

1A11

高分解能分光法によるエナンチオマー定量

(総研大) 廣田榮治

Enantiomer quantification by high-resolution spectroscopic methods
(The Graduate University for Advanced Studies) Eizi Hirota

[序] 先に¹⁾、 C_1 キラル分子の回転3準位系に対して三重共鳴を行えば、観測される信号の位相からエナンチオマー定量 (discrimination or differentiation) が可能であることを指摘した²⁾。このアイデアに触発され Patterson et al.³⁾ は 1,2-propanediol を取り上げ、マイクロ波分光法を用いて、右手分子、左手分子に対し逆位相の回転スペクトルを観測し、エナンチオマー分布が定量的に決定できることを示した。このことから、従来旋光計による測定に頼ってきたエナンチオマー定量が、マイクロ波分光法などの高分解能分光法により可能であることが明らかになった。分子キラリティ研究に新しい局面の展開が期待できる。今回は、この方法の改善と新研究課題開拓に向け検討した結果を報告する。

[検討した課題]

(1) 測定法

Patterson et al.³⁾ の方法は、シュタルク効果を巧みに用いたもので、キラリティについての情報を選択的に抽出する優れたものである。しかし low- J 遷移が必要で、対象となる分子が制限される恐れがある。Hirota^{1,2)} の当初の提案は free induction decay から直接エナンチオマー定量が可能であることを示唆したもので、これを元に、単純で制約が少なくより広い範囲の分子に適用できる方法が案出できよう。Patterson et al. は予め冷却したヘリウムガスにより試料分子を低温に保っているが、現在では分子線がより一般的な冷却方法であり、これに置き換えるのが得策であろう。また彼らはマイクロ波のスイッチングにシュタルク効果を用いたが、時間応答性に優れたマイクロ波素子を用いるのが有利である。その他検討を要する未知のことが多く、試行錯誤を重ねて意を尽くした設計は画期的な測定装置を創出するものと期待される。

(2) C_1 対称性以外のキラル分子

これまでは C_1 キラル分子の回転3準位系を議論してきた。多くのキラル分子はこのカテゴリーに属するが、これら以外に、対称性が C_2 (例えば 1,3-difluoropropadiene $\text{CHF}=\text{C}=\text{CHF}$)、 C_n ($n \geq 3$) (例えば Sumanene⁴⁾) のものがある。これら分子の永久双極子モーメントは、慣性主軸の中の C_2 あるいは C_n ($n \geq 3$) 軸にのみ沿っており、1個の電子振動 (振電) 状態の中では、従来対象としてきた回転3準位系は存在しない。しかし異なる振電状態の間の2個の振動あるいは振電遷移を考慮すれば、これまでの議論が拡張できる。

すなわち、図1に示したように、 C_2 キラル分子では、2回回転軸に直交した2軸方向の遷移モーメントと、 C_n ($n \geq 3$) キラル分子では対称軸に垂直な任意の2軸 (縮重振動座標) 方向の遷移モーメント (V_1 , V_2 と表記) と永久双極子モーメントによる遷移 (R と表記)

で結ばれた 3 準位の系が測定の対象になる。

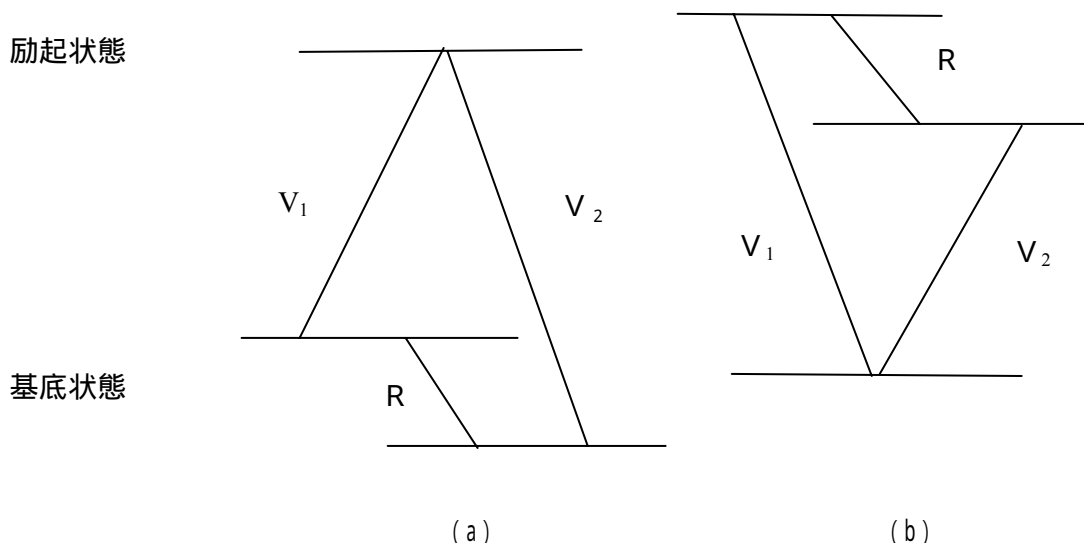


図 1. C_2 および C_n ($n \geq 3$) キラル分子での 3 準位系。(a) では基底状態、(b) では (振電) 励起状態の中で、永久双極子モーメントによる遷移 R で結ばれた 2 個の回転準位が示されており、それらと (a) では励起状態、(b) では基底状態の回転準位の間、振電遷移モーメント (V_1 と V_2) により遷移が起こることが示されている。

(3) ラセミ化の分子論的機構

分子キラリティでの大きな問題の一つはラセミ化である。化学では、キラリティに関係する化学結合の切断を伴う過程とされているが、実際には多種多様で、その分子論的基礎はほとんど明らかにされていない。われわれの取り扱いは Hund⁵⁾ のモデル、すなわちエナンチオマーの間にエネルギーが無限大に高いポテンシャル障壁があり、それを通り抜けるトンネル効果は無視できる、換言すればエナンチオマーは相手から完全に切り離されているという仮定に基づいている。そこでトンネル効果が測定できる有限の大きさである場合を検討した。大振幅運動の一例である。トンネル運動の経路が明らかではないので、分子は各エナンチオマーの“周辺”に留まっており、慣性主軸系もトンネル効果が無視できる極限と大きくは変わらない(回転しない)とする。“鏡面”が a,b あるいは b,c あるいは c,a 面に一致するとする。 a,b 面の場合は c 軸が逆対称になるので、文献 2) の F_{31} はエナンチオマーの間の、 F_{12}, F_{23} はエナンチオマーそれぞれのブロックの中の行列要素に寄与する。トンネル分裂を Δ とすれば、 F_{31} を $\pm [(F_{31})^2 + (\Delta/2)^2]^{1/2}$ で置き換えればよい。

¹⁾ 廣田榮治、第 3 回分子科学討論会、名古屋、2009.

²⁾ E. Hirota, *Proc. Jpn. Acad.* **88**, 120 (2012).

³⁾ D. Patterson, M. Schnell, and J. M. Doyle, *Nature* **497**, 475 (2013).

⁴⁾ S. Higashibayashi, R. Tsuruoka, Y. Soujanya, U. Purushotham, G. Narahari Sastry, S. Seki, T. Ishikawa, S. Toyota, and H. Sakurai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **85**, 450 (2012).

⁵⁾ F. Hund, *Z. Phys.* **43**, 805 (1927).