

論文内容の要旨

Study on Efficient Methods for Synthesis of Fullerene-based Metal Ligands
(フラーレン金属配位子の効率的合成手法の開発)

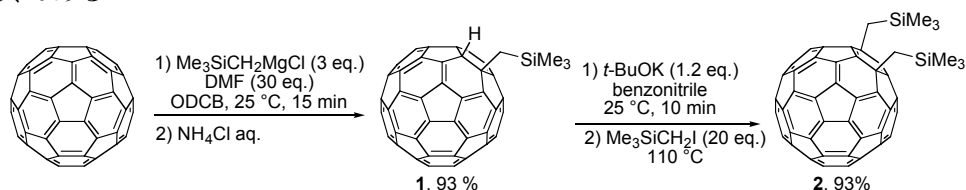
岩下 暁彦

有機金属錯体の配位子は、立体的な金属周辺の空間の制御ならびに中心金属との電子的な相互作用を通して錯体の反応性に影響を与える。触媒活性を自由に制御できるような金属錯体を構築するためには、電子的、立体的性質を合成化学的に制御できる配位子を用いることが重要である。本研究は、これまで知られている配位子にはない新しい性質を持った配位子を合成するためのビルディングブロックとしてフラーレンの構造及び電子的な性質に着目し、フラーレンに対する選択的な付加反応の開発及び配位子への応用、フラーレン骨格を利用した新規配位子の構築に成功した。以下に本論文の内容について要約する。

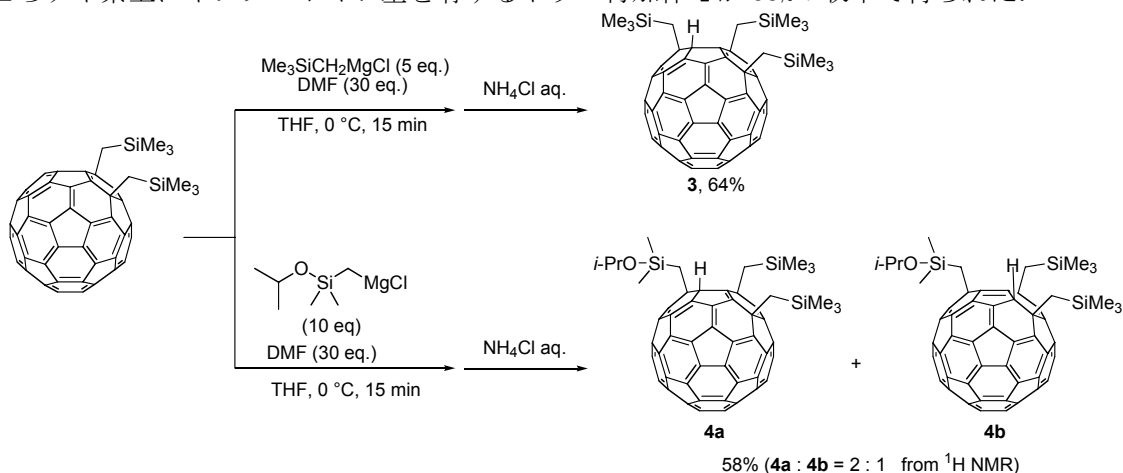
第一章では本研究の背景についてこれまでに明らかにされてきたフラーレンの特異的な性質や反応性について概観し、また本研究の意義について述べた。フラーレンは30個の共役した二重結合をもち、その特異な形状のπ共役系に由来する特異な電気化学的、光化学的な性質を有する。またフラーレンの持つ多様な反応性は、様々な機能性の付加基の導入を可能にする。しかしながらフラーレン上には反応点が多数存在するため、付加基の位置選択的な導入が原理的に困難であり、柔軟性の高い合成戦略を駆使できるような合成反応は殆ど知られていない。そのため、フラーレンの特異な性質を活かした触媒や材料への応用を考えるにあたり、選択的なフラーレン誘導体の合成法開発は必須であり、またフラーレンの化学の発展に非常に大きく寄与するものであると考えられる。

第二章では新規に開発したフラーレンの段階的な付加反応について述べた。フラーレン骨格上に段階的に付加基を導入することで、一つのフラーレン分子に多様な付加基を導入することができると考えた。これまでの反応では、目的以外の多付加体の生成やフラーレンの転化率の悪さから、効率的な付加反応を行うことが困難であった。本研究ではGrignard試薬を用いたフラーレンに対する求核付加反応において、ジメチルホルムアミド(DMF)を添加したところ、速やかに反応が進行し、高収率でモノ付加体**1**を与えることが分かった。さらに生成物を*t*-BuOKにより脱プロトンし、続く求核置換反応を行ったところ、脱離能の高いヨウ化物と極性の高いベンズニトリル溶媒を用いることで収率よく第二のアルキル基を位置選択的に導入することができた。続く三段階目も一段階目と同様にDMF存在下求核付加反応を行うことで選択的にトリス付加体**3**を合成した。ここで合成したトリス付加体は、フラーレン上のプロトン脱プロトンすることでインデニル型アニオン配位子として機能する。この配位子は中心金属周辺の片側をアルキル基で遮へいし

