

キラルリン化合物の実験・理論的円二色性分光研究

(産総研・計測フロンティア¹, 産総研・環境化学², 早稲田大・先進理工³)

田中真人¹, 韓立彪², 朝日透³

Experimental and theoretical circular dichroism study of chiral phosphinate

(Research Institute of Instrumentation Frontier, AIST¹, Research Institute for Innovation in Sustainable Chemistry, AIST², Waseda University³) Masahito Tanaka¹, Han Li-Biao², Toru Asahi³

【序】

最近、ハロゲン系難燃剤に替わる新しい難燃剤として、リン系化合物が環境対応型難燃剤として注目されている。難燃剤はプラスチック樹脂などに添加することで発火を遅らせるものである。従来のハロゲン系難燃剤は環境汚染を引き起こす恐れがあることから、RoHS規制などで使用が制限されていた。その代替であるリン系難燃剤の開発が近年進められており、安定で高品質な化合物の合成やその大量合成手法が報告されている[1]。

これらリン系化合物の中にはリン原子上に不斉中心、キラリティをもつものが存在する。これら化合物のX線結晶構造解析によるキラリティや分子構造の決定は、その結晶化の困難さからあまり進められていない。

そこで本研究では、キラルなリン化合物の紫外領域での円二色性(CD)スペクトルの分光計測と理論予測によるキラリティの決定、および分子構造予測の可能性について、キラリティが既知の化合物を用いて検討したので報告する。

【実験及び計算方法】

図1に本研究で用いたリン上に不斉中心をもつキラルリン化合物である(Rp)-Menthylphenylphosphinate (1) と(Rp)-Menthylbenzylphosphinate (2) の分子構造を示す。

CDスペクトル計測は市販のCD分光計(JASCO J-800)を用いて室温条件で行った。試料はヘプタンに溶解させた。CD計測は濃度0.3~3mMで0.1cmセルもしくは1cmセルを用いて、いくつかの濃度・セル長で行い、それらを適宜つなぎ合わせて全体のCDスペクトルを計測した。

理論計算はGaussian09Wを用いて、時間依存密度汎関数法で行った。汎関数としてB3LYP、基底関数6-31+G(d,p)を構造最適化ならびにCDスペクトル計算に用いた。またPCM法を用いて溶媒効果を含めて計算を行った。得られた結果に0.3eVの半値幅のガウス関数でconvolutionして、最終的なCDスペクトルを予測した。

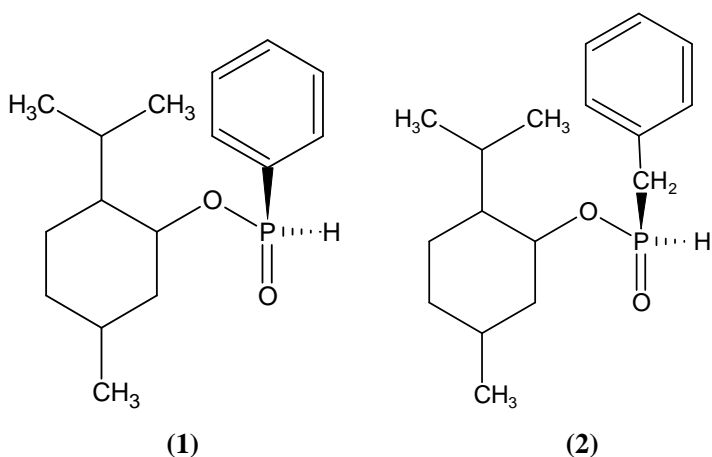


図1 本研究で用いたキラルリン化合物の分子構造

【結果と考察】

得られた化合物(1),(2)のCDスペクトルを図2に示す。化合物(1)は波長220nmに正、190nmに負のCDピークを示すが、化合物(2)はほぼ同じ波長域に2つの正のピークを示す。また波長260nm付近には禁制遷移によると考えられる弱いCDピークが観測されたが、この符号も化合物(1),(2)で反転していた。

