

(論文審査結果の要旨)

近年、天然由来の光学活性分子を用いて不斉誘導された円二色(CD)/円偏光発光(CPL)活性な分子、オリゴマー、金属錯体、高分子の研究が活発化している。古くは1898年F.S.KippingがD-グルコースの存在下における亜塩素酸ナトリウムの不斉優先晶出を、1919年E.Peruccaがトリアリルメタン系染料による不斉な亜塩素酸ナトリウムの変旋光現象を、1930年代P. Pfeifferが金属イオンの存在下、アミノ酸の変旋光現象を報告し、のちにPfeiffer効果と呼ばれるようになった。このように分子間不斉転写現象は古くより報告されていたがその原因は長らく不明であった。そこで本研究では、Pfeiffer効果の謎解きのため、¹H-NMRシフト試薬として知られる光学不活性Eu(III)トリス(ヘプタフロロジメチルオクタジジオネート)(Eu(fod)₃)を選択し、波長280-800nmに吸収やCD信号を示さず、かつ、Eu(III)に対する配位力を持たない4対の(S)-/(R)-炭化水素を溶媒とし、Eu(fod)₃に対する不斉誘起特性をCPL、CPE励起(CPLE)、CD分光特性から調べた。比較のため、その波長領域に吸収やCD信号を与えるBINAP、BINAPO、1-フェネチルアミン(PEA)の不斉誘起性を調べた。同時に、不斉有機分子の不在/存在下、¹⁹F-/³¹P-NMRスペクトル変化を追跡した。MP2法(6-311G基底)により、Eu(fod)₃のモデル分子であるSc(fod)₃とSc(III)誘導体、不斉分子のMulliken電荷を求めた。以下にその結果を示す。

(1) α-/β-ピネンの不斉転写によるCPL活性なEu(fod)₃の出現

Eu(fod)₃は、二環式かつ二重結合を有するα-ピネン、β-ピネンを溶媒とすると波長593 nmと613 nmに鏡像的なCPL特性(|g_{lum}|=5x10⁻³ (593nm)、量子収率(3% (613 nm))が出現した。波長593nmと613nmでモニターすると、互いに鏡像的なCPLE特性を与え、その特性はモニター波長で完全逆転していた。一方、二重結合を有する単環式テルペン(リモネン)や二重結合を持たない二環式テルペン(trans-ピナン)からは明瞭なCPL特性は出現しなかった。比較のため、BINAP、BINAPO、PEAからも波長593nm/613nmに鏡像的なCPL特性が出現した。

(2) ¹⁹F-/³¹P-NMR、スペクトルによるPfeiffer効果の実証

α-ピネン(溶媒)、BINAP(モル比1:1)、PEA(モル比1:1)としたとき、fod配位子由来の3種類の¹⁹F-NMR信号はいずれも高磁場シフト、一方、BINAPO(モル比1:1)、PEA(溶媒)の場合、逆に低磁場シフトした。BINAPOとBINAPの場合、¹⁹F-/³¹P-NMRのケミカルシフト特性が逆方向であった。高磁場シフトは、不斉有機分子からfod配位子へ直接相互作用したPfeiffer効果、低磁場シフトは、不斉有機分子のO/N原子がEu(III)へ配位したためと解釈された。

(3) Mulliken電荷の定量評価と表面電荷中性化説の提唱

fod配位子ならびにEu(III)への配位力を議論するため、MP2法により、Eu(fod)₃のモデル分子であるSc(fod)₃と関連するSc錯体、不斉有機分子のMulliken電荷を定量的に見積もった。その結果、fod配位子では電気陰性度の高いF上のMulliken電荷は-0.35から-0.38、不斉有機分子では電気陰性度の高いCに直結したHはいずれもMulliken電荷は+0.16ないし+0.21、一方、形式電荷Sc(III)のMulliken電荷は+2.2と求まった。静電相互作用を説明する電荷中性の原理にならって、Mulliken電荷中性説を提唱した。多原子間に作用するMulliken電荷総和がゼロになるように、引力的分子間相互作用が作用するという新しい学説である。実際に、Mulliken電荷の総和値を算出したところ、本系の実験結果ならびに以前報告していたフッ化アルキルポリシランの主鎖-側鎖間C-F/Si相互作用を説明できた。

本研究は、長年不明であった分子間不斉転写現象を、不斉誘起分子の共存下、光学活性となったEu(fod)₃の不斉性をCPL/CPE分光法で解明し、¹⁹F-/³¹P-NMR分光法と計算科学的手法から、不斉転写現象の謎解きを行ったものである。電荷中性原理にならって、Mulliken電荷中性説を提唱し、C-H/F、C-H/π、C-F/P、Eu/O=Pなどの引力的分子間相互作用と配位結合性を統一的に説明した。これらの知見は、不斉科学、金属錯体化学、不斉分光学、超分子化学、計算機科学など広範囲の学術領域への波及効果と機能材料への応用展開が期待される。よって審査員一同は、本研究が博士(工学)の学位論文として価値あるものと認め、審査結果を合格と判定した。

