

バルク中および空気/溶液界面における ポルフィリンJ会合体のキラリティー

筑波大院・数理物質
○奥野将成, 石橋孝章

Chirality of porphyrin J aggregate in bulk and at the air/solution interface

○Masanari Okuno, Taka-aki Ishibashi

Graduate School of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba, Japan

【 Abstract 】 We study a chiral complex between an achiral porphyrin, tetrakis-(4-sulfonatophenyl)porphine (TPPS), and a chiral surfactant, (1*R*,2*S*)-(-)-*N*-dodecyl-*N*-methylephedrinium bromide ((-)-DMEB). With various concentrations of (-)-DMEB, chirality in bulk and at the air/solution interface was examined by circular dichroism (CD) and heterodyne-detected (HD-) chiral vibrational sum frequency generation (VSFG) spectroscopy, respectively. The spectroscopic results show the formation of chiral J aggregates of TPPS with the Δ -form both in bulk solution and at the air/solution interface with certain concentrations of (-)-DMEB. While a small chiral signature was detected from the solution with 20 μ M (-)-DMEB in a CD spectrum, a large HD-chiral VSFG signal was observed from the air/solution interface with the same concentration. The results suggest that the interfacial concentration of chiral J aggregates was much larger than in bulk, indicating that the chiral complex between TPPS and (-)-DMEB is highly surface active, first revealed by HD-chiral VSFG spectroscopy.

【序】水溶液中において、水溶性ポルフィリンと界面活性剤は、界面活性剤の濃度などの条件によりJ会合体およびH会合体を形成することが知られている[1]。また、水溶液中においてアキラルなポルフィリンとキラルな分子を混合することにより、キラリティーを持った会合体を形成することが報告されている[2]。これは、会合体形成においてポルフィリンがねじれを持って重なり合うことで、らせん構造を持った会合体がキラリティーを発現する機構が提案されている (Fig. 1)。バルク水溶液中のポルフィリンの会合体のキラリティーは、円二色性 (CD) によりこれまでよく研究されている。一方、空気/水溶液界面における会合体形成およびそのキラリティーについての研究は、検出手法がないことからほとんど研究されていない。空気/水溶液界面は、水溶液中と比較して疎水的な環境であることから、会合体の構造や濃度がバルク水溶液と異なると考えられる。本研究では、近年われわれが開発したヘテロダイン検出 (HD-) キラル振動和周波発生 (VSFG) 分光法[3]を用い、界面におけるJ会合体のキラリティーについて知見を得ることを目的とした。

【実験】ポルフィリンとして代表的な水溶性ポルフィリンである tetrakis-(4-sulfonatophenyl)porphine (TPPS) を、キラルな界面活性剤として (1*R*,2*S*)-(-)-*N*-dodecyl-*N*-methylephedrinium bromide ((-)-DMEB) を用いた (Fig. 2)。

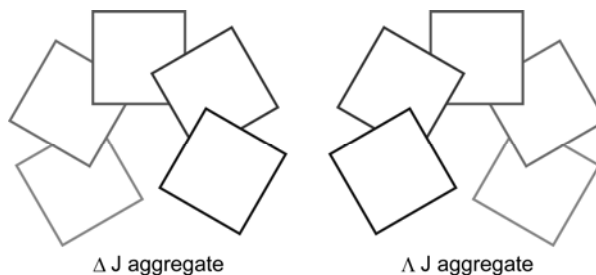


Fig. 1 Δ - and Λ -enantiomers of porphyrin J aggregates

水溶液の pH は塩酸を用いて 3.5 に調整し、TPPS の濃度を 10 μM とした。(-)-DMEB の濃度を 200 nM から 2 mM に変化させ、界面活性剤濃度依存性を検討した。このように作製した試料を CD および HD-VSFG 分光装置にて測定を行った。HD-VSFG 分光測定において、SFG 過程の可視光を 530 nm、赤外光を 1400~1600 cm^{-1} に設定し、SFG 光の波長を 490 nm に存在するポルフィリン J 会合体の電子吸収帯に合致させ、振動電子二重共鳴効果を用いることによる高感度検出を行った。また、キラル成分の測定には PSP (左から順に SFG 光、可視光、赤外光の偏光) 偏光配置を、アキラル成分の測定には SSP 偏光配置を用いた。また、キラルおよびアキラルな HD-VSFG 信号は、バルク相ではなく界面相から発生していると仮定し、スペクトルの解析を行った。

