

フーリエ変換マイクロ波分光法によるキラル分子の研究：

プロピレンオキシド

(総研大^{*}、神奈川工大^{**}) 廣田榮治^{*}、川嶋良章^{**}

【はじめに】 分子キラリティの本質を、高分解能分光法により解明することを最終目標とする。従来、この課題に関連して他のグループで行われた研究は二つに大別できる。第1はパリティバイオレーション(PV)の直接的な検出である。物理学の基礎理論によれば、エナンチオマー：*R*体、*S*体の物理定数は必ずしも一致しない、すなわちパリティは保存されない。この影響を検出するために、 $\text{CHX}_1\text{X}_2\text{X}_3$ ($\text{X}_1, \text{X}_2, \text{X}_3$ は異なるハロゲン原子を示す)のような分子の振動回転スペクトルが、高分解能(10^{-13})で観測されたが¹⁾、*R*体、*S*体のスペクトルに差異は認められなかった。差の検出には、なお 10^3 程度の分解能改善が必要とされている。もう一つの研究は、錯体形成に伴うエナンチオマー間のスペクトル差異を観測し、同定等に供するものである。1990年代より研究が開始され²⁾、例えば*RR*、*SS*と*RS*錯体の電子スペクトルが異なっていることが、すでに多くの系について報告されている。最近ではマイクロ波分光法による研究も行われている³⁾。

エナンチオマーが分離され、安定に取り出されているキラル分子では、*R*体、*S*体間の移り変わり(これをラセミ化遷移と呼ぶ)はきわめて遅く、この遷移によるエネルギー準位の分裂(ラセミ化分裂)を高分解能分光法で観測することは難しい。今回取り上げたプロピレンオキシドもそのようなキラル分子の一つで、*R*体、*S*体双方の試料が市販されている。しかし、上記メタン誘導体とは異なって、低波数の分子内運動(メチル基内部回転)自由度をもっており、最近行われた*ab initio*計算によれば、このような分子内運動は旋光度を大きく左右する⁴⁾。PVの影響を検出するのに適当な対象の一つと考え、フーリエ変換マイクロ波分光法(FTMW)によって詳細に研究した。Herschbach, Swalen⁵⁾は、メチル基内部回転のマイクロ波分光法による研究において、もっとも基本的な題材の一つとしてこの分子を取り上げている。

【実験】神奈川工大に設置されたフーリエ変換マイクロ波分光器⁶⁾を用い、4~34 GHzの領域を掃引した。プロピレンオキシドの試料は、ラセミ体、*R*体、*S*体すべて東京化成工業から購入したもので、そのまま用いた。アルゴンガスで1%に希釈し、背圧1~2.5気圧で吸収セル内に導入した。観測された吸収線は振動基底状態のもので、大部分の遷移は、メチル基内部回転A、E状態にそれぞれ帰属される2本の線から成り立ち、分裂幅は0.1~数MHzであった。各内部回転成分は、さらに間隔が0.01~0.02 MHzの2~数本の超微細構成成分に分かれ、分裂幅は、ほとんどすべての遷移でA状態の方が大きかった。

【スペクトル解析】内部回転・回転相互作用項のうちもっとも大きい*z*軸に関する項

だけを残すため RAM(Rho Axis Method)変換を行った。すなわち、まず c 軸周りに θ_1 回転 ($C_1 = \cos\theta_1, S_1 = \sin\theta_1$) して b 軸に関する項を消去し、次いで新しくえられた座標軸 $z', x', y' = c$ の x 軸まわりに θ_2 回転 ($C_2 = \cos\theta_2, S_2 = \sin\theta_2$) して c 軸項を除去した。RAM 変換は内部回転の取り扱いを簡単にするが、遠心力歪項が複雑になる。プロピレンオキシドでは S_1, S_2 が小さいので、その 2 乗以上を含む遠心力項を省略した。Herschbach, Swalen⁵⁾が観測、帰属した線を出発点として、順次 FTMW によるデータに置き換えた。原則としてもっとも強い超微細構造成分を解析に用いた。えられた分子定数を表 1 に示す。

