

錠剤試料の振動円二色性分光と真空低温測定への適用

青学大院理工

○中島 敦也, 岡島 元, 坂本 章

Vibrational circular dichroism spectroscopy of pellet samples and its application to vacuum and cryogenic condition

○Atsuya Nakajima, Hajime Okajima, and Akira Sakamoto

Graduate School of Science and Engineering, Aoyama Gakuin University, Japan

【Abstract】 Vibrational circular dichroism (VCD) spectroscopy enables us to elucidate absolute configurations of chiral molecules. Accurate VCD measurements for solid samples are more difficult than those for liquid samples^[1], because scatterings at solid surfaces disturb circular polarization of the probe light. In contrast to this situation, if easy and accurate solid VCD measurements are possible, the application of VCD spectroscopy will be extended to various chemical species, such as metastable states existing under vacuum and cryogenic conditions. In the present study, pellet sample preparation methods were applied to VCD measurements. First, we confirmed the accuracy of this method by comparing VCD/IR spectra of 1,1'-binaptyl-2,2'-diylhydrogenphosphate (BINDHP) in KBr pellets with those in DMSO-*d*₆ solutions and quantum chemical calculations. Then, we confirmed the availability of the pellet method for various chiral molecules such as diphenylalanine (Phe-Phe), 1,1'-binaphthyl-2,2'-diol (BINOL), methoxy-phenyl-aza-[7]helicene. Finally, we confirmed that the pellet method is applicable to VCD measurements under vacuum and cryogenic condition, which are not possible for liquid samples.

【序】 振動円二色性 (VCD) 分光はキラル分子の絶対配置を識別するうえで有用である。溶液試料に比べて固体試料では、表面の散乱によって観測光の円偏光が乱されるため正確な VCD 測定は一般に難しい^[1]。しかしながら、固体試料で VCD 測定を行うことができれば、真空中での測定が可能になり、低温下でキラル分子の準安定状態を分析するなど、測定できる化学種の幅が広がる。本研究では、固体試料の VCD 測定を行うための手法として KBr 錠剤法に着目し、その正確性と汎用性を検討し、真空低温測定に応用した。

【実験】 KBr 錠剤試料を用いた VCD 測定の正確性を検証するために、1,1'-binaptyl-2,2'-diylhydrogenphosphate (BINDHP) を測定した。この分子は不斉軸をもち、2つのナフチル部位の立体配置によって光学異性を生じる。その KBr 錠剤 (直径: 13 mm) の IR・VCD 測定を行い、DMSO-*d*₆ 溶液 (濃度: 0.64 mol/dm³) での測定や量子化学計算 (Gaussian09W, B3LYP/6-311+G**レベル) の結果と比較した。

KBr 錠剤試料を用いた VCD 測定の汎用性を確認するために、様々な固体試料に対して測定を行った。使用した試料は、不斉炭素をもつ diphenylalanine (Phe-Phe)、不斉軸をもつ 1,1'-binaphthyl-2,2'-diol (BINOL)、螺旋不斉をもつ methoxy-phenyl-aza-[7]helicene^[2] (ヘリセン誘導体、東京農工大学中野幸司准教授より提供) であり、それぞれの分子について 2つの光学異性体を測定した。

真空低温環境下での応用性を確認するために、(S)-BINOL の測定を行った。KBr 錠剤試料を、10⁻⁵ Torr 以下まで減圧した真空クライオスタット (Oxford Instrument: Optistat-DNV) に入れて、室温 (298 K) と低温 (77 K) での測定を行った。

IR・VCD 測定に使用した装置は Chiral *ir* (Biotools 社) であり、外付けの光学系でク

ライオスタットを用いた測定が行えるように改良した。測定時間は KBr 錠剤試料は 80 分、溶液試料は 320 分とした。

【結果・考察】 Fig. 1 に BINDHP の KBr 錠剤(赤), DMSO- d_6 溶液(青), 量子化学計算(黒)の IR・VCD スペクトルを示す。錠剤での *S* 体(実線)と *R* 体(破線)のスペクトルを比較すると, 両者の IR 信号は一致し, VCD 信号は正負逆で, 光学異性体を識別できることが確認できる。錠剤(赤)と溶液中(青)の IR・VCD スペクトルを比較すると, 1400~1600 cm^{-1} の波数領域で両者は良い一致を示した。さらに, 同じ波数領域で計算(黒)も実測と良く一致する。これらの結果から, KBr 錠剤を用いて得られる VCD スペクトルの正確性を確認することができた。

