

論文審査の結果の要旨

論文提出者 朝野 夏世

近年、光学活性を示す医薬品や農薬の普及に伴い、学術分野のみならず、医農薬、食品など産業分野でもキラリティー測定の需要が高まっている。キラリティー測定には様々な方法があるが、測定方法が簡便で、光学純度の決定が容易にできることから、円二色性 (circular dichroism: CD) スペクトルの測定がよく用いられる。一般的に、CD 測定は溶液状態で行われるが、当研究室では、拡散反射を利用した固体の CD (diffuse reflectance circular dichroism: DRCD) 測定に取り組んでいる。拡散反射を利用した吸収スペクトルの測定は黒田研究室ですでに確立されている。しかし、DRCD スペクトルの測定例は少なく、測定方法も確立されていない。

DRCD 測定は、*in-situ* 測定や微量測定が期待される反面、スペクトルに対する固体状態特有の巨視的異方性 (linear birefringence: LB, linear dichroism: LD) や正反射の寄与が問題となっている。朝野氏は、(R)-6,6'-dibromo-1,1'-bi-2-naphthol (R-6-DBBN) を用いて、試料の巨視的異方性と正反射が DRCD スペクトルに及ぼす影響について検証し、明らかにした。そして、試料の巨視的異方性と正反射を抑え、試料のキラリティーのみに由来した CD スペクトルを得るための新たな DRCD 測定法、希釈法と光沢紙を利用した微量測定、の 2 つを提案した。さらに、提案した測定方法を用いて、既存の固体状態でのキラリティー測定が困難な結晶 (pyrene / *p*-benzoquinone (PYR / Q)) の CD スペクトル測定を行った。

本博士論文では、第 1 章序論において、DRCD 測定法の利点及び問題点が書かれている。これまでのキラリティー測定法よりも簡便で、試料調製に伴う試料への悪影響が避けられる測定法であること、しかし、試料の巨視的異方性の寄与や正反射の影響を避けられないことが述べられている。

第 2 章では理論解析について書かれている。フレネルの式を用いて、正反射に対する希釈の効果について検証している。また、拡散反射率と粒径の関係を述べている。さらに、Stokes-Muller matrix に基づいた、DRCD スペクトルに対する巨視的異方性の寄与の大きさの見積もり方を提示している。

第 3 章では実験方法について書かれている。希釈法と光沢紙を利用した微量測定について述べられている。第 2 章で理論解析した、正反射に対する希釈の効果、拡散反射率と粒径の関係を踏まえ、希釈法では希釈率と粒径の観点から条件検討を行った。光沢紙を利用した微量測定は、希釈の必要性がなく、粒径の影響のみを検証した。また、PYR / Q の DRCD 測定は希釈法を用いて行われた。光沢紙を利用した微量測定では、粒子が空気と接する表面積が希釈法の場合よりも大きく、昇華性の物質は昇華が促進される。PYR / Q は Q が昇華性であるため、空気中で不安定な結晶であるため、PYR / Q の DRCD 測定では希釈法を採用した。さらに、昇華性の低いキラル結晶を製作する目的で、PYR と 2-chloro-1,4-benzoquinone (2-ClQ)、PYR と 2,5-dichloro-1,4-benzoquinone (2,5DQ)

から成る錯体も作製し、PYR/Qとの比較を行った。

第4章では実験結果について書かれている。希釈法では、R-6-DBBNを粒径53 μm以下に粉碎し、2 wt%以下まで希釈することで正反射の寄与の小さいスペクトルを得ることができた。測定物質の粒径だけでなく、希釈剤の粒径も小さくすることで、粒子間の光学密着度を高め、正反射を抑える効果が高まることも示されている。光沢紙を利用した微量測定では、粒径53 μm以下に粉碎したR-6-DBBNを、100 μg以下、希釈せずに光沢紙に擦りつけるだけで、正反射の寄与の小さいスペクトルを得ることに成功した。この方法は、粒径を細かくし、均一に光沢紙に擦りつけることで、試料の巨視的異方性も同時に取り除くことができる。*in-situ*での測定が可能であり、市販の光沢紙に擦りつけるだけという簡便な測定方法から、今後、発展性が見込まれる。希釈法を用いたPYR/Qの測定では、粒径を53 μm以下に粉碎し、希釈率を10–20 wt%にすることで、PYR/Qのキラリ超分子構造由来のCD及び吸収スペクトルを得ることに成功した。Stokes-Muller matrixに基づくキラリティー解析法より観測されたCDスペクトルは、試料の巨視的異方性の寄与の小さい、PYR/Qのキラリティーのみに由来するスペクトルであることが示された。さらに、光導波路分光計及び理論計算により、観測された吸収スペクトルの妥当性を確認し、正反射の影響を最小限に抑えられたことが示された。また、PYR/2-CIQ、PYR/2,5DQのうち、PYR/2-CIQのみがキラリ結晶であり、かつ、PYR/Qと同形の結晶構造をもつことが明らかとなった。そこで、PYR/2-CIQについてFlackパラメータから結晶の絶対配置を決定し、それらのDRCDスペクトルからPYR/Qの絶対配置とDRCDスペクトルとの相関を決定することができた。

第5章では実験結果に対する考察を行っている。試料の巨視的異方性の影響について、シグナルの値が5 mdeg以下の場合、LDの値が 10^2 OD程度になると、試料の巨視的異方性の大きさを無視することができなくなるが、粒径を53 μm以下にすると、LDの値が 10^4 ODまで小さくなり、物質のキラリティーのみに由来したCDシグナルが観測されることがわかった。また、正反射の影響は、正反射による見かけのCDシグナルの出現という形で観測された。正反射のスペクトルに対する効果は、検出される全反射光に占める拡散反射光と正反射光の比率で決定する。その際、重要となるのが拡散反射率である。拡散反射率は吸光係数と粒径の関数であるが、粒径が光の透過可能距離よりもはるかに大きい場合は、物質固有の粒子の形状も拡散反射率を変化させる要因になり得ることを示した。試料の巨視的異方性及び粒径から判断して、DRCD測定は微粉末結晶の測定に適しているといえる。また、PYR/Qのように性質上、透過法での測定が困難である物質のキラリティー測定も、DRCD分光計により可能であることが示された。

以上、本論文は、DRCD測定を行う上で問題となる、試料の巨視的異方性と正反射の影響を明らかにし、新たなDRCD測定法を確立した。そして、確立した方法を用いて、既存のキラリティー測定が困難であった物質のCD測定に成功し、DRCD測定の汎用性の高さを証明した。

従って、本論文は博士(学術)の学位論文としてふさわしいものであると審査委員会は認め、合格と判定した。