

論文の内容の要旨

論文題目 “Synthesis, Structure and Properties of Sandwich-Type Fullerene-Transition Metal Complexes”
(サンドイッチ型フラーレン-遷移金属錯体の合成、構造及び性質)

氏名 國信 洋一郎

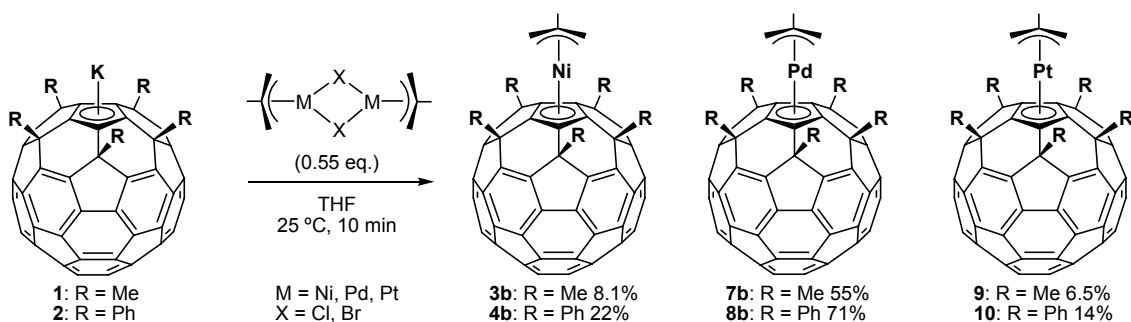
第1章 序

フラーレン-遷移金属錯体は、特異な立体的・電子的性質を有するフラーレン部位と触媒活性や電氣的・磁氣的性質を有する遷移金属部位の性質を合わせ持つ、新たな機能性分子として振る舞うことが期待される。これまでにも、フラーレン-遷移金属錯体の合成に関する研究がなされてきたが、低収率・低選択性、および低原子価の遷移金属錯体しか合成できないなどという問題点があった。著者は修士課程において、5員環の周りに5つの置換基を有するフラーレン誘導体をシクロペンタジェニル型配位子として用いることで、いくつかの遷移金属錯体の合成に成功した。

今回、フェロセンとフラーレン部位が直接結合した“バッキーフェロセン”を中心に、フラーレン-遷移金属錯体の性質の解明およびその応用について検討したので以下報告する。

第2章 ニッケル、パラジウムおよび白金錯体-C₆₀Ph₅配位子の安定化効果

フラーレン5重付加体のカリウム塩 C₆₀R₅K (**1**: R = Me, **2**: R = Ph)と [MX(CH₂C(Me)CH₂)]₂ (M = Ni, Pd, Pt; X = Cl, Br)とのトランスメタル化により、サンドイッチ型ニッケル、パラジウムおよび白金錯体 M(η^3 -CH₂C(Me)CH₂)(η^5 -C₆₀R₅) (**3b**: M = Ni, R = Me; **4b**: M = Ni, R = Ph; **7b**: M = Pd, R = Me; **8b**: M = Pd, R = Ph; **9**: M = Pt, R = Me; **10**: M = Pt, R = Ph)の合成に成功した。パラジウム錯体 **7b**, **8b** に関しては、X線結晶構造解析によりその詳細な構造を明らかにした。

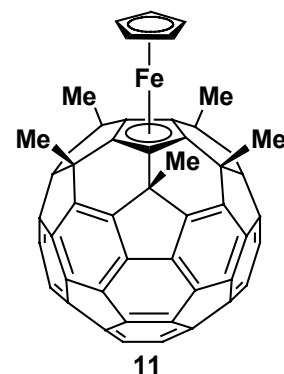


空气中、トルエン溶液の状態、ニッケル錯体 **3b** は 25 °C で 5 日間放置後 30% 残留したのに対し、**4b** は 80 °C で 15 時間加熱しても分解は見られなかった。これらの結果は、ニッケル錯体 Ni(allyl)Cp が空气中室温で速やかに分解することとは対照的である。このことにより、フラーレン配位子、特に C₆₀Ph₅ 配位子の錯体安定化効果を確認できた。

第 3 章 バッキーフェロセン-その諸性質

フェロセンとフラーレンが直接結合したバッキーフェロセン Fe(η^5 -C₅H₅)(η^5 -C₆₀Me₅) (**11**) は、フェロセンとフラーレンの両方の性質を合わせ持つ新たな機能性分子として働くことが期待される。そこで今回、**11** についていくつかの性質を調べた。

