

## 磁気キラル二色性における磁場反転に伴うランタニド錯体の 発光強度差の増大化の研究

Study on Amplification of Luminescence Variation in Lanthanide Complexes by Field  
Reversal in Magneto Chiral Dichroism

城谷 大 (Shirotani Dai)

古くから、磁気キラル二色性(MChD; Magneto Chiral Dichroism)は、生命の起源とホモキラリ  
ティや不斉光合成への関連が注目されている<sup>[1]</sup>。MChD では磁場中のキラル化合物に磁場に平  
行に通常光を照射した場合に、磁場を反転すると吸光度に差が生じて、二色性が観測される現  
象で、その異方性因子  $g_{\text{MChD}}$  は以下の式で表される。

$$g_{\text{MChD}} = \frac{(I^+ - I^-)}{1/2(I^+ + I^-)B} \quad (I^+ : \text{磁場と平行な発光} ; I^- : \text{磁場と逆平行な発光} ; \text{磁場 } B)$$

MChD は発光で観測可能で、磁場に垂直に照射した励起光に直交して磁場に平行な発光強度  
の磁場の反転に伴う差を測定することになる。 $g_{\text{MChD}}$  値は理論的には発光では円偏光ルミネッセ  
ンス(CPL)と磁気円偏光ルミネッセンス(MCPL)のそれぞれの不斉因子  $g$  値の積  $g_{\text{MChD}} = g_{\text{CPL}} \cdot$   
 $g_{\text{MCPL}}$  になると考えられるが、その値は  $10^{-4} \sim 10^{-3}$  と小さく、これが実用化の障害になっている。  
 $g_{\text{MChD}}$  の公式から、発光強度  $I = 1/2 (I^+ + I^-)$  が大きくすることでできれば、 $g_{\text{MChD}}$  の値も大きくなり、  
より高精度で MChD の測定が期待できる。そこで本研究ではまず MChD の測定装置開発と共  
に、発光性のキラル  $\beta$ -ジケトナト・ランタニド(III) 錯体を基準物質として、発光強度  $I$  を増大を探  
索しつつ、MChD 測定の簡便化に向けての基礎研究を行う。なお本研究は大阪大学理学研究  
科基礎理学プロジェクトにおける共同研究として進めている。

### <これまでの研究経過>

#### ①レーザー磁気蛍光装置の開発

本研究の基礎データを得るべく、レーザー磁気蛍光装置の開発に取り組ん  
だ。当方では、コリメートレンズ、ネオジム磁石および蛍光測定セルを購入  
し、装置開発および測定機具の一端を担った。開発した機器を用いて測定  
を進めた結果、濃度消光の観測などが観測された(Fig 1)。一方、石英ガラス  
セルや磁石の設置位置による誤差、また磁石の設置の際の安全性な  
どの課題が見られた。

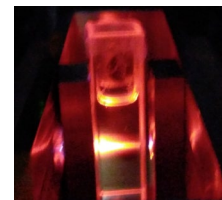


Fig 1. 観測された濃度消光

#### ②キラル $\beta$ -ジケトナト・ランタニド(III) 錯体の円二色性

キラルな  $\beta$ -ジケトナトである(+)-hfbc = 3-heptafluorobutyryl-(+)-camphorate を配位子とするラン

タニド(III)=Ln<sup>III</sup> 錯体は円二色性(=CD)や CPL における溶存構造との関係が数多く報告されている(Fig 2)<sup>[2][3]</sup>。また①の測定装置の試作において、Ln<sup>III</sup>-(+)-hfbc 錯体における蛍光の濃度依存性が観測された。そこで今回は、MChD 測定における最適濃度や溶媒効果に関する探求を行うべく、市販の CD 測定装置を用いて励起子 CD の溶媒効果や濃度依存性について測定を行った。測定には、(+)-hfbc のトリス Eu<sup>III</sup> 錯体である [Eu(+)-hfbc]<sub>3</sub>を用いた。この錯体は、NMR のキラルシフト試薬などの用途が知られており、CPL などの研究もなされているが、その溶存構造については不明な点が多く、CD や CPL の研究データの収集が待たれる錯体である<sup>[4]</sup>。

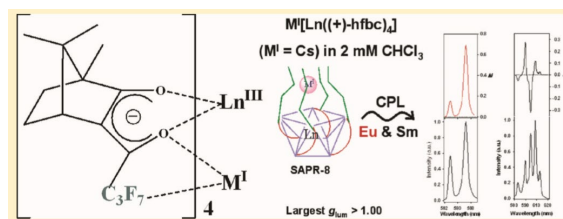


Fig 2. Ln<sup>III</sup>-(+)-hfbc 錯体の CPL

紫外領域での CD(=UV-CD)の結果を示す(Fig 3)。[Eu(+)-hfbc]<sub>3</sub>のアセトニトリル溶液では、UV-CD の couplet が観測された。過去の研究結果から、この CD-couplet は、錯体が溶液内キラルならせん構造をとる証拠とされており、[Eu(+)-hfbc]<sub>3</sub>がアセトニトリル溶液がキラルな溶存構造をとることを示唆する結果となった。また溶媒効果も見られたことから今後さらなるデータ収集の必要性が求められる。

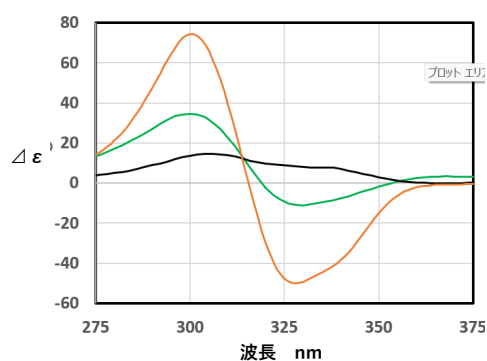


Fig 3. Ln<sup>III</sup>-(+)-hfbc 錯体の UV-CD

緑: [Eu(+)-hfbc]<sub>3</sub> (0.02 mM アセトニトリル) の CD-couplet  
 橙: Na[Eu(+)-hfbc]<sub>4</sub> (0.02 mM アセトニトリル) の CD-couplet  
 黒: [Eu(+)-hfbc]<sub>3</sub> (0.02 mM dmsO) の CD

(参考文献)

- [1] G. Rikken, *et al.*, Nature,1996,390,493
- [2] D.Shirotani *et al.*, Inorg.Chem.,2006, 45, 6111
- [3] D.Shirotani *et al.*, Chirality, 2012, 24, 1055.
- [4] Brittain, H. G. *et al.*, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1982, 2059.