

論文審査の結果の要旨

氏名 國信 洋一郎

本論文は五章から構成されており、フラーレン誘導体をシクロペンタジエニル型の配位子として有する各種遷移金属錯体の合成、構造解析およびその性質の解明について述べられている。

第一章では、フラーレン - 遷移金属錯体の背景をいくつかの具体例をあげて示すとともに、論文提出者が修士課程において得た知見に基づいて本研究を行うに至った経緯と本研究の目的が述べられている。

第二章では、10 族遷移金属であるニッケル、パラジウムおよび白金の各種 π -アリル型錯体の合成、構造、電気化学的性質およびフラーレン配位子の錯体安定化効果について述べられている。その中でも各種パラジウム錯体に関しては、X 線結晶構造解析によりその詳細な構造を明らかにしている。また、サイクリックボルタンメトリーにより、配位子の違いに着目しながらその電気化学的性質を明らかにしている。普通のシクロペンタジエニル配位子を有する π -アリルニッケル錯体は酸素に対してきわめて不安定であるのに対し、フラーレンニッケル錯体は空气中安定であるという結果より、フラーレン配位子の錯体安定化効果を明らかにしている。 $C_{60}Me_5$ 配位子よりも、より立体的にかさ高く電子求引性の強い $C_{60}Ph_5$ 配位子において、その安定化効果は顕著に見られている。

第三章では、フェロセンと 5 つの置換基を有するフラーレン誘導体が融合したハイブリッド分子であるバッキーフェロセンの合成、構造及び性質の解明について述べられている。バッキーフェロセンが酸素、光、熱及び光に対して安定であることを示している。このような安定性は、機能性分子もしくはその基本骨格として利用可能だということを意味している。実際、 C_{60} に比べると活性は低いものの、

普通のフェロセンでは見られない光増感作用を有することを明らかにしている。また、理論計算により、フェロセン部位とフラレン部位がただ単に融合しているだけでなく、フラレン骨格内でのホモ共役により電子的に相互作用していることを明らかにしている。このことは、フェロセン部位とフラレン部位の特徴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、過酷な条件化での化学修飾が可能であることを示唆している。フェロセンと同様、バッキーフェロセンのシクロペンタジエニル配位子も芳香族性を有していることが $^1\text{H NMR}$ や X 線結晶構造解析の結果から明らかであることから、シクロペンタジエニル配位子に対する求電子置換反応（フリーデル-クラフツアシル化反応）による化学修飾が可能であることを明らかにしている。電気化学的測定により、バッキーフェロセンはフェロセン同様可逆的な酸化を受けること、およびフラレンと同様可逆的な還元を受けることを明らかにしている。酸化剤を用いた化学的な酸化に引き続く各種物理測定により、酸化体であるバッキーフェロセニウムの生成を確認している。また、フラレン上の 5 つの置換基に官能基を有する各種官能基化バッキーフェロセンの合成にも成功し、X 線結晶構造解析により、それらの詳細な構造を明らかにしている。

第四章では、各種フラレン-ハロゲン化物（フッ化物、塩化物、臭化物およびヨウ化物）の合成、構造、電気化学的性質およびフラレン-臭化物を用いたフラレン-遷移金属錯体の合成について報告している。サイクリックボルタンメトリーの結果から、フラレン-塩化物および臭化物の炭素-ハロゲン結合は還元により容易に切断可能であることが示されている。このことは、フラレン-ハロゲン化物と低原子価遷移金属錯体との反応により、フラレン-遷移金属錯体の合成が可能であることを示唆している。実際、フラレン-臭化物と対応する低原子価遷移金属との反応により、レニウムトリカルボニル、鉄プロモジカルボニルおよびコバルトジカルボニル錯体の合成に成功している。これまでにトランスメタル化や C-H 結合の活性化を経る錯体合成法は報告されていたが、本研究により報告されているフラレン-ハロゲン化物と低原子価遷移金属錯体との反応は、フラレン-遷移金属錯体の新規な合成法であり、トランスメタル化や C-H

結合の活性化を経る錯体合成法と共に、今後さらに幅広いフラーレン-遷移金属錯体の合成が期待される。

第五章では、各章ごとに本研究のまとめを行っており、今後の展望についても述べられている。

なお、第三章のバッキーフェロセンの理論計算の部分は山中正浩氏との共同研究であり、第四章の鉄プロモジカルボニル錯体からのいくつかの錯体への誘導の部分は村松彩子氏との共同研究であるが、論文提出者が主体となって検討を行ったもので、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）を授与できると認める。