

**有機化合物の磁気キラル二色性を初めて観測！
—生命のホモキラリティー起源の候補の一つを
有機化合物で初めて実証—**

¹東京大学生産技術研究所 第4部 物質・環境系部門

²東京大学先端科学技術センター

¹石井 和之・¹北川 裕一・²瀬川 浩司

東京大学生産技術研究所

第4部 物質・環境系部門

石井 和之研究室

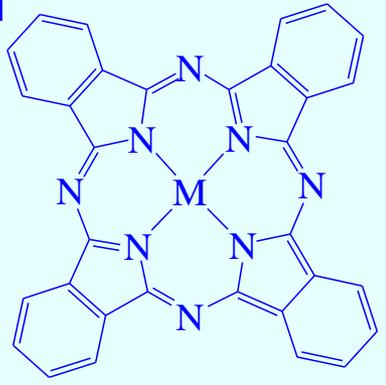
機能性色素を専門



光電荷発生材料



光記録媒体



フタロシアニン

青色・緑色の顔料・染料

東京大学

先端科学技術センター

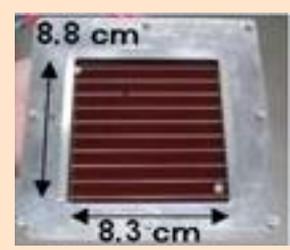
瀬川 浩司研究室

光エネルギー変換を専門

内部に蓄電できる新型太陽電池



界面電荷移動型新構造太陽電池



1、生命のホモキラリティー

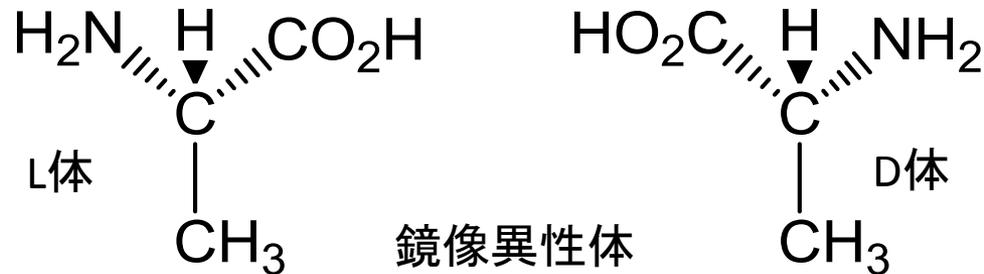
2、本研究のポイント① 磁気キラル二色性のもと
磁気円偏光二色性

3、本研究のポイント② 磁気キラル二色性のもと
円偏光二色性

4、結果

5、まとめ

生命のホモキラリティー



生命のホモキラリティーとは？

生物のタンパク質はL-アミノ酸、核酸はD-リボースから構成

原因の候補：

①惑星運動

②円偏光による光反応

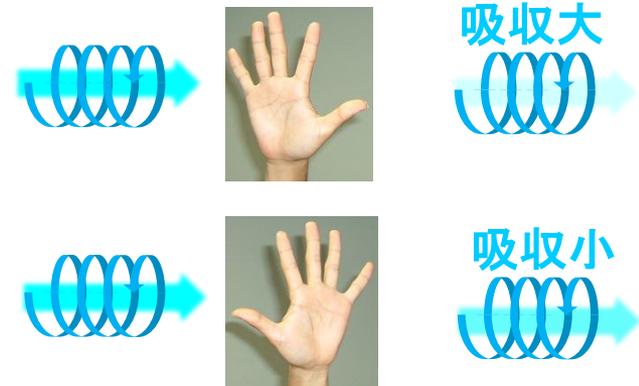
③磁気キラル二色性による光反応

生命のホモキラリティー

①惑星運動

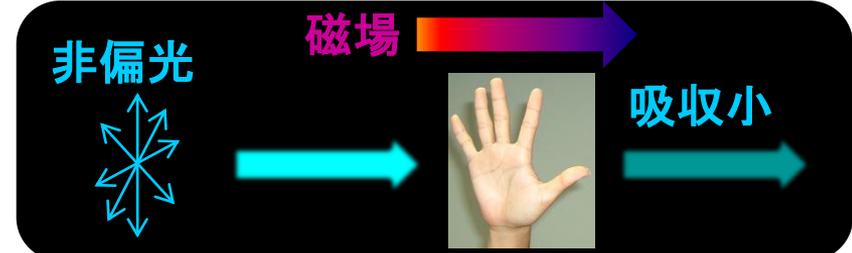
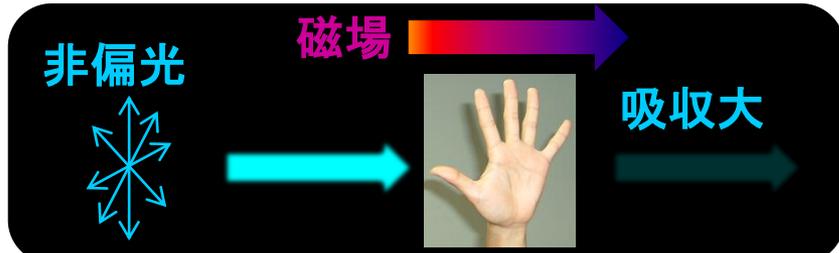


②円偏光による光反応 (必要なもの:円偏光)



③磁気キラル二色性による光反応 (必要なもの:光と磁場)

