

## 論文審査の結果の要旨

氏名 山田 美穂子

曲面状  $\pi$  共役化合物コラニュレンは  $\pi$  曲面に由来する曲面反転挙動や構造異方性など特徴的な性質を有するため、平面状  $\pi$  共役化合物とは異なる性質や機能の発現が期待できる。このような  $\pi$  曲面は凹凸両面に多様な配位部位を有することから、有機化合物としてだけでなく錯体形成の配位子としても近年注目を集めてきた。コラニュレンから合成された錯体の多くは  $\pi$  配位錯体で、曲面周縁部での金属配位による  $\sigma$  配位錯体は比較的少ない。 $\sigma$  配位錯体形成は  $\pi$  曲面の拡張や分子間相互作用などを誘導しうるため、 $\sigma$  配位錯体合成法の確立は新たな構造・機能制御法を提示できると考えられる。本研究では、周縁部による  $\sigma$  配位形成法の一つとして、触媒能、発光など興味深い反応性や物性を示すシクロメタル化に着目し、コラニュレン周縁部の化学修飾による新規シクロメタル化錯体の開発を目指した。そのために、まず配位子としてピリジル基修飾型コラニュレンを設計・合成し、錯体合成および得られた錯体の構造について検討を行った。

本論文は全4章から成り、第1章においてはコラニュレン化合物およびシクロメタル化錯体に関する背景や本研究の目的が詳細に述べられている。

第2章では、新規シクロメタル化配位子の設計・合成およびモノシクロメタル化錯体の合成とその構造について述べられている。まず、 $\pi$  曲面を有する新規シクロメタル化配位子として2-ピリジルコラニュレン (**1**) を合成した。吸収スペクトルおよび結晶構造から、配位子 **1** ではコラニュレンとピリジル環の間の共役が弱いことが見出された。次に、四配位平面型金属イオンの中で比較的配位子交換の速い  $\text{Pd}^{\text{II}}$  イオンを用いて、配位子 **1** のモノシクロメタル化  $\text{Pd}^{\text{II}}$  錯体を合成し、その構造解析を行った。その結果、配位子 **1** と  $\text{Pd}^{\text{II}}$  イオンの反応から  $\text{Pd}^{\text{II}}$  錯体が2種類の化合物の9:1混合物として生成した。 $^1\text{H NMR}$  および  $\text{ESI-TOF mass}$  スペクトルより、これらはシクロメタル化  $\text{Pd}^{\text{II}}$  錯体  $[\text{Pd}(\text{H}_1\text{1})(\text{CH}_3\text{CN})]\text{BF}_4$  の脱プロトン位の異なる2種類の構造異性体 **2a** および **2b** であることが明らかとなった。この混合物の結晶化により錯体 **2a** を板状結晶および針状結晶の混合物として収率31%で単離することに成功した。錯体 **2a** の板状結晶の単結晶 X 線構造解析を行ったところ、四配位平面型のモノシクロメタル化  $\text{Pd}^{\text{II}}$  錯体 **2a** の構造が明らかとなった。この構造では、シクロメタル化により  $\pi$  共役が拡張し、 $\pi$  曲面が浅くなっていた。結晶構造中においては、 $\text{Pd}^{\text{II}}$  錯体 **2a** は二つのコラニュレン間の  $\pi$ - $\pi$  相互作用によりカラム状の一次元集積構造を構築していることが明らか

となった。このことは、配位子 **1** が二つのピリジル環の間の  $\pi$ - $\pi$  相互作用および CH- $\pi$  相互作用によりネットワーク状構造を構築している結果と対照的である。また錯体 **2a** の針状結晶の結晶構造解析を行ったところ、異なるパッキング構造が明らかとなった。この結晶中では、錯体 **2a** がコラニュレンとピリジル環の間の  $\pi$ - $\pi$  相互作用によりカラム状構造を構築していた。したがって、板状結晶と針状結晶は錯体 **2a** の二つの結晶多形であることが示された。また、錯体 **2a** は溶液中でも  $\pi$ - $\pi$  相互作用による積層構造を形成していることが示唆された。さらに、キラル配位子 (1*R*,2*R*)-(-)-1,2-diaminocyclohexane を用いて Pd<sup>II</sup> 錯体の反転速度計算を試みたところ、183 K 以上では NMR のタイムスケールより反転が速いことが確認された。また、この実験からは配位溶媒 CH<sub>3</sub>CN の交換により更なる構造拡張が可能であることも示された。

第3章では、配位子 **1** のトリスクロメタル化錯体の合成について述べられている。六配位八面体型金属イオンの一つとして発光特性などに興味をもたれる Ir<sup>III</sup> イオンを用いて、配位子 **1** から *mer*-トリスクロメタル化 Ir<sup>III</sup> 錯体を合成した。メリディオナル体の合成法は、*mer*-トリスフェニルピリジナト Ir<sup>III</sup> 錯体においてビスクロメタル化 Ir<sup>III</sup> 錯体を用いる経路が確立されている。そこで、同様の合成法により配位子 **1** からビスクロメタル化 Ir<sup>III</sup> 錯体 [Ir(H<sub>1</sub>**1**)<sub>2</sub>( $\mu$ -Cl)]<sub>2</sub> を合成し、次にトリスクロメタル化 Ir<sup>III</sup> 錯体 Ir(H<sub>1</sub>**1**)<sub>3</sub> を合成した。得られたトリスクロメタル化 Ir<sup>III</sup> 錯体は発光や <sup>1</sup>H NMR スペクトルの対称性から *mer*-体であることが強く示唆された。また、この Ir<sup>III</sup> 錯体は Ir<sup>III</sup> イオン周りに三つの  $\pi$  曲面が集合し、密な構造を構築していることが示された。

第4章では、本論文の総括と今後の展望が述べられている。

以上のように、本博士論文では、新規ピリジルコラニュレン配位子によるクロメタル化錯体を開発した。ピリジルコラニュレンはコラニュレン  $\pi$  曲面の新たな構造修飾・拡張の基盤となり、その錯体は構造・機能創出を介してコラニュレン化学の新しい領域を開拓し、理学の発展に大いに貢献するものである。よって、博士（理学）取得を目的とする学術研究として十分な意義を有する。なお、本論文における各章の研究は他の複数の研究者との共同研究によるものであるが、論文提出者が主体となって実験、解析および考察を行ったものであり、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）の学位を受けるのに十分な資格を有するものと認める。