

(第6号様式)

## 学位論文審査の結果の要旨

氏名	灌本 和 誉
審査委員	主査 佐藤 久子
	副査 内藤 俊雄
	副査 座古 保
	副査 小原 敬士

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

### 審査結果の要旨

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と両者の性質の協同効果により単独では実現不可能な多様かつ高次の化学・物理学的性質を示す機能性物質である。本研究において申請者がターゲットとしたシクロメタレート型イリジウム(III)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ことから着目されている金属錯体である。しかしその一方で、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。本博士論文はこの問題に挑戦するために、配位合成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展開したものである。

まず、配位不飽和型イリジウム錯体についての研究を行った。これまでシクロメタレート型イリジウム錯体は塩素架橋の2量体からの合成手法によりすべて6配位構造として報告されている。本申請者は有機配位子の置換基を工夫し、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の合成と単離に成功した。特筆すべきことに、この錯体は光学分割が可能であり、安定な光学活性体( $\Delta$ 体、 $\Lambda$ 体)を得ることができた。得られた配位不飽和型錯体について、その固体状態や溶液状態での詳細構造を各種分析手法により明らかにし、その特異性を示した。例えば、空いたサイトゆえの電子状態によって各種溶媒に応じたソルバトクロミズム性を見出した。さらに、空いたサイトへの迅速で温和な反応性を明らかにし、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。このように、種々の合成実験や解析を積み重ねることで、どのような場合に安定な配位不飽和5配位イリジウム錯体が単離されるかを明らかにした。本研究により、光不斉触媒や円偏光発光材料としての機能性が期待される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法を確立した。

また、分子キラリティ認識への応用として、アキラル配位子を有する亜鉛錯体の合成をおこなった。その錯体とキラル分子のNMR(核磁気共鳴分光法)によるキラルセンシングを実証した。さらに、本申請者は錯体形成過程や溶液中での構造を詳細に解析し、キラル情報伝達のメカニズムを明らかにした。

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ものである。これらの研究により得られた知見は、新たなキラル金属錯体化学分野を切り拓く成果であると判断される。

以上の成果は王立化学会の無機化学系雑誌 Dalton Trans.(IP. 4.390, backcover)および、アメリカ化学会の物理化学系雑誌 J. Phys. Chem. Lett.(IP. 6.475)に申請者が第

1 筆者として掲載された。その他日本化学会(Bull. Chem. Soc. Jpn.(2021BSCJ 賞))、王立化学会 (Phys. Chem. Chem. Phys. (2018Hot Article)) を含む 12 報の英文原著論文、1 報の英文総説として発表済みである。これらの成果は学位を授与するに相応しい内容があり、論旨の展開や考察も適切と判断された。

本論文に関する公聴会は令和 4 年 2 月 8 日に愛媛大学理学部で開催され、1 時間の講演をおこない、本申請者による独創性、新規性に値する成果であること、綿密に実験がなされていることを確認した。また、十分な結果の考察もなされており、研究倫理の点からも適切に記載されていることを確認した。

以上のことから、4 名の論文審査委員は、全員一致して本論文が博士の学位を授与するに値するものと判定した。