鏡像異性体間で効果は反転



1、生命のホモキラリティー

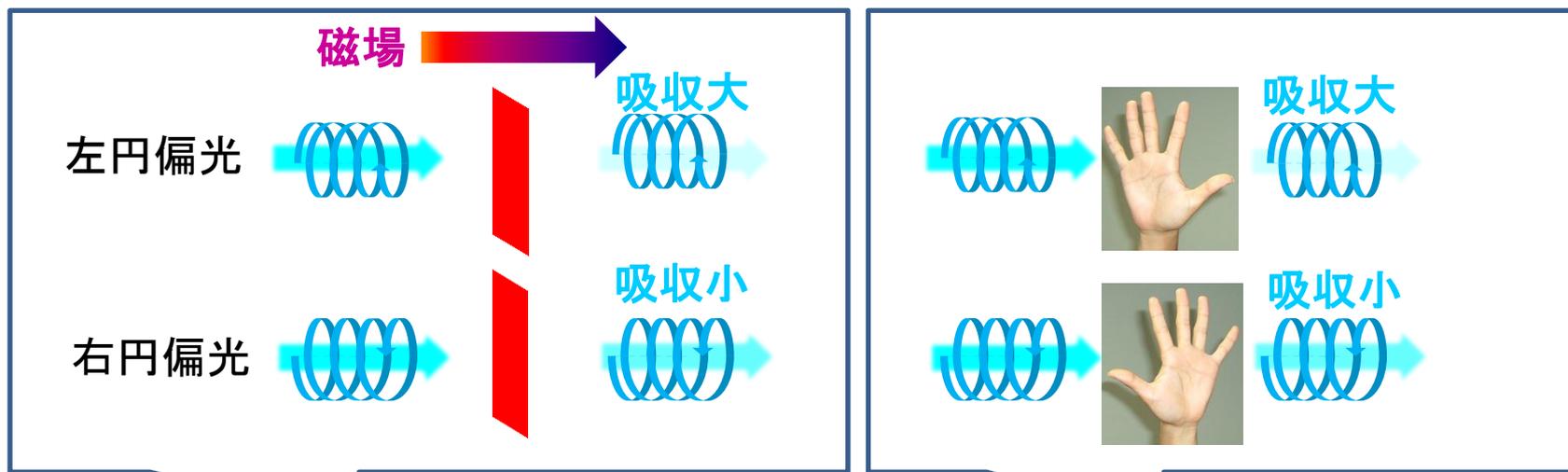
2、本研究のポイント① 磁気キラル二色性のもと
磁気円偏光二色性(MCD)

3、本研究のポイント② 磁気キラル二色性のもと
円偏光二色性(CD)

