

Title	Chiroptical Spectroscopic Study on Tetrakis(chiral β -diketonato) Lanthanide(III) Complexes with an Encapsulated Alkali Metal Ion
Author(s)	城谷, 大
Citation	大阪大学, 2010, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/58016
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について〈/a〉をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

【49】

氏 名	城 谷 大 しろう たに たい
博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	第 2 3 5 7 9 号
学 位 授 与 年 月 日	平 成 22 年 3 月 23 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第4条第1項該当 理学研究科化学専攻
学 位 論 文 名	Chiroptical Spectroscopic Study on Tetrakis (chiral β -diketonato) Lanthanide (III) Complexes with an Encapsulated Alkali Metal Ion (アルカリ金属イオンを含むテトラキス(光学活性 β -ジケトナト)ランタニド(III)錯体のキラル分光学的研究)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 山 成 教 明 (副査) 教 授 今 野 巧 教 授 石 川 直 人

論 文 内 容 の 要 旨

3 価のランタニド(Ln^{III})錯体のキラル溶存構造の研究において、4f 電子遷移による円二色性(4f-4f CD) や円偏光ルミネッセンス(CPL)に代表されるキラル分光は必要不可欠である。しかし、これまでの研究では、 Ln^{III} 錯体の溶液内キラル立体配置と各種キラル分光との関係について詳細な議論を行っているものは無い。そこで本研究では、アルカリ金属イオンとキラルな配位子(+)-hfbc 末端の F 原子との分子内相互作用を持つ新規 Ln^{III} 錯体 $\text{M}^{\text{I}}[\text{Ln}^{\text{III}}((+)\text{-hfbc})_4]$ ($\text{M} = \text{Na, K, Rb, Cs}$, 以下 $\text{M}^{\text{I}}\text{-Ln}^{\text{III}}$ 錯体)を合成し、その励起子円二色性(励起子 CD)、4f-4f CD、CPL、および振動円二色性(VCD)の測定を行い、各キラル分光と Ln^{III} のキラル絶対配置との相関関係についての研究を行った。

- (1) $\text{M}^{\text{I}}\text{-Ln}^{\text{III}}$ 錯体の CHCl_3 溶液では、 Δ 配置を示す(+)-hfbc の $\pi\text{-}\pi^*$ 遷移による励起子 CD が観測された。この結果と ^{19}F NMR から、錯体の溶存構造は $\text{M}^{\text{I}}\cdots\text{F}$ 分子内相互作用により制御された C_4 対称の

キラルな Δ 配置の 8 配位正方ねじれ逆プリズム構造(Δ -SAPR-8(C_4))であることがわかった。また $CHCl_3$ 中の励起子 CD が、 $M = Na < K < Rb < Cs$ の順で増大することや、溶媒による励起子 CD の変化なども確認された。

- (2) Cs-Ln^{III} 錯体では、全ての Ln^{III} においてこれまでに無い非常に大きな 4f-4f CD が観測され、先の励起子 CD を支持する結果となった。また今回の 4f-4f CD の不斉因子(キラリティーの大きさ)は、4f 電子遷移における光学活性の選択則とも一致する。この様に、全ての Ln^{III} において Δ 配置における 4f-4f CD が明確に観測され、その選択則が実験的に証明されたのは今回が初めてである。
- (3) M^I-Eu^{III} 錯体では非常に強い CPL が観測され、特に 2mM の $CHCl_3$ 溶液での Cs-Eu^{III} 錯体の不斉因子は +1.38 となり、これまでに報告された Eu 錯体の CPL の中では最大の値となった。また各 M^I-Eu^{III} 錯体の不斉因子の大きさは $M = Na < K < Rb < Cs$ となり、先の励起子 CD での結果とよく一致している。この結果は、今回の CPL が M^I-Eu^{III} 錯体の基底状態のキラル溶存構造を再現していることを示す。
- (4) M^I-Ln^{III} 錯体(Ln=La, Eu, Yb)における VCD では、1550cm⁻¹ 周辺の C-C 伸縮において、それぞれの Ln^{III} で異なるパターンの VCD が観測された。これは、これまでの遷移金属錯体での VCD では観測されていない現象であり、中心 Ln^{III} の 4f 電子が VCD に影響を及ぼすことを示唆している。また励起子 CD や CPL と同様、アルカリ金属イオン効果が観測されることや DFT 計算などから、錯体がキラルな Δ -SAPR-8(C_4)溶存構造をとることが支持される。

