

## 論文審査の結果の要旨

氏名 丸山優史

本論文は 5 章からなり，ボウル型フラレン配位子を立体保護基や反応場として用いた準安定コバルト錯体の捕捉，キャラクタリゼーション，及びその反応について論じられている。

第 1 章はイントロダクションであり，研究の背景，特に化学反応における立体的な影響の重要性について述べられており，特異的な立体効果を持つ反応場の意義について論じている。その中でボウル型フラレン配位子が持つ高い可能性について述べ，その基本的な性質について解説をするとともに本研究の意義について明らかにしている。

第 2 章はボウル型フラレン配位子によって捕捉された準安定コバルトトリカルコゲニド錯体の合成とキャラクタリゼーションについて述べている。本研究で得られたコバルトトリカルコゲニド錯体はボウル型空間内部の立体的な制限によって初めて発見・単離された準安定相であった。さらにコバルトトリカルコゲニド錯体は孤立電子対と空軌道の共役による  $6\pi$  電子系というこれまで知られていなかった形式の芳香族性を有していることも明らかとなった。反応性についても検討されており，準安定コバルトトリカルコゲニド錯体が持つ興味深い性質の全体像について明らかにされている。

第 3 章はボウル型フラレン配位子によって捕捉された準安定コバルトトリカルコゲニド錯体の特徴を活かした C-H 官能基化反応について述べている。本章ではコバルトトリカルコゲニド錯体の安定性の起源の一つである芳香族性を失わせることで高エネルギー化学種をボウル型反応場内部に作り出し，それらを C-H 官能基化反応に適用した研究について述べられている。ここでは特に硫黄ラジカルの付加による脱芳香族を利用した機能性コバルト錯体の創出に注目し，その反応性について明らかにすることで不活性結合官能基化の新たな方法論を提供した。さらに，一連の C-H 官能基化反応によって得られたコバルトフラレン錯体の光電気化学特性や励起状態における挙動などについても詳しく検討されており，その光機能性に関する興味深い知見が得られている。

第 4 章はボウル型フラーレン配位子をテンプレート空間として利用したコバルト-硫黄クラスター錯体の合成について述べている。コバルト-硫黄クラスターは触媒や半導体材料の構造モチーフとして期待されている一方で、その精密合成は困難であった。そこで本研究ではボウル型配位子に注目し、第 2 章の研究で得られた準安定コバルトトリスルフィド錯体を原料としてコバルト-硫黄クラスター錯体の精密合成の研究を行っている。検討の結果、コバルト-硫黄系では初となるダブルキューバン様クラスターの精密合成に成功し、その構造も単結晶 X 線構造解析によって明らかとなり、ボウル型空間のテンプレート効果についても明らかとなった。得られたクラスター錯体の基礎的な物性についても検討されており、クラスター精密合成の化学の発展に大きな寄与をもたらす結果であった。

第 5 章は本研究の総括である。第 2 章から第 4 章で述べられた研究の意義を述べるとともに、それらの研究に基づいた今後の展望について述べている。

なお、本文第 2 章は松尾豊博士・中村栄一博士・永瀬茂博士・Jing-Dong Guo 博士との共同研究、第 3 章は松尾豊博士・中村栄一博士・Girk M. Guldi 博士・Matthias König 氏との共同研究、第 4 章は松尾豊博士・大越慎一博士・井元健太氏との共同研究であるが、どの章についても論文提出者が主体となって研究の計画及び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。

本研究はボウル型空間の立体的な特徴に注目し、その内部での準安定錯体の研究を通してその広範な可能性について明らかにしたもので、非常に意義深い。本研究は従来の方法論では得ることのできなかつた準安定構造の創出と応用について興味深い知見を与え、そのさらなる発展についても大いに期待が持てるものである。したがって、本論文は博士（理学）の学位を授与できる価値のあるものと認める。