4、結果

5、まとめ

磁気キラル二色性(MChD): 背景



理論的予測

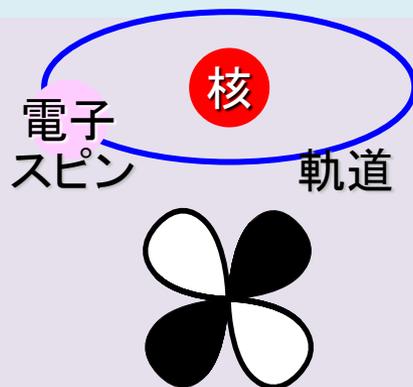
磁気円偏光二色性 × 円偏光二色性 → MChD

軌道角運動量

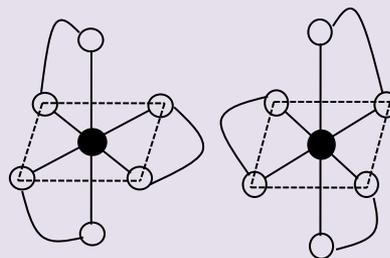
キラリティー

G. Wagnière, A. Meier,
Chem. Phys. Lett. **1982**, 93, 78.
L. D. Barron, J. Vrbancich,
Mol. Phys. **1984**, 51, 715.

既報
金属化合物



d or f 軌道

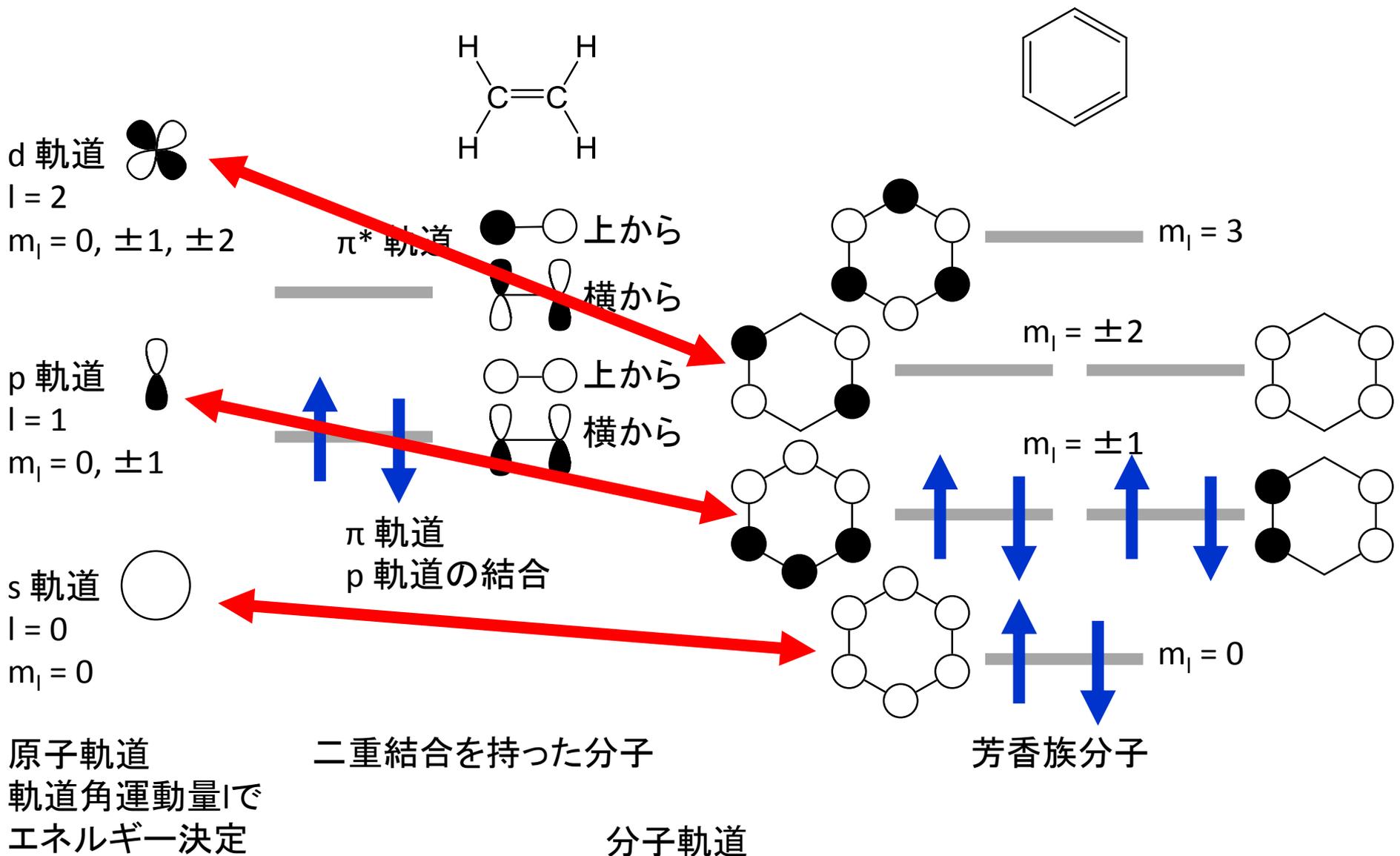


Δ , Λ or キラル配位子

G. L. J. A. Rikken, E. Raupach,
Nature **1997**, 390, 493.

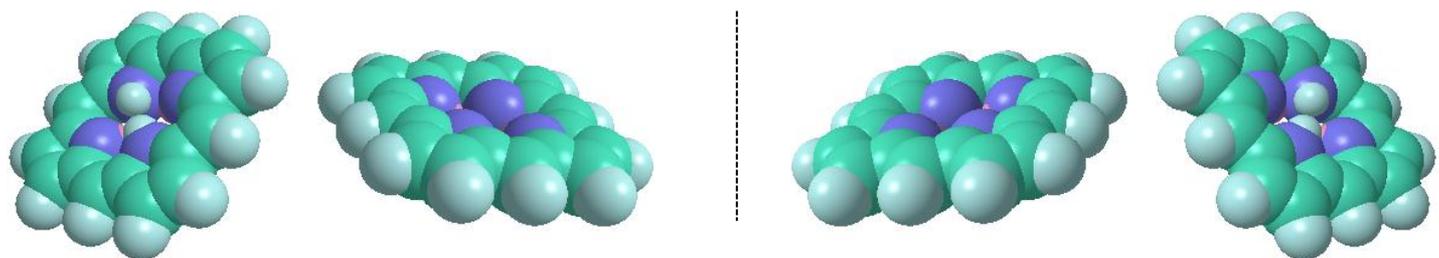
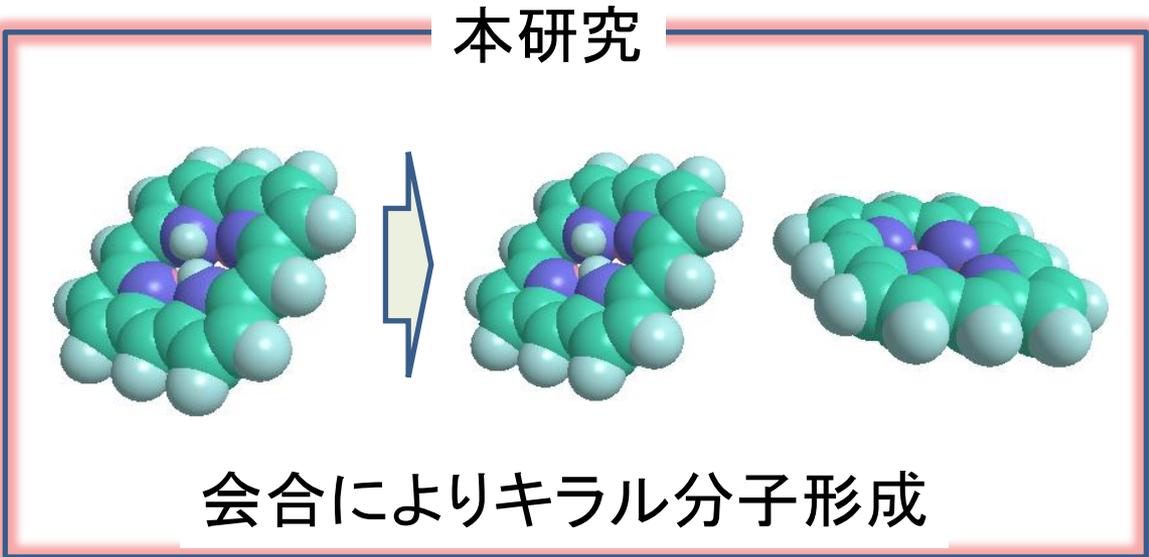
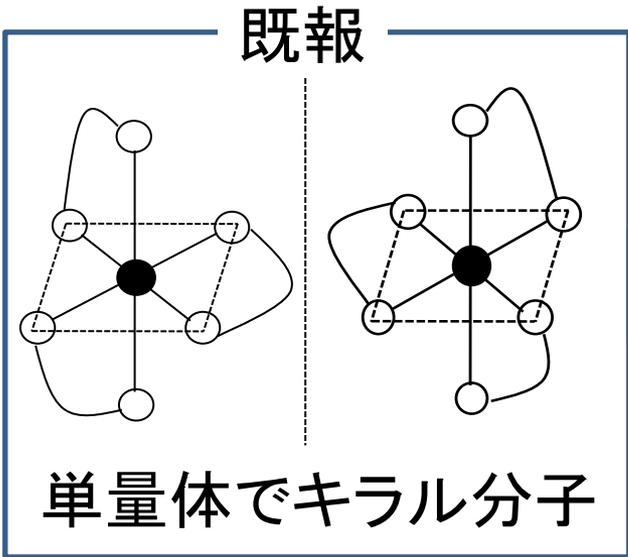
生体と関連する有機化合物は？