論文審査の結果の要旨

3 価のランタニド(Ln^{III})錯体のキラル溶存構造の研究において、4f 電子遷移による円二色性(4f-4f CD)や円偏光ルミネッセンス(CPL)に代表されるキラル分光は必要不可欠である。しかし、これまでの研究では、Ln^{III} 錯体の溶液内キラル立体配置と各種キラル分光との関係について詳細な議論を行っているものは無い。そこで本研究では、アルカリ金属イオンとキラルな配位子(+)-hfbcの F 原子との分子内相互作用を持つ新規 Ln^{III} 錯体 M^I[Ln^{III}((+)-hfbc)₄](M=Na, K, Rb, Cs, 以下 M^I-Ln^{III} 錯体)を合成し、その励起子円二色性(励起子 CD)、4f-4f CD、CPL、および振動円二色性(VCD)の測定を行い、各キラル分光と Ln^{III} のキラル絶対配置との相関関係についての研究を行った。

- (1) M^I-Ln^{III} 錯体の $CHCl_3$ 溶液では、 δ 配置を示す(+)-hfbcの π - π^* 遷移による励起子 CD が観測された。この結果と ¹⁹F NMR から、錯体の溶存構造は M^I…F 分子内相互作用により制御された C₄対称のキラルな Δ 配置の 8 配位正方ねじれ逆プリズム構造(Δ -SAPR-8(C_4))であることがわかった。また $CHCl_3$ 中の励起子 CD が、 $M = Na < K < Rb < Cs$ の順で増大することや、溶媒による励起子 CD の変化なども確認された。
- (2) Cs-Ln^{III} 錯体では、全ての Ln^{III} においてこれまでに無い非常に大きな 4f-4f CD が観測され、先の励起子 CD を支持する結果となった。また今回の 4f-4f CD の不斉因子(キラリティーの大きさ)は、4f 電子遷移における光学活性の選択則とも一致する。この様に、全ての Ln^{III} において Δ 配置における 4f-4f CD が明確に観測され、その選択則が実験的に証明されたのは今回が初めてである。
- (3) M^I-Eu^{III} 錯体では非常に強い CPL が観測され、特に 2mM の $CHCl_3$ 溶液での Cs-Eu^{III} 錯体の不斉因子は +1.38 となり、これまでに報告された Eu 錯体の CPL の中では最大の値となった。また各 M^I-Eu^{III} 錯体の不斉因子の大きさは $M = Na < K < Rb < Cs$ となり、先の励起子 CD での結果とよく一致している。この結果は、今回の CPL が M^I-Eu^{III} 錯体の基底状態のキラル溶存構造を再現していることを示す。
- (4) M^I-Ln^{III} 錯体(Ln=La, Eu, Yb)における VCD では、1550cm⁻¹ 周辺の C-C 伸縮において、それぞれの Ln^{III} で異なるパターンの VCD が観測された。これは、これまでの遷移金属錯体での VCD では観測されていない現象であり、中心 Ln^{III} の 4f 電子が VCD に影響を及ぼすことを示唆している。また励起子 CD や CPL と同様、アルカリ金属イオン効果が観測されることや DFT 計算などから、錯体がキラルな Δ -SAPR-8(C_4)溶存構造をとることが支持される。

以上の様に、アルカリ金属イオンによる分子内相互作用により Ln^{III} 錯体のキラル溶存構造を立体的に制御

する方法を確立した。また、測定した全てのキラル分光においても、これまでに無い強い分光特性を示し、各々のキラル分光における Ln^{III} 錯体のキラル絶対配置における基準が確立された。特筆すべき点は、それぞれ起源の異なるキラル分光同士の相関関係が今回初めて解明されたことであり、今回の研究は今後の Ln^{III} 錯体におけるキラル溶存構造の研究における重要な情報になりうるものである。

よって、本論文は博士(理学)の学位論文として十分価値あるものと認める。