

金子俊一氏の論文(Light-Induced Acceleration of Anionic Ligand Substitutions on Transition-Metal Complexes (遷移金属錯体におけるアニオン性配位子置換反応の光誘起加速))は、M-X 型の遷移金属錯体(M: 金属, X: 共有結合性配位子)の配位子置換反応を光照射によって加速させることを目指したものである。本論文は全五章から成り立っており、第一章は配位子置換反応に関するイントロダクション、第二章は、被覆型白金アセチリドポリマーの配位子置換反応を用いた燐光-蛍光変換と光照射による加速的解重合反応、第三章は白金アセチリド錯体の光照射による加速的配位子置換反応に関するメカニズムの解明、第四章はパラジウムアセチリド錯体の光照射による加速的配位子置換反応及び Stille カップリング反応の光加速、第五章は結論となっている。

第一章では、既存の光照射による遷移金属錯体の配位子置換反応に関する概要が説明され、その問題点として M-X 型遷移金属錯体の光照射による配位子置換が金属-炭素(sp<sup>3</sup>)結合のホモリティックな開裂を伴う反応に限られていることを挙げている。しかし、ヘテロリティックな開裂を伴う M-X 型の配位子置換反応は重要な素過程の一つであり、例えば触媒反応のクロスカップリング反応におけるトランスメタル化にも見られる。そのため、ヘテロリティックな開裂を経る M-X 型錯体の配位子置換反応を光によって加速的に進行させることができれば、触媒反応などを劇的に進行させることが可能となることに言及している。

第二章では、完全メチル化 $\alpha$ -シクロデキストリン(PM $\alpha$ -CD)によって共役部位が被覆された被覆型白金アセチリドポリマーを用いたカラーチューニング材料の開発について述べられている。元々橙色の燐光を示す白金アセチリドポリマーは塩酸との配位子置換反応に伴って青色の蛍光を発する共役系ユニットのモノマーへ分解する。PM $\alpha$ -CD の三次元的な被覆によって分子間相互作用が抑制され、溶液だけでなく固体状態であって同様の発光色変化が観測された。また、その反応の途中段階では橙色と青色の補色である白色発光が確認されたことから、カラーチューニング材料としてだけでなく塩酸に対して発光色変化として応答を示すセンサー材料としてのポテンシャルが示された。また白金アセチリドポリマーの $\pi$ - $\pi^*$ 遷移に由来する UV (350 nm – 400 nm) を照射すると、解重合が加速的に進行することが判明した。この光照射による加速的な解重合によって僅か 500 ppm の塩酸ガスを発光色変化として迅速に検出可能であることが示された。

第 3 章では、第 2 章で発見された光照射による白金アセチリドポリマーの加速的な解重合反応のメカニズムを、モノマー単位の白金アセチリド錯体を用いて明らかにしている。この章ではまず、この加速的な配位子置換反応がヘテロリティックに進行している実験的証拠について述べられている。さらに DFT (density functional theory) 計算や TD-DFT (time

dependent DFT) 計算によって、光励起状態にある白金アセチリド錯体が高い反応性を獲得した理由が明らかにされている。基底状態でリガンドに局在化していたフロンティア軌道は、構造緩和後の励起状態では白金を介して錯体全体に広がっており、その白金上のフロンティア軌道が光照射下での高い反応性を引き起こしていたことが分かった。さらに、NBO (natural bond orbital) 計算の結果、励起された白金アセチリド錯体はキノイド構造を分子全体に拡張するため、コンフォメーション変化を起こし隣接する炭素の  $p_z$  軌道から白金の  $p_z$  軌道へ電子を流していることが分かった。この結果から基底状態では存在しなかったフロンティア軌道が白金上に生じた理由が判明した。第三章では、第二章で偶然発見した興味深い現象を掘り下げ、実験事実だけでなく計算によってそのメカニズムを詳細に明らかにしていることから高く評価でき、該当分野での重要度が高いと考えられる。

第四章では、白金と同族元素であるパラジウム錯体の光照射による配位子置換反応に関する内容が述べられている。まず第三章で得られた白金アセチリド錯体の加速的な配位子置換反応がパラジウムアセチリド錯体でも起こりうると想定し、パラジウムアセチリド錯体の DFT 計算及び TD-DFT 計算を行った。その結果、構造緩和後のコンフォメーション変化は白金アセチリド錯体とは異なるもののパラジウム周辺が平面四配位から擬五配位構造へと歪んでいることが判明した。さらにそのフロンティア軌道はパラジウム上に局在化しており、白金アセチリド錯体と同様に光照射で加速的に配位子置換反応が進行する可能性が示された。実際に、パラジウムアセチリド錯体の配位子置換を行うと光照射で加速的に反応が進行した。この検討からカップリング反応における  $sp^2$  炭素を有する酸化的付加錯体に光照射を行うと、トランスメタル化が劇的に加速される可能性が示唆された。そこでトランスメタル化が律速段階である Stille カップリング反応の光加速の検討が行われた。その結果、UV 照射を行った条件では  $50^\circ\text{C}$  という低温かつ 30 分という短い時間で目的化合物が 79% という高い収率で得られた。第三章で得られた知見を用いて触媒反応における重要な素過程であるトランスメタル化の加速に成功しており、光照射による新しいフロンティア軌道の生成というコンセプトの汎用性の高さを提示していることから高く評価できる。

第五章では結論と今後の展開について述べられている。第四章で示されたカップリング反応の光照射による加速をさらに発展させるための手法として、酸化的付加錯体の吸収波長の違いを利用した基質選択的な Stille カップリング反応の開発や、光照射による酸化的付加錯体の活性化を利用した塩基を用いない鈴木-宮浦カップリング反応への展開が紹介されている。

なお本論文の第二章、及び第三章の一部は金子氏が主著者の学 2 | 術論文として出版されており、第四章の内容も投稿に向けて準備中である。

以上のように、本論文で述べられている光照射によるヘテロリティックな開裂を経る加速的な配位子置換反応は既存の錯体化学分野に新たな概念を提唱し、さらに触媒化学への応用の可能性を示しているため、該当分野への貢献は非常に大きいと考えられる。

よって、本論文は博士(学術)の学位請求論文として合格と認められる。