本研究のポイント① 芳香族π電子系の軌道角運動量の利用



- ・芳香族分子の分子軌道も軌道角運動量を持ち、磁気円偏光二色性を示す。
- ・分子が大きくなるほど、軌道角運動量も大きくなる。

本研究のポイント② 色素のねじれを利用



励起子キラリティー

- ・光の吸収度が強い色素分子が捻じれた構造をとることに由来
- ・非常に強い円偏光二色性効果を示す

1、生命のホモキラリティー

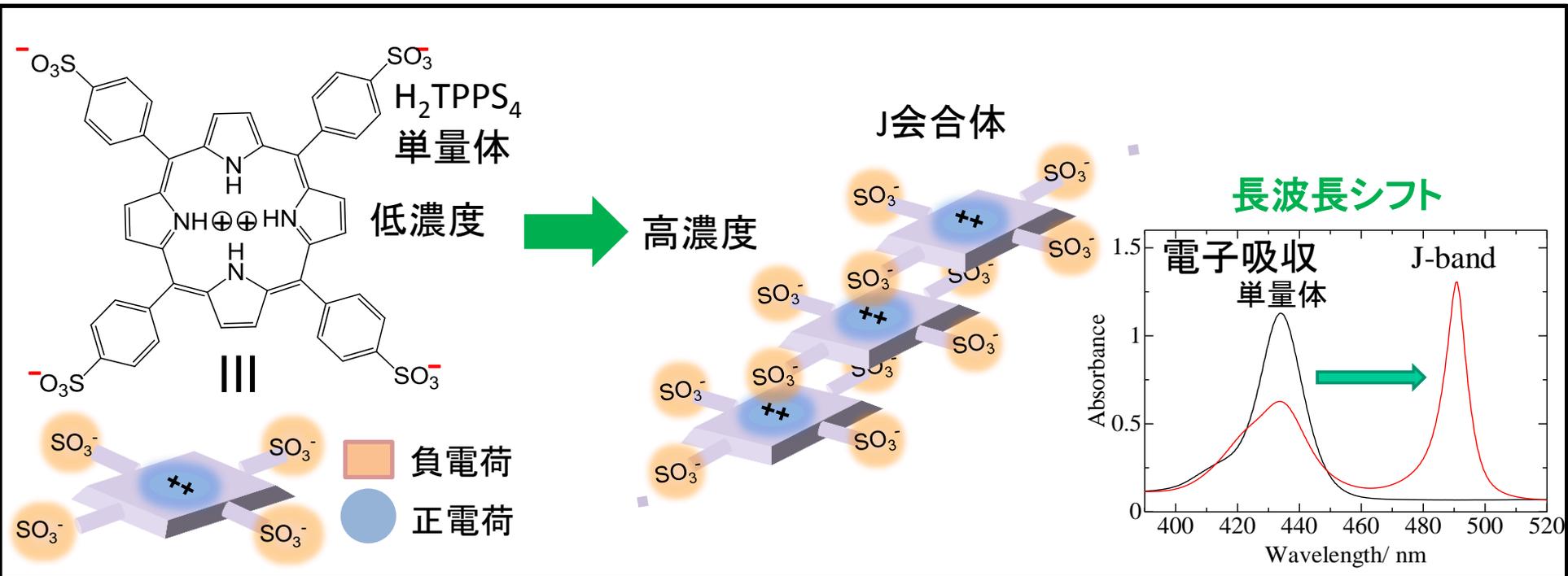
2、本研究のポイント① 磁気キラル二色性のもと
磁気円偏光二色性

3、本研究のポイント② 磁気キラル二色性のもと
円偏光二色性

4、結果

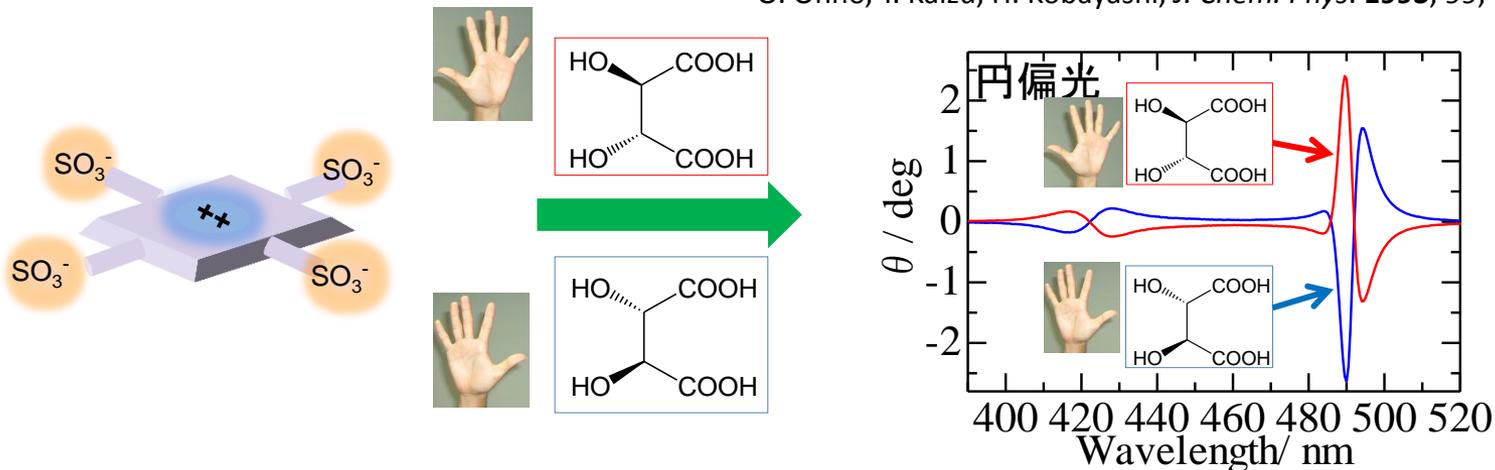
5、まとめ

結果(合成)



