

## 審査の結果の要旨

氏名 伊藤 宏

本論文は、二官能基化[60]フラーレンの合成とその反応に関する研究について述べたものであり、6章より構成されている。

第1章は序論であり、[60]フラーレンの物理化学的性質と化学反応性、並びに二付加体の構造的特徴、従来の付加位置制御法を述べるとともに、本研究の目的と意義を述べている。

第2章では、二官能基化[60]フラーレンの付加位置を決定するためには参照物質が必須であるとの考えの下に、分取GPC、HPLC、PTLCなどを駆使して、スルホニウムイリドによる[60]フラーレンのtandem二官能基化反応で生成するビス(ホルミルメタノ) [60]フラーレンを系統的に単離・同定している。その結果、従来のBingel反応やPrato反応による $D_{2h}$ 対称の二付加体の単離・同定ではなしえなかったメタノフラーレン橋頭位置換基の配向*in/in*、*in/out*、*out/out*に起因する異性体を含めた多くの参照化合物を提供している。この成果は、二付加体の付加位置ばかりでなく配向をも明確にした点で、二官能基化[60]フラーレンの化学に重要な知見である。また、次章で述べる二付加体の付加位置・配向の決定に極めて有用な情報を与えた。

第3章では、架橋鎖法を適用してビス(ホルミルメタノ) [60]フラーレンを位置選択的に合成するために必須のビス(ホルミルスルホニウムイリド)の合成に挑戦し、汎用性の高い合成経路を確立している。次いで、新規に合成したビス(ホルミルスルホニウムイリド)を用いて位置選択的にビス(ホルミルメタノ) [60]フラーレンを創製し、動力学支配と熱力学支配による位置選択性の相違を明らかにしている。さらに、これらを二官能性モノマーとして用いたポリイミン合成反応の詳細を検討し、得られたポリイミンの構造および物性の解析を行なっている。ここで得られた成果は、[60]フラーレンを主鎖に含むパールネックレス型ポリマーの合成と機能開発に新しい視点を加えるものである。

第4章では、ビス(ホルミルメタノ) [60]フラーレンの2つのホルミル基を区

別して反応させる試みをしている。その結果, *equatorial*-ビス(ホルミルメタノ) [60]フラレーンの2つのホルミル基の反応性は大きく異なり, 片方のホルミル基が選択的に反応することを明らかにしている。この反応性の差を利用し, モイミノメタノ(モノホルミルメタノ) [60]フラレーンを合成している。さらに, これらの第二イミノ化によって, [60]フラレーンを中心に持つ非対称 [60]フラレーン色素三連子を創製している。これらの成果は, *equatorial*-ビス(ホルミルメタノ) [60]フラレーンが含 [60]フラレーン化合物合成の中間体として有望であることを示した点で, 今後の含 [60]フラレーン機能性材料の開発にあたって極めて意義あることである。

第5章では, 第4章の成果を基に, 高度に構造が制御された [60]フラレーンポリイミンを合成すべく, head-to-head, head-to-tail の配向を制御した [60]フラレーン/ジアミン 1:2 および 2:1 ジイミンを合成している。さらに, それらを用いたポリイミンの合成を行っている。このことにより, 付加位置ばかりでなく, 置換基配向, 分子配向などを高度に制御して, [60]フラレーンを主鎖に含むパールネックレス型ポリマーを合成可能であることを明らかにしており, この分野の今後の発展に寄与する成果である。

第6章は本論文の総括であり, 開発した [60]フラレーンの二官能基化反応, 合成したビス(ホルミルメタノ) [60]フラレーンの有用性を述べるとともに, 今後の展望を述べている。

以上のように本論文では, メタノフラレーン橋頭位置換基の配向をも含めた異性体の単離・同定, 一般的ビス(ホルミルスルホニウムイリド)合成法の確立, メタノフラレーン橋頭位置換基の配向を制御したビス(ホルミルメタノ) [60]フラレーンの創製, [60]フラレーンを主鎖に含むパールネックレス型ポリマーの合成, [60]フラレーンを中心に持つ非対称 [60]フラレーン色素三連子の創製に関して多くの知見を得ている。これらの成果は, 有機合成化学, フラレーン化学, 高分子化学, 材料科学の進展に寄与するところ大である。

よって本論文は, 博士(工学)の学位請求論文として合格と認められる。