* y, 3).Value = 0 '4 行 3 列目'

Sheet3.Cells(5 \* y, 4).Value = Sheet1.Cells(5, 10).Value '4 行 4 列目'

Next y

End Sub



```

Sub jacobi()
  Dim i As Long
  Dim j As Long
  Dim k As Long
  Dim k1 As Long
  Dim k2 As Long
  Dim n As Long
  Dim im As Long
  Dim jm As Long
  Dim amax As Double
  Dim q As Double
  Dim a() As Double
  Dim sr() As Double
  Dim t() As Double
  Dim d() As Double
  Dim e() As Double
  Dim f() As Double
  n = Sheet1.Cells(6, 10).Value
  ReDim a(n, n)
  ReDim sr(n, n)
  ReDim t(n, n)
  ReDim d(n, n)
  ReDim e(n, n)
  ReDim f(n, n)

  Dim x
  m = 0
  '対角化を 144 通り繰り返す
  For x = 1 To 144

    '初期設定
    '行列 A1 の読込
    For i = 1 To n

```

```
For j = 1 To n
a(i, j) = Sheet3.Cells(i + 1 + m, j).Value
Next
Next
```

'行列 S1 の設定

```
For i = 1 To n
For j = 1 To n
If i = j Then
sr(i, j) = 1
Else
sr(i, j) = 0
End If
Next
Next
```

'行列 S1 の出力

```
For i = 1 To n
For j = 1 To n
Sheet3.Cells(i + 1 + m, j + 6).Value = sr(i, j)
Next
Next
```

'繰り返し計算開始

```
For k = 1 To 100
```

'行列 A2(=A1=S1tA1S1)最大値の探索、2 ループ以降 Ar+1

```
amax = -1
```

```
For i = 1 To n - 1
For j = i + 1 To n
If Abs(a(i, j)) > amax Then
amax = Abs(a(i, j))
im = i
jm = j
```

```

    End If
  Next
Next
If amax < 0.0000000001 Then Exit For

'行列 A2(=A1)の出力、2 ループ以降 Ar+1
For i = 1 To n
  For j = 1 To n
    Sheet3.Cells(i + 1 + m, j + 11).Value = a(i, j)
  Next
Next

'回転
If Abs(a(im, im) - a(jm, jm)) < 0.0000000001 Then
q = 3.14159265358979 / 4
Else
q = 0.5 * Atn(2 * a(im, jm) / (a(im, im) - a(jm, jm)))
End If

'行列 S2 の設定
For i = 1 To n
  For j = 1 To n
    If i = j Then
      sr(i, j) = 1
    Else
      sr(i, j) = 0
    End If
  Next
Next
Next
sr(im, im) = Cos(q)
sr(im, jm) = -Sin(q)
sr(jm, im) = Sin(q)
sr(jm, jm) = Cos(q)

```

'行列 S2 の出力

```
For i = 1 To n
  For j = 1 To n
    Sheet3.Cells(i + 1 + m, j + 16).Value = sr(i, j)
  Next
Next
```

'転置行列 S2t の出力:S2t を t() で表記

```
For i = 1 To n
  For j = 1 To n
    Sheet3.Cells(j + 1 + m, i + 31).Value = sr(i, j)
  Next
Next
```

'転置行列 S2t の読込(A3 計算用)

```
For i = 1 To n
  For j = 1 To n
    t(i, j) = Sheet3.Cells(i + 1 + m, j + 31).Value
  Next
Next
```

'A3=S2t\*A2\*S2 の計算:A3 を d() で表記

```
For i = 1 To n
  For j = 1 To n
    z = 0
    For k1 = 1 To n
      For k2 = 1 To n
        z = z + t(i, k1) * a(k1, k2) * sr(k2, j)
      Next k2
    Next k1
    d(i, j) = z
  Next j
Next i
```

'行列 A3 の出力

```
For i = 1 To n
```

```

For j = 1 To n
Sheet3.Cells(i + 1 + m, j + 26).Value = d(i, j)
Next
Next

```

'行列 S1 の読込:S1 を e()で表記

```

For i = 1 To n
For j = 1 To n
e(i, j) = Sheet3.Cells(i + 1 + m, j + 6).Value
Next
Next

```

'S1\*S2 の計算

```

For i = 1 To n
For j = 1 To n
y = 0
For k1 = 1 To n
y = y + e(i, k1) * sr(k1, j)
Next k1
f(i, j) = y
Next j
Next i

```

'行列 S1\*S2 の出力

```

For i = 1 To n
For j = 1 To n
Sheet3.Cells(i + 1 + m, j + 21).Value = f(i, j)
Next
Next

```

'行列 S1\*S2 の読込

```

For i = 1 To n
For j = 1 To n
sr(i, j) = Sheet3.Cells(i + 1 + m, j + 21).Value
Next

```

Next

'行列  $S1 \times S2$  の転写

For i = 1 To n

For j = 1 To n

Sheet3.Cells(i + 1 + m, j + 6).Value = sr(i, j)