ポルフィリンキラルJ会合体の合成

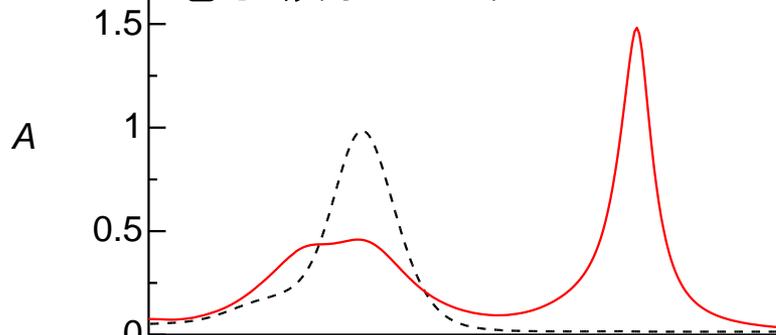
O. Ohno, Y. Kaizu, H. Kobayashi, *J. Chem. Phys.* **1993**, 99, 4128.



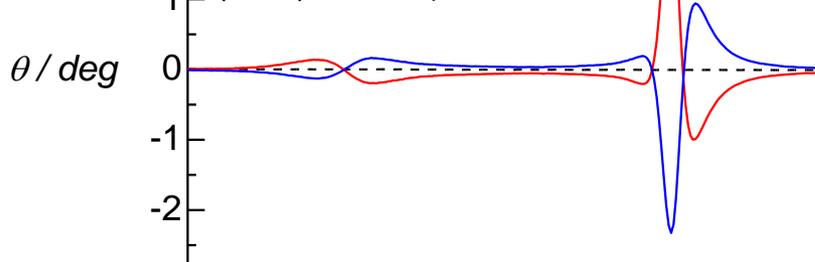
結果(測定)

磁気キラル二色性(MChD)測定

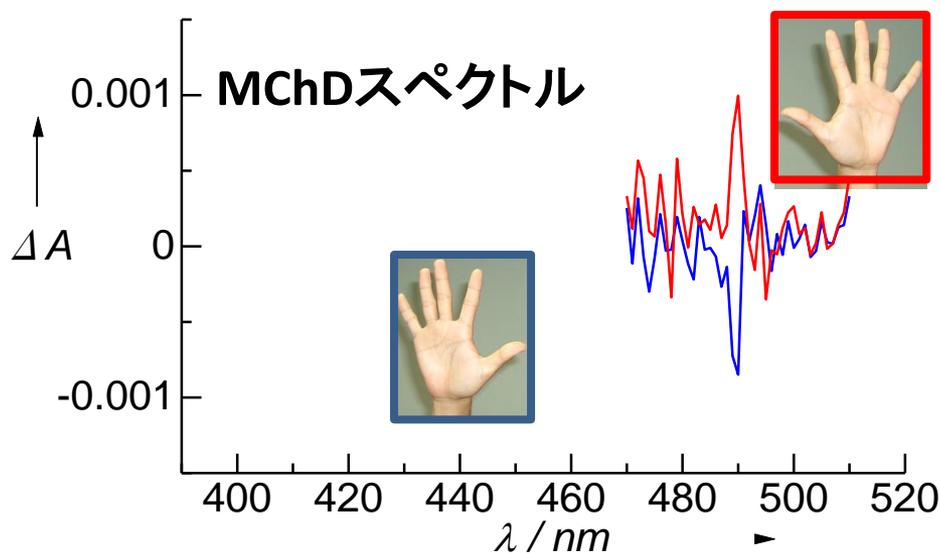
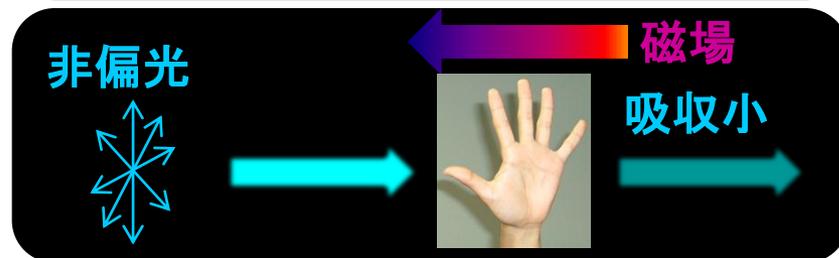
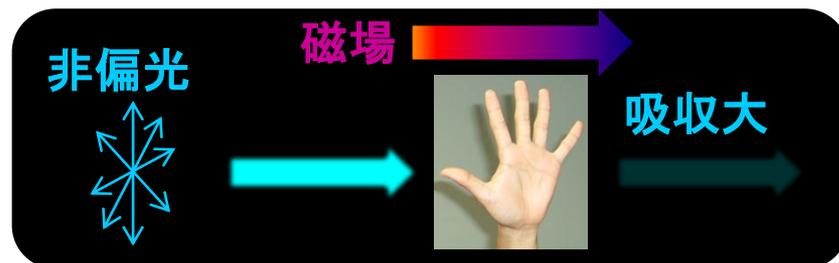
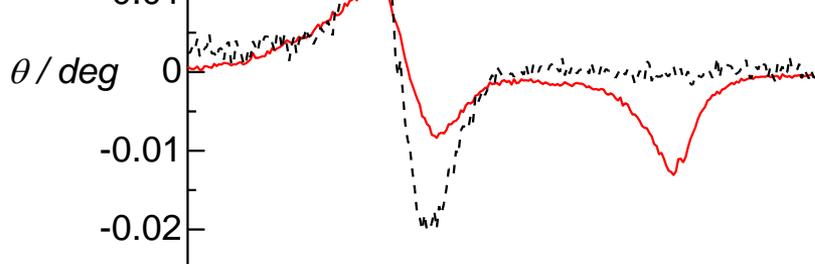
電子吸収スペクトル