【結果・考察】 Fig. 3 にさまざまな(-)-DMEB 濃度で測定した CD スペクトルを示す。20 μM において、TPPS ジアニオンが形成する J 会合体に由来する 490 nm および 720 nm 付近の CD 信号が非常に強く観測された。また、スペクトル形状から J 会合体が Δ -エナンチオマーであることがわかった。また、2 μM の試料からも 490 nm 付近に弱い CD 信号が得られた。これは、バルク水溶液中における低濃度の J 会合体形成を示唆している。

Fig. 4 にさまざまな(-)-DMEB 濃度の水溶液の空気界面から得られた HD-キラル VSFG スペクトルの虚部を示す。(-)-DMEB が低濃度および高濃度の水溶液からはキラル VSFG 信号を得ることはできなかった。それに対して、バルク水溶液中で J 会合体に由来する CD 信号を与えた 2 μM および 20 μM の水溶液の空気界面からは明瞭な信号が得られた。このキラル VSFG 信号は、空気/水溶液界面に存在するキラルな J 会合体に由来すると考えられる。さらに CD 信号が微弱であった 2 μM からも、大きな CD 信号を与えた 20 μM と同程度の大きさのキラル VSFG 信号が得られた。溶液の CD と VSFG の信号の濃度依存性の違いは、VSFG で観測したものが、溶液中の分散した会合体ではなく、空気/水溶液界面に高濃度に存在する会合体であることを示唆している。これは、TPPS と (-)-DMEB が形成する J 会合体が大きな疎水性を持ち、空気/水溶液界面に局在化した結果と考えられる。

【参考文献】

- [1] N. C. Maiti *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 1528 (1998).
- [2] O. Ohno, Y. Kaizu, and H. Kobayashi, *J. Chem. Phys.*, **99**, 4128 (1993).
- [3] M. Okuno and T. Ishibashi, *J. Phys. Chem. Lett.*, **5**, 2875-2878 (2014).

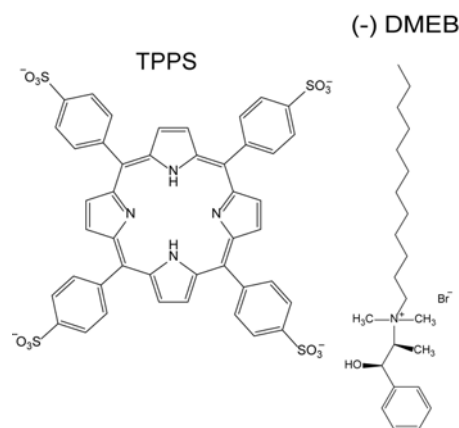


Fig. 2 Molecular structures of TPPS and (-)-DMEB

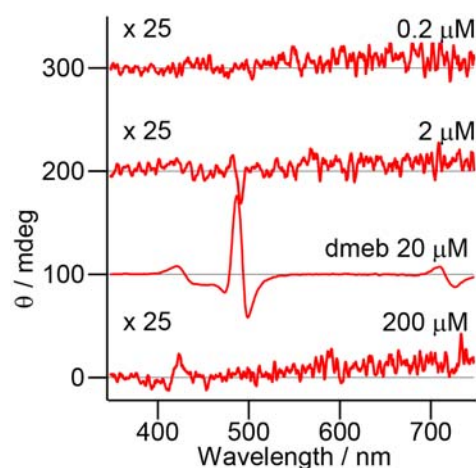


Fig. 3 CD spectra from TPPS and (-)-DMEB solutions with various (-)-DMEB concentrations

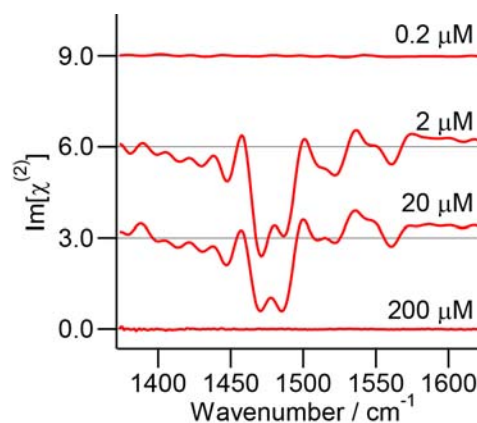


Fig. 4 HD-chiral VSFG spectra of the air/TPPS and (-)-DMEB solutions with various (-)-DMEB concentrations