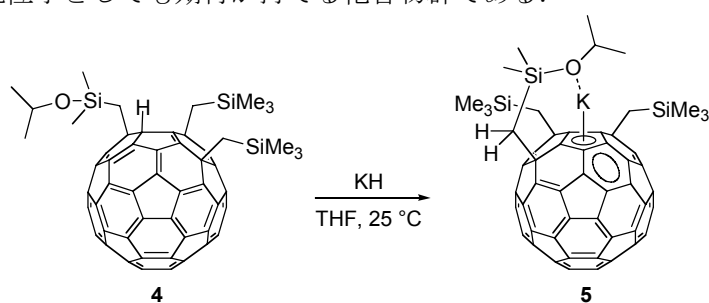
ながら反対側に大きく開けた空間を確保できるという，これまでの配位子にない構造的特徴を持っているばかりではなく，アニオン部位がフラーレンの π -共役系と直接つながっている点で電子的にも特異である。



三段階目の付加反応ではシリルメチル基に限らず様々な付加基を導入することが可能になった。同様の条件下でジメチルイソプロポキシシリルメチルグリニャール試薬を作用させたところケイ素上にイソプロポキシ基を有するトリス付加体 **4** が 58% の収率で得られた。

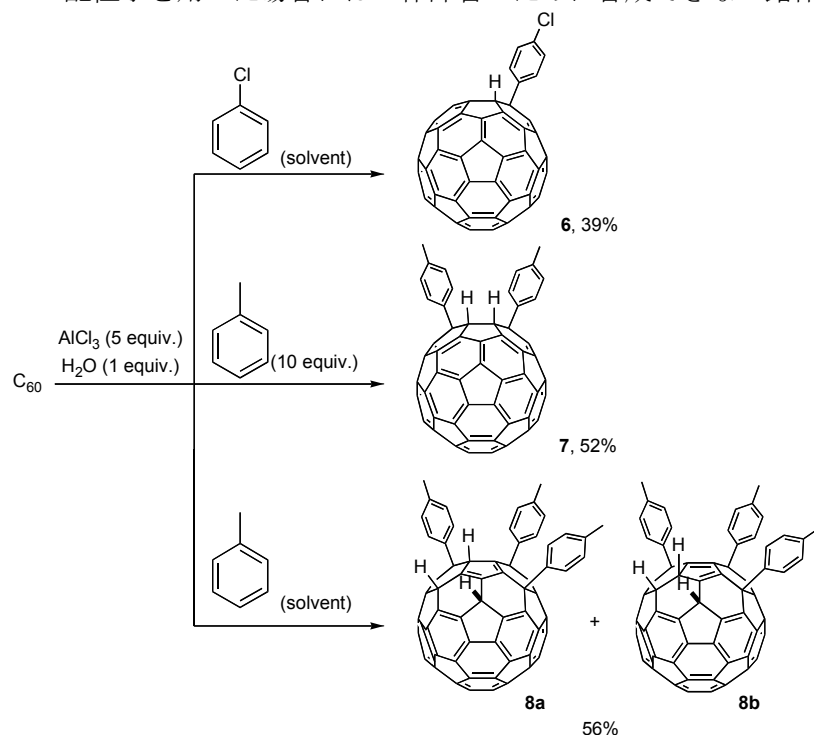


またトリス付加体 **4** をさらに二座配位子へと変換することに成功した。化合物 **4** を KH で脱プロトンしたところ，対応するカリウム錯体 **5** が得られた。生成物の ^1H NMR スペクトルでは，三組のメチレンプロトンのうち一組のみが 0.8 ppm 低磁場シフトして観測された。これはこの一組のメチレンプロトンがシクロペンタジエニル基とは反対側を向いており，フラーレンの π -電子系による非遮蔽化の効果を受けているためと考えられる。インデニル部位とケイ素上の酸素原子の二座で配位した構造であることを示す証拠と言える。この化合物はフラーレンを用いた二座配位子の初めての例である。またこれらの分子は面不斉を有しているため，キラルな反応場を有する錯体を構築するための配位子としても期待が持てる化合物群である。