円偏光二色性 (CD) スペクトル



磁気円偏光二色性 (MCD) スペクトル



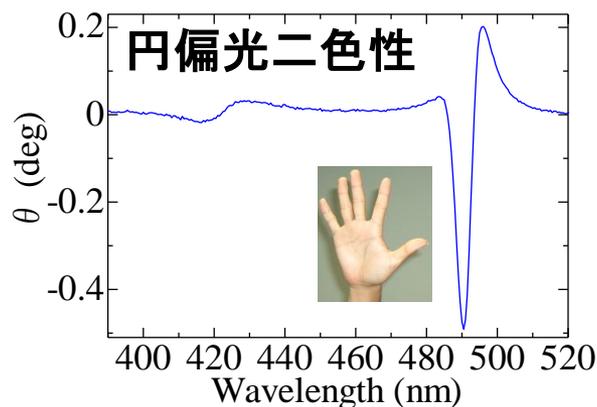
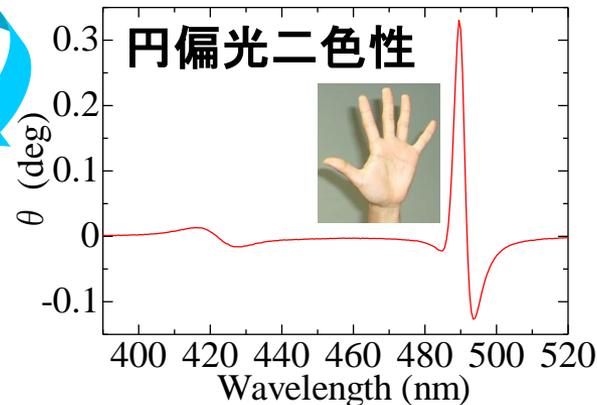
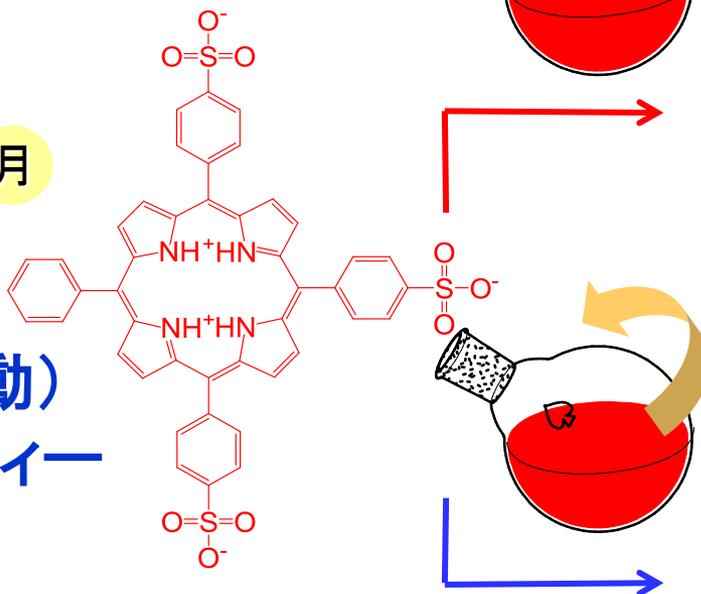
有機物で初めての磁気キラル二色性

惑星運動と分子

TPPS₃



コリオリカ (渦運動) と分子のキラリティー



回転で不斉が誘起された典型的な例

C. Honda, H. Hada, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 177.

O. Ohno, Y. Kaizu, H. Kobayashi, *J. Chem. Phys.* **1993**, 99, 4128.

J. M. Ribó, J. Crusats, F. Sagués, J. M. Claret, R Rubires, *Science* **2001**, 292, 2063.

T. Yamaguchi, T. Kimura, H. Matsuda, T. Aida, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 6350.

A. Tsuda, Md. A. Alam, T. Harada, T. Yamaguchi, N. Ishii, T. Aida, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 8198-8202.