Next

Next

'行列 A3 の読込

For i = 1 To n

For j = 1 To n

a(i, j) = Sheet3.Cells(i + 1 + m, j + 26).Value

Next

Next

Next

'繰返し計算終了

Sheet3.Cells(1 + m, 7).Value = "S1S2 . . . Sr"

Sheet3.Cells(1 + m, 12).Value = "Ar"

Sheet3.Cells(1 + m, 17).Value = "Sr"

Sheet3.Cells(1 + m, 22).Value = "S"

Sheet3.Cells(1 + m, 27).Value = "Ar+1"

Sheet3.Cells(1 + m, 32).Value = "Srt"

'固有値の出力

Sheet3.Cells(1 + m, 37).Value = "Eigen value"

Sheet3.Cells(2 + m, 37).Value = Sheet3.Cells(2 + m, 27).Value

Sheet3.Cells(3 + m, 37).Value = Sheet3.Cells(3 + m, 28).Value

Sheet3.Cells(5 + m, 37).Value = Sheet3.Cells(4 + m, 29).Value

Sheet3.Cells(4 + m, 37).Value = Sheet3.Cells(5 + m, 30).Value

'固有ベクトル 1

Sheet3.Cells(1 + m, 39).Value = "Eigen vector"

Sheet3.Cells(2 + m, 39).Value = Sheet3.Cells(2 + m, 22).Value

```
Sheet3.Cells(2 + m, 40).Value = Sheet3.Cells(3 + m, 22).Value  
Sheet3.Cells(2 + m, 41).Value = Sheet3.Cells(4 + m, 22).Value  
Sheet3.Cells(2 + m, 42).Value = Sheet3.Cells(5 + m, 22).Value
```

'固有ベクトル 2

```
Sheet3.Cells(3 + m, 39).Value = Sheet3.Cells(2 + m, 23).Value  
Sheet3.Cells(3 + m, 40).Value = Sheet3.Cells(3 + m, 23).Value  
Sheet3.Cells(3 + m, 41).Value = Sheet3.Cells(4 + m, 23).Value  
Sheet3.Cells(3 + m, 42).Value = Sheet3.Cells(5 + m, 23).Value
```

'固有ベクトル 3

```
Sheet3.Cells(5 + m, 39).Value = Sheet3.Cells(2 + m, 24).Value  
Sheet3.Cells(5 + m, 40).Value = Sheet3.Cells(3 + m, 24).Value  
Sheet3.Cells(5 + m, 41).Value = Sheet3.Cells(4 + m, 24).Value  
Sheet3.Cells(5 + m, 42).Value = Sheet3.Cells(5 + m, 24).Value
```

'固有ベクトル 4

```
Sheet3.Cells(4 + m, 39).Value = Sheet3.Cells(2 + m, 25).Value  
Sheet3.Cells(4 + m, 40).Value = Sheet3.Cells(3 + m, 25).Value  
Sheet3.Cells(4 + m, 41).Value = Sheet3.Cells(4 + m, 25).Value  
Sheet3.Cells(4 + m, 42).Value = Sheet3.Cells(5 + m, 25).Value
```