¹H および ¹³C NMR スペクトルの測定より、**11** は C_{5v} の対称性を有することが示された。INEPT 測定により、C(Me) および C(Cp) における結合水素原子核とのカップリング定数 ¹J_{C-H} はそれぞれ 129, 159 Hz であり、C(Me) および C(Cp) の ¹J_{C-H} の値として妥当である。また、H(MeFCp) と H(Cp) の縦緩和時間 (T₁) はそれぞれ 0.55 および 1.30 s であり、これらの値も H(Me) および H(Cp) の T₁ の値として妥当であった。



バッキーフェロセン **11** は、酸素、水、熱および光に対して極めて安定である。真空下 200 °C で 24 時間加熱、もしくはベンゼン溶液を 400 W の高圧水銀灯で光照射しても分解は見られなかった。このような安定性は、機能性分子またはその骨格として利用可能だということを示している。実際、C₆₀ に比べると活性は低いものの、フェロセン FeCp₂ では見られない光増感剤としての活性を示した。

理論計算により、バッキーフェロセン **11** はただ単にフェロセンとフラーレン部位が結合しているだけでなく、分子内で電子的に共役していることが示された (Figure 1)。この結果は、バッキーフェロセンにおいて、フェロセン部位と

フラーレン部位の特長を掛け合わせた性質の発現を期待させるものである。

骨格が安定であることは、過酷な反応条件での化学修飾が可能であることを示唆している。バッキーフェロセン **11** のシクロペンタジエニル部位はフェロセン FeCp_2 の Cp 部位同様芳香族性を有することが、 $^1\text{H NMR}$ や X 線結晶構造解析により明らかである。そこで、求電子的な反応であるフリーデル-クラフツアシル化を行った。バッキーフェロセン **11** に対して酸塩化物 RCOCl ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}, \text{CH}=\text{CHPh}$) と AlCl_3 を作用させることにより、対応するアシルバッキーフェロセン $\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{COR})(\eta^5\text{-C}_{60}\text{Me}_5)$ (**13a**: $\text{R} = \text{Me}$; **13b**: $\text{R} = \text{Ph}$; **13c**: $\text{R} = \text{CH}=\text{CHPh}$) を得た。

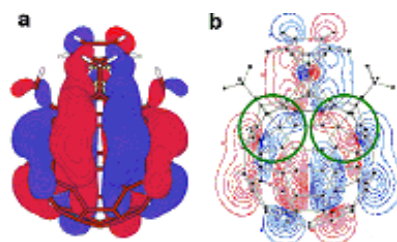
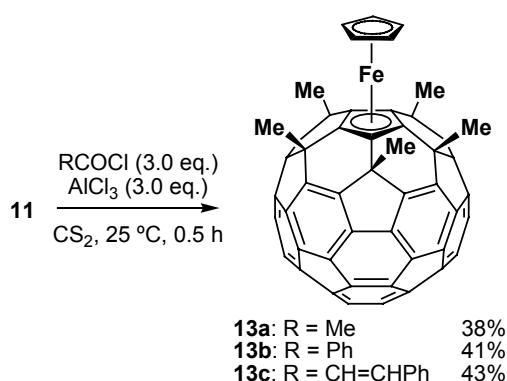


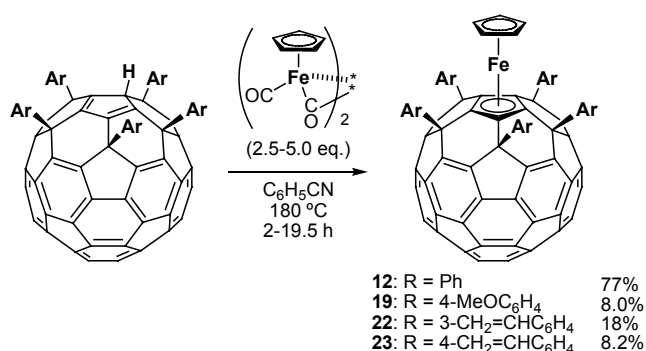
Figure 1. バッキーフェロセン11の分子軌道 (HOMO-11) (a) 3D Snapshot. (b) Counter plot.