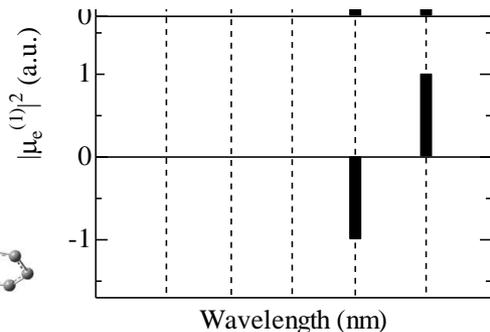
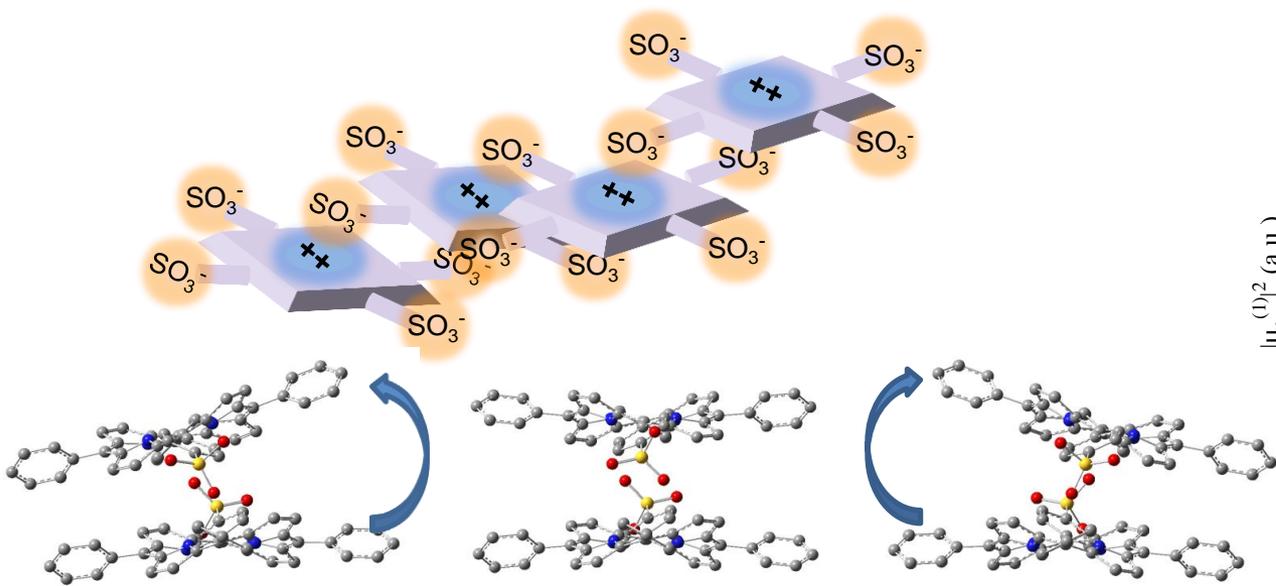
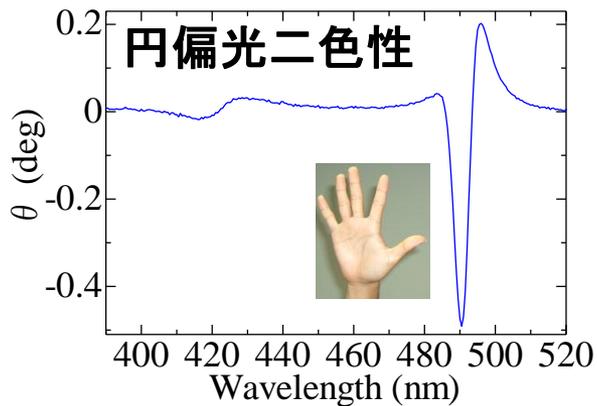
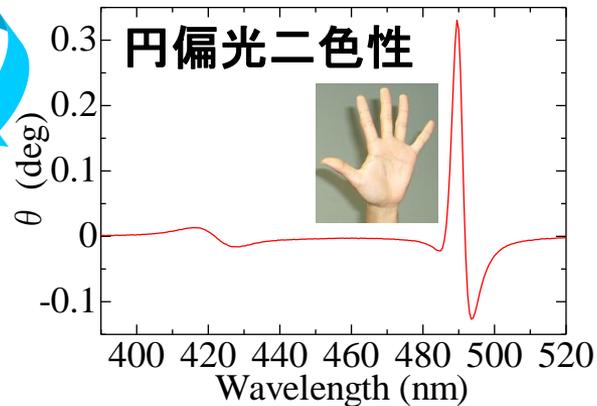
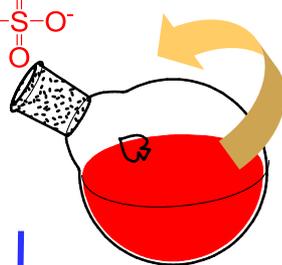
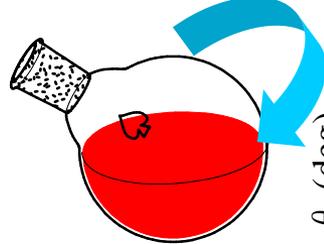
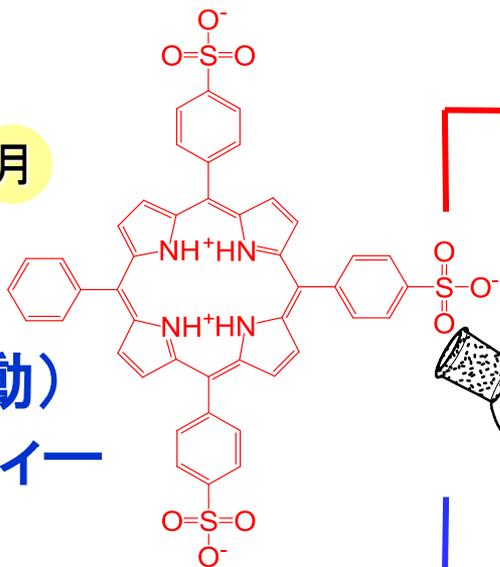
キラル構造は解っていなかった