Fig. 2 に様々な試料の IR・VCD スペクトルを示す((a): Phe-Phe, (b): BINOL, (c): ヘリセン誘導体)。すべての試料で光学異性体の IR 信号は一致し, VCD 信号の多くは正負逆になり, 光学異性体を識別できた。Phe-Phe の IR・VCD スペクトルの一致が悪いのは, KBr 錠剤試料に水が混ざってしまったためと考えられる。これにより, KBr 錠剤試料を用いた VCD 測定の汎用性が確かめられた。

KBr 錠剤試料は溶液試料に比べ, 溶解度の小さい分子でも高濃度の試料調製が可能であり, 少ない量かつ短い積算時間で高精度な VCD 測定を行うことができる。さらに, 溶媒が揮発してしまう真空環境でも使用できることから, 真空クライオスタットを用いた低温測定が可能になると考えられる。

Fig. 3 に真空クライオスタットを用いた室温(赤)と低温(青)の(*S*)-BINOL の KBr 錠剤の IR・VCD スペクトルを示す。室温での IR・VCD スペクトル(Fig. 3 赤)は, クライオスタットを用いていない測定結果(Fig. 2 (b))とほぼ一致していることから, クライオスタットの窓板(CaF_2 板)等によるアーティファクトが生じないことを確認することができた。さらに, 室温と低温の IR・VCD スペクトルを比較すると, 温度の変化によってベースライン形状がほとんど変化しないことから, 低温試料でもアーティファクトが生じることなく IR・VCD 測定ができることを確認した。また, 1618, 1467, 1218, 1149 cm^{-1} の IR・VCD バンドに注目すると, 低温環境下にすることで, 高波数側にシフトしていることが確認でき, これは振動バンドの非調和性で説明できる。これらのことから, 低温環境下でのスペクトルを取得できることを確認した。真空環境下での VCD 測定は, 溶液試料に対しては行うことができないが, KBr 錠剤試料であれば可能であり, 今後, 低温での準安定状態の測定などに応用できると考えている。

以上の実験結果より, KBr 錠剤試料を用いた VCD 測定の正確性および汎用性を確認し, 低温実験に応用できることを検証することができた。

【参考文献】

- [1] L. A. Nafie, *Vibrational optical activity: principles and applications*, Wiley (2011).
 [2] K. Nakano, *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 7136 (2005).

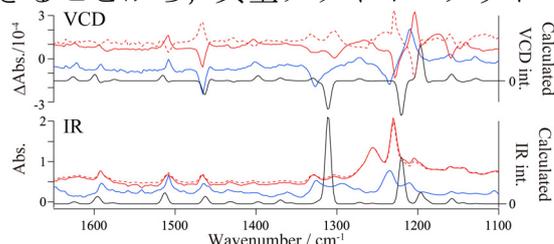


Fig. 1. IR (lower) and VCD (upper) spectra of (*S*)-BINDHP: — KBr pellet, — DMSO- d_6 solution, — calculation (scale factor: 0.98). IR・VCD spectra of (*R*)-BINDHP in a pellet are shown as red broken lines.

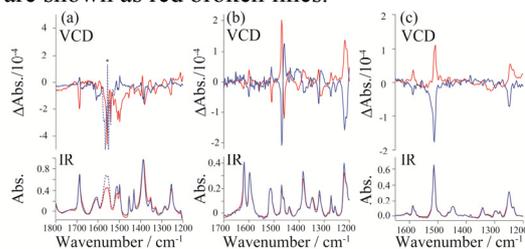


Fig. 2. IR (lower) and VCD (upper) spectra of various chiral molecules. (a): Phe-Phe, *DD*(—) and *LL*(—) forms, (b): BINOL, *R*(—) and *S*(—) forms, (c): helicene derivatives^[2], *M*(—) and *P*(—) forms.

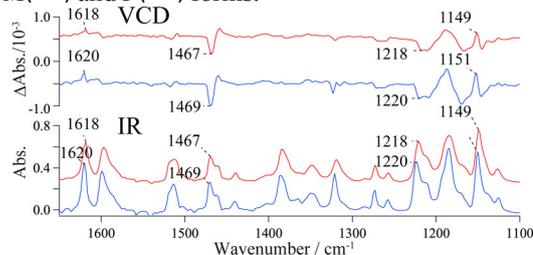


Fig. 3. IR (lower) and VCD (upper) spectra of (*S*)-BINOL in a vacuum cryostat at 298 K (—) and 77 K (—).