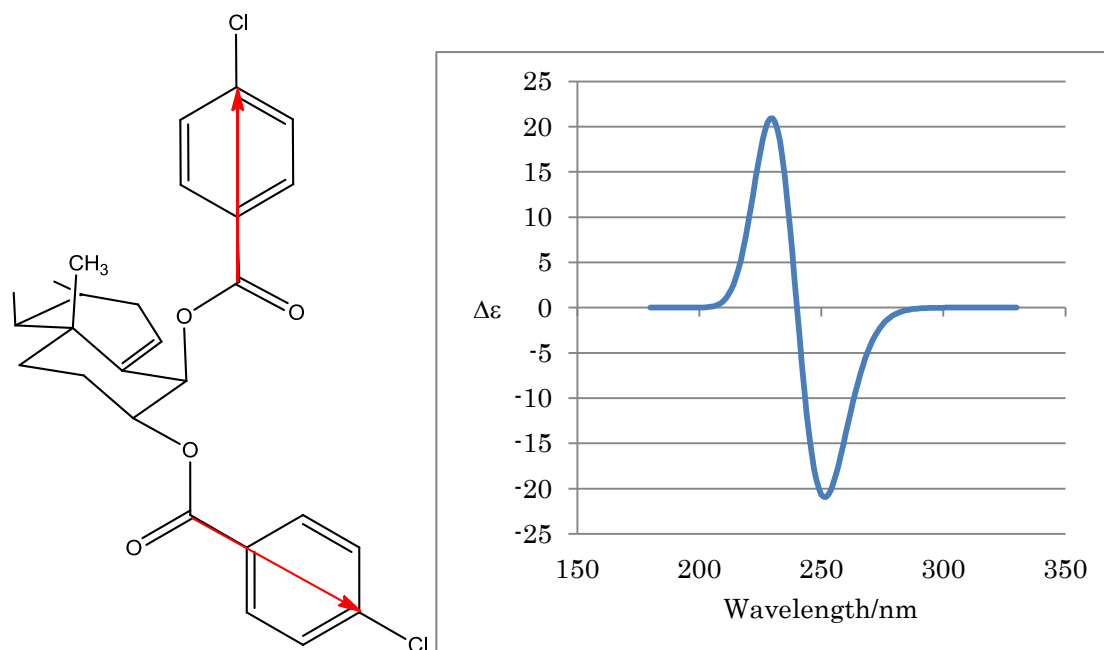
m = m + 5

Next x

End Sub

## プログラムの妥当性

### ベンゾエートプローブ系の励起子 CD



#### 揃えた条件

二つの色素ベンゾエートの中心間距離  $R_{ij}$  8.63 Å

双極子の遷移長さ 0.992 Å (4.763 D)

ベンゾエートの励起波数  $41666.6 \text{ cm}^{-1}$

吸収のバンド幅  $2665 \text{ cm}^{-1}$

二面角 60 度

---

既報の  $V_{ij}$   $239 \text{ cm}^{-1}$

既報の旋光強度  $-3.376 \times 10^{-38} \text{ cgs unit}$

既報の  $\Delta\epsilon$  -19.0 (calc), -18.9 (obs)

自作プログラム算出の  $V_{ij}$   $239 \text{ cm}^{-1}$

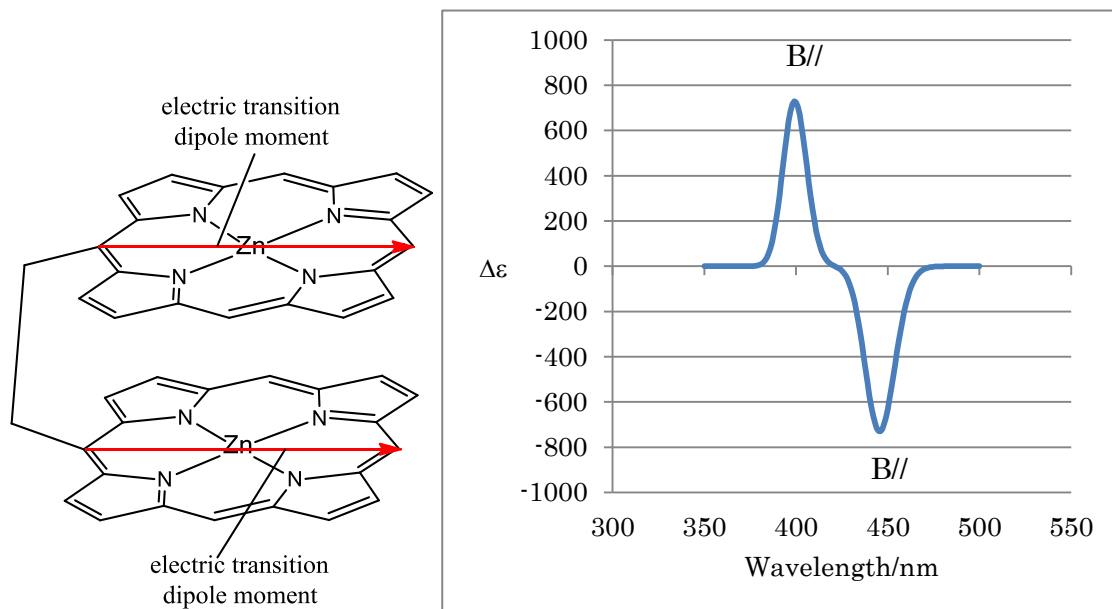
自作プログラム算出の旋光強度  $-3.563 \times 10^{-38} \text{ cgs unit}$

自作プログラム算出の  $\Delta\epsilon$  -20.9

**参考文献** 原田宣之、中西香爾、円二色性スペクトル—有機立体化学への応用—東京化学同人、1982年、p217



## ポルフィリンプローブ系の励起子 CD



揃えた条件

二つの色素ポルフィリンの中心間距離  $R_{ij}$  6.23 Å

双極子の遷移長さ 1.54 Å (7.428 D)

ポルフィリンの励起波数  $23743 \text{ cm}^{-1}$

吸収のバンド幅  $57.6 \text{ cm}^{-1}$

二面角 54.1 度

---

既報の  $V_{ij}$   $1300 \text{ cm}^{-1}$

既報の旋光強度 *no information*

既報の  $\Delta\epsilon$  -750 程度 (calc)

自作プログラム算出の  $V_{ij}$   $1302 \text{ cm}^{-1}$

自作プログラム算出の旋光強度  $-7.206 \times 10^{-38} \text{ cgs unit}$

自作プログラム算出の  $\Delta\epsilon$  -729

参考文献 V. V. Borovkov, I. Fujii, A. Muranaka, G. A. Hembury, T. Tanaka, A. Ceulemans, N. Kobayashi, Y. Inoue, Rationalization of supramolecular chirality in a bisporphyrin system. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5481-5485.