惑星運動と分子



コリオリ力 (渦運動) と分子のキラリティー

TPPS₃



計算されたスペクトル

1、生命のホモキラリティー

2、本研究のポイント① 磁気キラル二色性のもと
磁気円偏光二色性

3、本研究のポイント② 磁気キラル二色性のもと
円偏光二色性

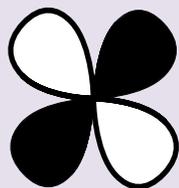
4、結果

5、まとめ

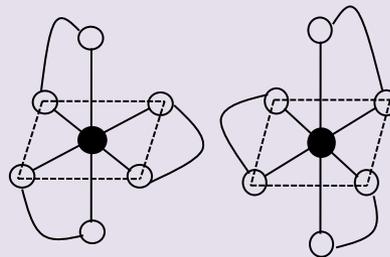
まとめ: 磁気キラル二色性 (MChD)

理論的予測 磁気円偏光二色性 × 円偏光二色性 → MChD
軌道角運動量 キラリティー

既報
金属化合物



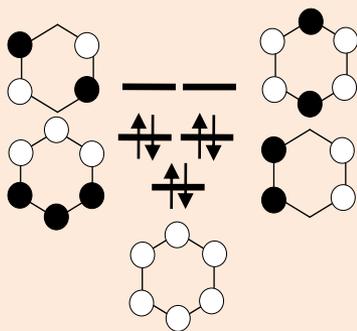
d or f 軌道



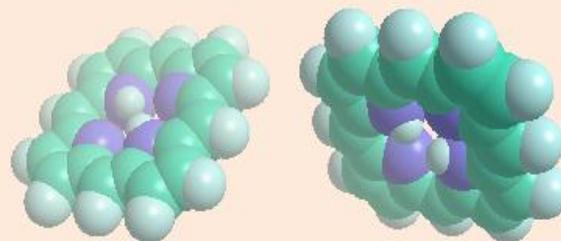
Δ , Λ or キラル配位子

有機化合物は?

本研究
芳香族
有機化合物



芳香族 π 電子軌道



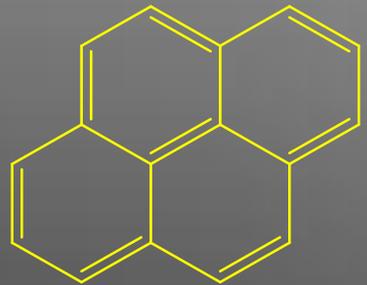
励起子キラリティー

様々な有機化合物へ適用可能
生命のホモキラリティーを説明、新規不斉合成法等の可能性を有する

展望：宇宙での不斉反応、マーチンソン隕石でL-アミノ酸過剰

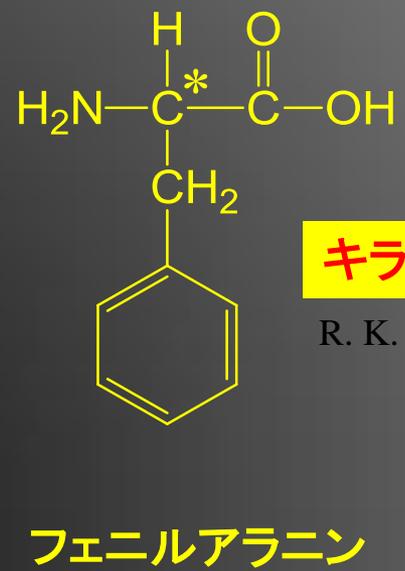
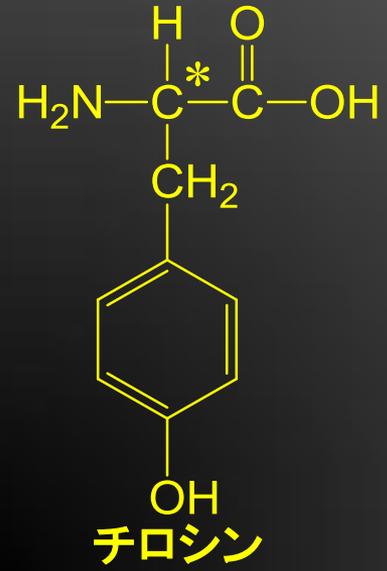
宇宙で最も豊富な有機化合物

E. Dwek et al., *Astrophys. J.* **1997**, 475, 565.
B. Luann et al., *Geochimica et Cosmochimica Acta* **1997**, 61, 475.
A. Tappe et al., *Astrophys. J.* **2006**, 653, 267.



多環芳香族炭化水素
超新星爆発後にも観測されることから安定
有機化合物の起源とも言われている
→凝集することでキラル分子になる

隕石上で観測されているアミノ酸



キラル芳香族アミノ酸

R. K. Kotra et al., *J. Mol. Evol.* **1979**, 13, 179.

磁場
地球磁場：～0.5 ガウス
木星磁場：～10ガウス
中性子星： 10^{12} – 10^{16} ガウス

G. L. J. A., *Rikken Nature* **2000**, 405, 932.

磁気キラル二色性(MChD)

有機物で初めての磁気キラル二色性

Angew. Chem. Int. Ed., DOI: 10.1002/anie.201101809.

[VIP (Very Important Paper)に選定、表紙に採用]

Cover of the Week

Magneto-Chiral Dichroism of Organic Compounds

Yuichi Kitagawa, Hiroshi Segawa, and Kazuyuki Ishii*

The homochirality of life is still an unsolved mystery. Magneto-chiral dichroism (MChD, the dependence of the absorbance of a chiral molecule on the direction of a magnetic field) has attracted attention as a plausible way to explain this puzzle. Several examples of MChD of metal compounds are known, but MChD of biological organic compounds has not been reported. In their Communication (DOI: 10.1002/anie.201101809), K. Ishii et al. describe the first observation of MChD in organic compounds by using porphyrin J-aggregates.