化合物(1),(2)はフェニル基とベンジル基の違いしかなく、吸収スペクトルには大きな変化は無い。しかしCDスペクトルは分子構造の違いを敏感に反映し、大きなスペクトルの変化が見られている。

図3にこれら化合物の実験結果と理論計算結果の比較を示す。化合物(1)にみられる正負のスペクトル構造や化合物(2)にみられる正のみの構造の再現に成功した。得られたCDピークはベンゼン環の π 軌道ならびにP原子のn軌道の混成状態から、ベンゼン環の π^* 軌道への遷移が主であると予測された。まだCD係数の正確な再現や禁制遷移の再現はなされていないが、これらは今後の課題である。

これらの結果から、少なくともCDスペクトルの計測と理論計算との比較によって、リン化合物のキラリティの決定は可能であると考えられる。この手法はX線結晶構造解析などと比べて簡便であり、今後のこの手法によるキラリティ未知物質の同定を進めていく。

講演ではより詳細な計算結果や吸収スペクトルの結果などを含めて議論を行う。

【参考文献】

[1] <http://www.jst.go.jp/pr/info/info892/index.html>

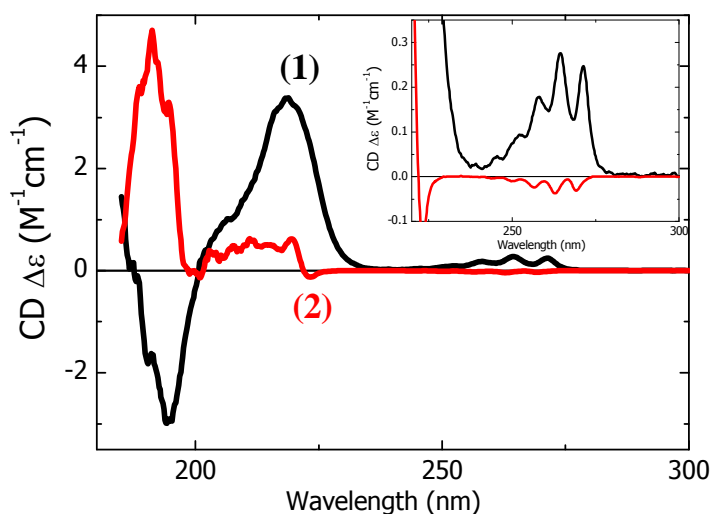


図2 キラルリン化合物のCDスペクトル計測結果 (黒線：(1)、赤線：(2)、inletは拡大図)

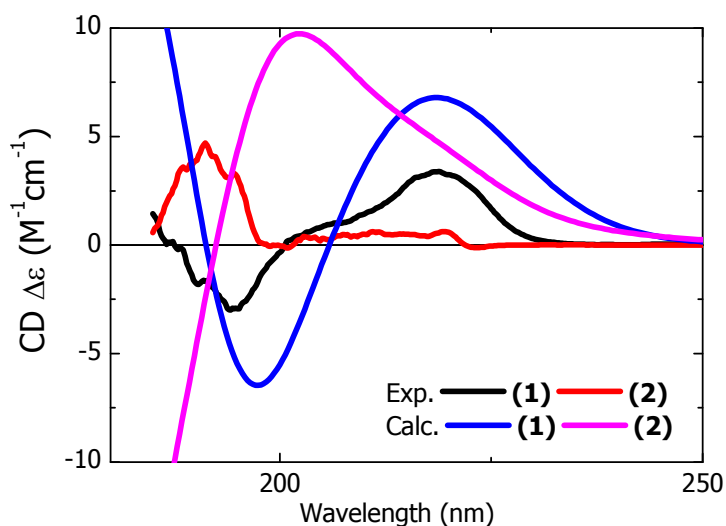


図3 キラルリン化合物のCDスペクトルの実験結果と理論計算結果の比較。

- ・ 実験結果；黒線：(1)、赤線：(2)
- ・ 計算結果；青線：(1)、ピンク線：(2)