サイクリックボルタンメトリーの測定より、バッキーフェロセン **11** はフェロセン FeCp_2 同様可逆的な酸化を受けることが分かった。そこで、酸化剤による **11** の酸化を検討した。バッキーフェロセン **11** をアミニウム塩 $[(4\text{-BrC}_6\text{H}_4)_3\text{N}][\text{SbCl}_6]$ を用いて酸化することにより、フェロセン FeCp_2 同様バッキーフェロセンのフェロセン部位が酸化され、対応するバッキーフェロセニウム $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_{60}\text{Me}_5)][\text{SbCl}_6]$ (**14**) を与えた。EPR スペクトルでは、フェロセニウムに特徴的なシグナルが $g_{\parallel} = 3.94$ および $g_{\perp} = 1.57$ に観測された。また、Mössbauer スペクトルにおいては、異性体シフト値が $0.573(7)$ mm/s、四極分裂の値が $0.185(7)$ mm/s であり、こちらもフェロセニウムに特徴的なシグナルが観測された。これらの観測結果はいずれもバッキーフェロセニウムの生成を示唆するものである。

C_{60}Me_5 以外のフラーレン配位子でもバッキーフェロセンを合成できた。すなわち、メチル基よりかさ高いフェニル基を5つ有するフェニルバッキーフェロセン $\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_{60}\text{Ph}_5)$ (**12**) や官能基を有するメトキシフェニルバッキーフェロセン $\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)[\eta^5\text{-C}_{60}(4\text{-MeOC}_6\text{H}_4)_5]$ (**19**) の合成に成功した。また、化学修飾の足がかりとなりうるビニル基を5つ有するビニルフェニルバッキーフェロセン $\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)[\eta^5\text{-C}_{60}(3\text{-CH}_2=\text{CHC}_6\text{H}_4)_5]$ (**22**) および $\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)[\eta^5\text{-C}_{60}(4\text{-CH}_2=\text{CHC}_6\text{H}_4)_5]$ (**23**) の合成にも成功した。いずれのバッキーフェロセンも、その詳細な構造は X 線結晶構造解析により明らかにした。こ

のように、種々のバッキーフェロセンが合成できたことは、バッキーフェロセンを基本骨格として、さらなる化学修飾による機能性分子の構築が可能だということを示している。



サイクリックボルタンメトリの測定により、フェニルバッキーフェロセン **12** は可逆的な 1 電子酸化と 2 段階の 1 電子還元を受けることが分かった。メチルバッキーフェロセン **11** の酸化還元電位が $E_{1/2}^{ox} = 0.22 \text{ V}$, $E_{1/2}^{red1} = -1.46 \text{ V}$ であるのに対し, **12** では $E_{1/2}^{ox} = 0.50 \text{ V}$, $E_{1/2}^{red1} = -1.36 \text{ V}$ だった。この結果は, **9** に比べ **12** が酸化を受けにくく還元を受けやすいことを示している。このことは, C_{60}Me_5 に比べ C_{60}Ph_5 配位子の方が電子求引性であることに対応している。

第 4 章 フラーレン-ハライドを利用したフラーレン-遷移金属錯体の合成

カリウム塩 $\text{C}_{60}\text{R}_5\text{K}$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$) と種々のハロゲン化剤を反応させることにより、対応するフラーレンフッ化物 $\text{C}_{60}\text{R}_5\text{F}$ (**28a**: $\text{R} = \text{Me}$; **29a**: $\text{R} = \text{Ph}$)、塩化物 $\text{C}_{60}\text{R}_5\text{Cl}$ (**28b**: $\text{R} = \text{Me}$; **29b**: $\text{R} = \text{Ph}$) および臭化物 $\text{C}_{60}\text{R}_5\text{Br}$ (**28c**: $\text{R} = \text{Me}$; **29c**: $\text{R} = \text{Ph}$) の合成に成功した。

フラーレンブロミド **28c** と低原子価遷移金属錯体との反応により、レニウムトリカルボニル $\text{Re}(\eta^5\text{-C}_{60}\text{Me}_5)(\text{CO})_3$ (**31**)、鉄ブロモジカルボニル錯体 $\text{FeBr}(\eta^5\text{-C}_{60}\text{Me}_5)(\text{CO})_2$ (**32**) およびコバルトジカルボニル錯体 $\text{Co}(\eta^5\text{-C}_{60}\text{Me}_5)(\text{CO})_2$ (**33**) の合成に成功した。トランスメタル化や C-H 結合活性化を経る反応のみならずフラーレンハライドと低原子価遷移金属錯体とのトランスメタル化によりフラーレン遷移金属錯体が合成できたことは、合成法の幅が広がったことを意味し、種々のフラーレン遷移金属錯体が合成できる可能性を示唆するものである。

第 5 章 結論

フラーレン-遷移金属錯体を種々の方法により合成し、その性質を調べた。その結果、 C_{60}Ph_5 配位子の錯体安定化効果を見出した。また、バッキーフェロセンの安定性に基づき、可逆的な酸化や配位子の化学修飾を行った。今後、これらの知見をもとに、不安定な金属化学種の単離やフラーレン-遷移金属錯体を基盤とした機能性材料への応用が期待できる。