表 1 . プロピレンオキシドの分子定数(MHz)

	Present ^{a)}	Herschbach, Swalen
A	18023.9451 (13)	18023.72(10)
B	6682.21328(52)	6682.12(10)
C	5951.23325(47)	5951.48(10)
Δ_J	0.0029857(35)	
Δ_{JK}	0.005130(38)	
Δ_K	0.017510(57)	
δ_J	0.0001440(31)	
δ_K	[0.009106](fixed)	
$V_3^b)$	888.99(18)	895(25)

^{a)}Values in parentheses denote standard deviations and apply to the last digits of the constants, ^{b)}in cm^{-1} .

$$-1/3 I_+^2 J^2 - 1/3 I_-^2 J^2\}, D_0 = 2J/r_0^3(2J+3), D_1 = 18 \sum_g \langle J_g^2 \rangle [(\mathbf{T}\sigma_1)_g]^2 / r_0^5 (J+1)(2J+3)$$

で与えられる。ここに g はプロトン核 g 因子、 μ_N は核磁子、 r_0 はメチル基 C-H 結合を 3 個のメチルプロトンが作る平面へ投影した距離をそれぞれ表す。なお D_1 中の \mathbf{T} は、メチル対称軸とプロトン面内直交 2 軸からなる座標系を主慣性座標系に変換する演算子、添字 g は主慣性座標である。メチル基内部回転 A 状態では $I_0 = 3/2$ 、E 状態では $I_0 = 1/2$ であるので、超微細構造分裂の大きさを定性的に説明できる。

【考察】Herschbach, Swalen⁵⁾の観測、帰属を確認し、測定結果を 2 桁以上改善した。しかし、本研究の目的である PV の効果は、いまだ明確には観測されていない。今後 R 体、S 体のスペクトルを詳細精密に比較する予定である。この過程では超微細構造の高分解能観測解析が必要で、併せて観測を進める。

【文献】¹⁾Ch. Daussy *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **23**, 1554 (1999), ²⁾A. R. Al-Rabaa *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **237**, 480 (1995), ³⁾A. K. King & B. J. Howard, *Chem. Phys. Lett.* **348**, 343 (2001); J. Paul I. Hearn *et al.*, *J. Chem. Phys.* **123**, 134324 (2005), ⁴⁾J. Kongsted *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 976 (2006), ⁵⁾J. D. Swalen & D. R. Herschbach, *J. Chem. Phys.* **27**, 100 (1957); D. R. Herschbach & J. D. Swalen, *J. Chem. Phys.* **29**, 761 (1958), ⁶⁾Y. Kawashima *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **315**, 201 (1999), ⁷⁾M. Rey *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **430**, 121 (2006).

【超微細構造】最近 Rey ら⁷⁾はグリコールアルデヒドの超微細構造が、スピン・回転ではなく、スピン・スピン相互作用によって説明されることを指摘した。プロピレンオキシドではメチル基のプロトン間の相互作用がもっとも重要と思われる。

相互作用ハミルトニアンは $H_{s-s}(\text{CH}_3) = [g^2 \mu_N^2 / J(2J-1)] \{D_0[(\mathbf{I}_0 \cdot \mathbf{J})(\mathbf{I}_0 \cdot \mathbf{J})^{-1/2}(\mathbf{I}_+ \cdot \mathbf{J})(\mathbf{I}_- \cdot \mathbf{J})^{-1/2}(\mathbf{I}_- \cdot \mathbf{J})(\mathbf{I}_+ \cdot \mathbf{J})^{-1/3} \mathbf{I}_0^2 \mathbf{J}^2 - (1/6)(\mathbf{I}_+ \cdot \mathbf{I}_-) \mathbf{J}^2 - (1/6)(\mathbf{I}_- \cdot \mathbf{I}_+) \mathbf{J}^2] + D_1[(\mathbf{I}_+ \cdot \mathbf{J})(\mathbf{I}_+ \cdot \mathbf{J}) + (\mathbf{I}_- \cdot \mathbf{J})(\mathbf{I}_- \cdot \mathbf{J})$