

論文審査の結果の要旨

氏名 遠藤 健一

金属錯体は様々な有用な性質を示す物質群である。従来の金属錯体の合成法は、熱力学的制御による一段階の錯体形成によるものが多いが、速度論的制御を伴う段階的合成法を開発することにより、より多様な金属錯体を高効率・高選択的に構築できる可能性が広がる。

本学位論文は全 4 章からなり、一般には配位子交換が速く速度論的制御が難しい金属錯体について、その制御を可能にする新しい方法を報告している。

第 1 章では、本研究の背景と目的が述べられている。金属と配位子の錯体形成によって得られる金属錯体は、様々な有用な性質を示す。一般に金属錯体の合成は、一段階の錯体形成によるものが多い。しかし、ヘテロレプティック錯体・異種金属錯体・異性体を持つ錯体の場合、複数の生成物が生成しうるため、錯体形成に選択性を持たせることが望まれる。これまでに、段階的な反応により速度論的制御を行った合成例が報告されているが、それらの対象は、配位子交換の遅い金属錯体がほとんどである。この背景のもと、本研究は、配位子交換の速い金属錯体の合成についても速度論的制御を可能にするための新しい方法を開発することを目的とした。第 2 章では異種金属錯体、第 3 章では *chiral-at-metal* 錯体の新しい合成方法について述べている。

第 2 章では、速度論的制御による異種金属錯体の新しい選択的合成法について述べている。最初に、異種金属錯体の定義と有用性について説明し、異種金属錯体を選択的に合成するには速度論的制御が重要であることを述べている。これまでの異種金属錯体の合成には、逐次的な錯体形成または金属交換反応が用いられてきたが、配位子交換の速い金属錯体への適用は困難であることを指摘している。これに対して、本研究では酸化還元反応と金属交換反応とを組み合わせる方法を考案した。具体的には、非等価な配位部位を持つ配位子と酸化還元活性なコバルト(II)およびニッケル(II)を用い、錯体形成・位置選択的酸化・位置選択的金属交換・還元 of 4 段階の反応により、コバルト(II)-ニッケル(II)異種金属錯体の選択的な合成を達成している。各反応で得られた金属錯体の構造は、核磁気共鳴分光法、質量分析、単結晶 X 線回折、X 線光電子分光法、紫外可視吸収スペクトルによって同定された。最終生成物は、従来の一段階法では合成が不可能であり、本方法が極めて有効であることを示した。

第3章では、金属が不斉中心である四面体型 **chiral-at-metal** 錯体の合成方法について述べている。化学におけるキラリティの重要性について述べた後、**chiral-at-metal** 錯体を紹介している。特に、キラル配位子を持たない **chiral-at-metal** 錯体は構造が単純でデザインの幅が広く、応用範囲が広がりつつあることが述べられている。しかしながら、これまでの研究は主に八面体型錯体に関するものであり、一般に配位子交換が速い四面体型 **chiral-at-metal** 錯体の合成は挑戦的な課題であることが述べられている。本章は、配位子の緻密な分子設計により、四面体型錯体の金属中心の絶対配置を速度論的に安定化し、エナンチオ選択的合成に適用する方法の開発について述べている。具体的には、強力で非平面的に配位する非対称な三座配位子を用いることで、活性な配位部位を残しつつ四面体型金属中心の絶対配置を安定化するという設計方針が立てられた。更に、酸性なキラル配位子を活性配位部位に一時的に結合させることでエナンチオ選択的な合成を行うという方法が考案された。合成した配位子と亜鉛(II)との錯体形成・キラル配位子による不斉誘導・キラル配位子の除去の三段階の反応により、四面体型 **chiral-at-metal** 亜鉛(II)錯体を 99%以上の高いエナンチオ選択性で合成することに成功した。各錯体の構造は核磁気共鳴分光法、単結晶 X 線回折、元素分析により同定された。また、キラル配位子による不斉誘導の段階では、類縁体のキラル配位子との比較などから、弱酸性のキラル配位子により三座配位子の配位能が弱められることが重要であることを明らかにした。合成した錯体の絶対配置についても、ベンゼン中 70 °C で 24 時間加熱してもラセミ化が 0.35%しか進行しないという、非常に高い安定性が示され、四面体型錯体としては画期的な成果である。最後に、本錯体の活性な配位部位を利用して、不斉触媒反応への適応を行っている。高エナンチオ選択的な Oxa-Diels–Alder 触媒反応に成功している。また、基質が配位した錯体の構造解析などを行い、選択性の機構も明らかにした。これらの結果は、本方法が四面体型 **chiral-at-metal** 錯体に活性配位部位を導入する方法として有用であることを示した。以上より、本方法により開発された四面体型 **chiral-at-metal** 錯体は、金属錯体の不斉誘導や不斉反応への応用の幅を大きく広げるものであることを実験的に証明した。

第4章では、本研究の結論についてまとめられている。

以上、本研究の成果より金属錯体の合成に対する有用な知見が得られ、今後の超分子化学や錯体化学の発展に寄与する独創性のある大きな成果が導かれたと認められる。なお、本論文第2章は塩谷光彦・宇部仁士・佐藤寛泰との共同研究であり、第3章は塩谷光彦・劉鳶飛・宇部仁士・長田浩一との共同研究であるが、論文提出者が主体となって研究手法の立案、分析及び検証を行ったもので、論文提出者の寄与が十分であると判断する。

したがって、博士(理学)の学位を授与できると認める。