論文内容の要旨

博士論文題目：Study on ‘Pfeiffer effect’ of Eu(III)(FOD)₃ in (S)/(R)- α -pinene as non-coordinating solvents by circularly polarized luminescence (CPL) and ¹⁹F-NMR spectroscopies (円偏光発光分光法と ¹⁹F-NMR 分光法による、(S)/(R)- α -ピネンを非配位性溶媒にした Eu(III)(FOD)₃の Pfeiffer 効果に関する研究)

氏名：Jalilah Binti Abd Jalil (ジャリラ ビンティ アブド ジャリル)

近年、天然由来の光学活性分子を用いて不斉誘導された、円二色(CD)/円偏光発光(CPL)活性な分子、オリゴマー、金属錯体、高分子の研究が活発化している。古くは1898年F.S.KippingがD-グルコースによる亜塩素酸ナトリウムの不斉優先晶出を、1919年E.Peruccaがトリアリルメタン系染料による亜塩素酸ナトリウムの変旋光現象を、1930年代P. Pfeifferが、今ではPfeiffer効果として広く知られる、金属イオンによるアミノ酸の変旋光現象を報告した。このように分子間不斉転写現象は古くより知られていたが、その要因は長らく不明であった。本研究は、分子間不斉転写現象を解明するため、NMRシフト試薬として知られる光学不活性Eu(fod)₃を選び、波長280-800nmに吸収やCD信号を示さず、かつ、Eu(III)に対する配位力を持たない4組の(S)/(R)-テルペン系炭化水素を溶媒とし、Eu(fod)₃に対する不斉誘起特性をCPL、CPE励起(CPLE)、CD分光特性や¹⁹F-/³¹P-NMRスペクトル変化を調べ、紫外吸収やCD信号を与えるBINAP、BINAPO、1-フェネチルアミン(PEA)の不斉誘起特性と比較した。その結果、以下を得た。

(1) 不斉溶媒 α - β -ピネンからの不斉転写によるCPL活性なEu(fod)₃の出現

Eu(fod)₃は、二環式で二重結合を持つ α - β -ピネンを溶媒とすると、593 nmと613 nmに鏡像的なCPL特性($|g_{lum}|=5 \times 10^{-3}$ @593nm),量子収率:3% @613 nm)を与えた。593nmと613nmでモニターしたCPLE法から、互いに鏡像的なCPLE特性を与え、モニター波長で完全逆転していた。光CPL活性なEu(III)錯体で初めて見出された。一方、二重結合を有する単環式テルペン(リモネン)や二重結合のない二環式テルペン(*trans*-ピナン)は明瞭なCPL特性を与えなかった。BINAP、BINAPO、PEAは593nm/613nmに鏡像的なCPL特性を与えた。

(2) ¹⁹F-/³¹P-NMRスペクトルによるPfeiffer効果の実証

α -ピネン溶媒、BINAP、PEAとしたとき、fod由来の¹⁹F-NMRピークは高磁場シフトし、一方、BINAPO、PEA溶媒は逆に低磁場シフトした。BINAPOとBINAPは、¹⁹F-/³¹P-NMRのケミカルシフトが逆であった。高磁場シフトは、不斉分子がfodに π 相互作用したPfeiffer効果、低磁場シフトは、不斉分子のO/N原子がEu(III)へ配位のためと解釈された。

(3) Mulliken電荷の定量評価と表面電荷中性化説の提唱

fodならびにEu(III)への配位力を議論するため、MP2法により、Eu(fod)₃のモデル分子であるSc(fod)₃と関連するSc錯体、不斉分子のMulliken電荷を定量的に見積もった。その結果、fodは電気陰性度の大きなFのMulliken電荷は-0.35から-0.38、不斉分子は電気陰性度の大きなCに直結したHのMulliken電荷は+0.16ないし+0.21、一方、形式電荷Sc(III)のMulliken電荷は+2.2であった。電荷中性の原理にならって、多原子間に作用するMulliken電荷の総和がゼロになるように、引力的な分子間相互作用が作用するというMulliken電荷中性説を唱えた。Mulliken電荷の総和値を算出したところ、本実験結果やポリシランのC-F/Si相互作用を説明できた。

本研究は、長年不明であった分子間不斉転写現象を、不斉分子の共存下、光学活性になったEu(fod)₃の構造をCPL/CPLE分光法で解明し、¹⁹F-/³¹P-NMR分光法と計算科学的手法から、不斉転写現象の謎解きを行ったものである。Mulliken電荷中性説を提唱し、C-H/F、C-H/ π 、C-F/P、Eu/O=Pなどの引力的分子間相互作用を統一的に説明した。これらの知見は、不斉科学、金属錯体化学、不斉分光学、超分子化学、計算機科学など広範囲の学術領域への波及効果と機能材料への応用展開が期待される。