

## 論文の内容の要旨

論文題目 芳香族化合物キラル会合体の光物性

氏 名 服部 伸吾

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。ほぼ全ての生物は、**L-アミノ酸**、**D-糖**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、これらの作用機構解明には、キラル化合物の絶対構造解析が重要である。

本論文では、新規不斉合成法の開拓、新規絶対構造解析法の確立、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的とし、これらにおいて重要な光物性（励起子円偏光二色性(**CD**)、磁気キラル二色性(**MChD**))を示す芳香族化合物キラル会合体に着目し、構造制御法、構造解析法、光物性測定法の観点から検討を行った。

第1章では、キラル科学の重要性、芳香族化合物キラル会合体、本研究の意義について述べた。

第2章では、芳香族化合物キラル会合体の光物性の解釈、解析に必要とされる基礎理論についてまとめた。

第3章では、濃縮速度に基づいたポリチオフェンキラル会合制御についてまとめた。溶液を濃縮する際に利用されるロータリーエバポレーターは、圧力、温度を容易に制御できることから、会合体合成の最適な装置といえる。近年、ロータリーエバポレーターの回転方向に依存して、エナンチオ選択的に会合体を合成できることが幾つか報告されており、不斉触媒を用いない不斉合成法、生命のホモキラリティーの観点から注目されている。本研究では、キラルポリチオフェンについて同様の効果を検討していたところ、溶液の濃縮速度の違いによる超分子キラリティー反転を偶発的に発見したため、この濃縮速度依存性について詳細に検討した。

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、会合体Bが会合体A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、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、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についてまとめた。ポルフィリンは、可視光領域に強い吸収があるため、励起子キラリティー法用プローブとして広く利用されてきたが、それらのほとんどは、対象となるキラル化合物とポルフィリンを共有結合させる合成過程を要した。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。本研究では、プローブ導入における合成を必要としない励起子キラリティー法の開発を目的とし、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。

第5章では、パルス電磁石を用いた磁気キラル二色性測定法についてまとめた。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現象であり、鏡像異性体間で効果が反転するため、光不斉反応を起こすことができる。そのため、生命のホモキラリティー起源の候補として注目されている。しかし、MChDは非常に弱い効果であり、金属化合物、有機化合物で数例報告されるのみであった。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観測が重要であり、より微弱なMChD信号を観測可能な測定法の開発が望まれる。MChD信号は磁場強度に比例すると考えられているため、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測定法の開発を検討した。

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開発した。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正の信号が観測され、既報の静磁場下における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。

第6章では、芳香族ペプチドの磁気光学効果についてまとめた。MChDは、CDと磁気円偏光二色性(MCD)のクロス効果によって生じる。近年、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ている。しかし、生命のホモキラリティーと関連するアミノ酸、ペプチドにおいては、その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、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。

第7章では、本論文の結論が述べられている。本論文では、芳香族化合物キラル会合体について、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。構造制御法としては、ポリチオフェンのキラル会合挙動が溶液の濃縮速度に依存することを初めて見出し、その会合機構を明らかにした。本成果は、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、結合を選択的に形成させる化学の展開が期待できる。構造解析法としては、Trpzip-MTPPS<sub>4</sub>のCDを詳細に解析し、超分子励起子キラリティー法を提案した。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。光物性測定法としては、パルス電磁石を用いたMChD測定法を開発し、パルス磁場下でのMChD観測に初めて成功した。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。これより、本研究で得られた知見は、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すると考えられる。