

(第3号様式) (Form No. 3)

## 学位論文要旨 Dissertation Summary

氏名 (Name) 瀧本 和誉

論文名: 配位化学に立脚したキラル構造の構築とその応用: 金属錯体の合成と分子キラリティ認識

(Dissertation Title) Construction of Chiral Structures Based on Coordination Chemistry and its Applications: Syntheses of Metal Complexes and Chiral Recognition

金属イオンと有機配位子から構成される金属錯体は、その無限の組み合わせから多彩な化学・物理学的性質を示す。本研究ではシクロメタレート型イリジウム(III)錯体を取り上げた。この錯体は、可視光領域に高い発光特性を示すとともに、配位構造に起因した  $\Delta$  体、 $\Lambda$  体のキラリティを有している。最近になって、光学活性なイリジウム錯体を利用して、不斉触媒や円偏光発光材料への応用研究が行われるようになってきた。一方で、光学活性なイリジウム錯体は合成および光学分割を含む精製の困難さゆえに未だ報告例は少なく、合成法も未確立である。本博士論文では、キラル金属錯体の合成法およびその機能性の開拓を目的として、配位化学に立脚したキラル構造の構築とその分子キラリティ認識への応用に関する研究を行った。

まず、配位子 benzo[*h*]quinoline の 2 位に butyl 基を導入した 2-butyl-benzo[*h*]quinoline (2-BubzqH) を合成した。この配位子と塩化イリジウムを反応させた結果、これまでに報告例のない配位不飽和な 5 配位イリジウム錯体  $[\text{Ir}(2\text{-Bubzq})_2\text{Cl}]$  を合成・単離した。 $[\text{Ir}(2\text{-Bubzq})_2\text{Cl}]$  は結晶中で歪んだ四角錐形構造をしていることが分かった。また、butyl 基の  $\alpha\text{-CH}_2$  水素と塩素の間で水素結合していることが示唆された。

特筆すべきことに、 $[\text{Ir}(2\text{-Bubzq})_2\text{Cl}]$  はキラルカラムを用いた高速液体クロマトグラフィー法によって、ジクロロメタン溶液中で光学分割可能であることが分かった。これまでに報告されている類似構造を有する置換活性な金属錯体とは対照的であった。さらに、振動円二色性分光測定により、 $[\text{Ir}(2\text{-Bubzq})_2\text{Cl}]$  は重クロロホルム中で 5 配位構造を保っている

ことを明らかにし、絶対配置 ( $\Delta$  体、 $\Lambda$  体) を決定した。

[Ir(2-Bubzq)<sub>2</sub>Cl]はジクロロメタン溶液中で赤色、エタノール溶液中で黄色を示すことが分かった。[Ir(2-Bubzq)<sub>2</sub>Cl]のエタノール溶液から得られた単結晶を X 線構造解析した結果、エタノール (EtOH) 分子が配位した 6 配位イリジウム錯体[Ir(2-Bubzq)<sub>2</sub>(EtOH)Cl]であることが分かった。このことから溶媒に依存した色変化は、配位不飽和サイトへの溶媒分子の配位によって引き起こされることを明らかにした。

さらに、[Ir(2-Bubzq)<sub>2</sub>Cl]と単座配位子である一酸化炭素 (CO) は、ジクロロメタン溶液中で迅速に反応することが分かった。単結晶 X 線構造解析から得られた錯体は CO 付加体 [Ir(2-Bubzq)<sub>2</sub>(CO)Cl]であることを明らかにした。加えて、[Ir(2-Bubzq)<sub>2</sub>Cl]と二座配位子である 1,10-phenanthroline (phen) は、ジクロロメタン溶液中で迅速に反応し、塩素原子と phen 分子が置換した[Ir(2-Bubzq)<sub>2</sub>(phen)]Cl を与えることが分かった。この高い反応性は類似配位子を有する二量体[Ir(bzq)<sub>2</sub>Cl]<sub>2</sub>とは対照的であった。

[Ir(2-Bubzq)<sub>2</sub>Cl]のエナンチオマーは同様に CO および phen と反応し、絶対配置を保ったまま、光学活性な[Ir(2-Bubzq)<sub>2</sub>(CO)Cl]および[Ir(2-Bubzq)<sub>2</sub>(phen)]Cl を与えることが分かった。この結果から、[Ir(2-Bubzq)<sub>2</sub>Cl]のエナンチオマーが光学活性な 6 配位イリジウム錯体の有用な前駆体となることを示した。本研究により、不斉触媒や円偏光発光材料として有用な光学活性なシクロメタレート型イリジウム錯体の新たな合成を確立した。

イリジウム以外の金属元素を用いた分子キラリティ認識として、アキラル配位子を有する亜鉛錯体による NMR キラルセンシングを実証した。まず、benzyl 基を有するサレン様配位子 **L** と酢酸亜鉛(II)を反応させ、亜鉛錯体 **L**·2Zn·3AcO を合成した。次に、キラル分子 2-phenoxypropionic acid (**PPA**) の存在下で **L**·2Zn·3AcO の <sup>1</sup>H NMR スペクトルを測定した。その結果、配位子 **L** の benzyl 基の CH<sub>2</sub> 水素が、**PPA** の鏡像体過剰率 (*ee*) に応じた NMR シグナル分裂を示すことが分かった。NMR シグナルの分裂幅と **PPA** の *ee* が比例関係を示すことを利用して、**L**·2Zn·3AcO によるキラル分子の光学純度検出を達成した。NMR 滴定および温度可変 NMR から、錯形成過程や溶液中での構造を詳細に解析し、**L**·2Zn·3AcO の酢酸イオン AcO とキラル分子 **PPA** が共配位子交換に基づくキラル情報伝達のメカニズムを明らかにした。さらに、この共配位子交換系では、希釈してもキラルゲスト分子が解離せず、低濃度のキラル分子のキラルセンシングが可能であることを見出した。このような低濃度検出は、これまでに報告されている水素結合を介したホスト-ゲスト錯体の系では達成不可能である。

以上の研究内容を総括すると、本博士論文では光学活性な金属錯体を合成し、その分子キラリティ認識への応用を行った。その結果、これまでに報告のない配位不飽和な 5 配位イリジウム錯体[Ir(2-Bubzq)<sub>2</sub>Cl]を単離した。さらに、[Ir(2-Bubzq)<sub>2</sub>Cl]が光学活性な 6 配位錯体の有用な前駆体になることを見出した。また、イリジウム以外の金属錯体による実証として、アキラル配位子を有する亜鉛錯体を用いた NMR キラルセンシングを達成した。これらの研究により得られた知見は、光学活性な金属錯体の新たな合成法およびその機能化のための新たな指針を提供することが期待される。