第三章ではアレーン類のフラーレンへの求電子付加反応を用いた \cdot^5 型配位子の構築について述べている。上記の反応では選択性は高いが工程数が多いという弱点も持っている。そこで Friedel-Crafts 型の反応を利用することで，安価な試薬を使った一段階での付加基導入法を検討した。この反応はすでに 1991 年に報告されていたが，生成物の構造が不明であり収率も記載されていない。用いるアレーンの種類や当量をかえ，また助触媒として水を添加することでモノ付加体 **6** やビス付加体 **7**，トリス付加体 **8** を効率的に合成することが可能となった。また生成物は立体的に最も小さな付加基である水素をフラーレンに導入したものであり，特にトリス付加体は立体障害の少ない配位子へ応用することができた。そこでシクロペンタジエン上の水素原子を脱プロトンし，原料錯体と反応させることで $\text{Ru}[\cdot^5\text{-C}_{60}(\text{C}_7\text{H}_8)_3\text{H}_2](\cdot^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ ，

$\text{Ru}[\cdot^5\text{-C}_{60}(\text{C}_7\text{H}_8)_3\text{H}_2]\text{Cl}(\text{CO})_2$ の錯体合成を行った。 $\text{Ru}[\cdot^5\text{-C}_{60}(\text{C}_7\text{H}_8)_3\text{H}_2]\text{Cl}(\text{CO})_2$ は、ペンタフェニル[60]フラーレン配位子を用いた場合には立体障害のために合成できない錯体である。



第四章ではフラーレンの剛直な骨格を土台として用いた高密度五核配位子の合成について述べた。ここでは五つの付加基上に配位座を持ちフラーレンの剛直な骨格を利用した新しい反応場の構築を試みた。3,5-ジイソプロピル-4-メトキシグリニャール試薬を $\text{CuBr}\cdot\text{SMe}_2$ を用いた五重付加反応によりフラーレンに付加させ、メトキシフェニル五重付加型フラーレン **9** を高収率で得た。その結晶構造を図1に示す。この結晶構造からそれぞれの付加基に結合した酸素原子は直径 13 Å の円周上に位置していることが分かった。局所的に非常に高密度で活性中心を密集させることができると考えられる。さらに $\text{BBr}_3\cdot\text{SMe}_2$ を用いた脱保護を行い、フェノール五重付加型フラーレン配位子 **10** を得ることに成功した。さらに $\text{Ti}(\text{C}_5\text{Me}_5)_3$ と反応させることで五核チタン錯体の合成に成功した。

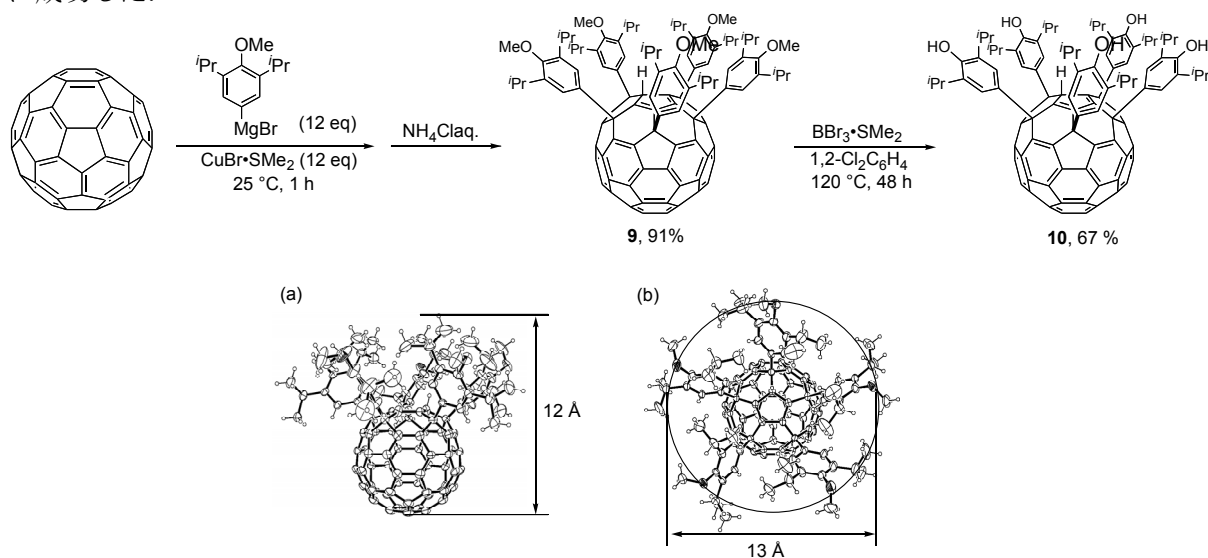
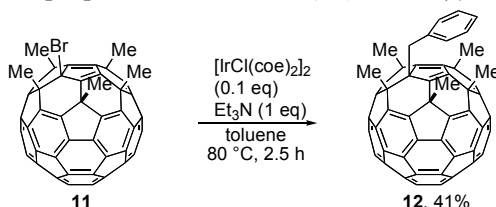


図1 化合物 **9** の結晶構造

このように、配位子としての機能を持つ付加基を剛直な骨格を有するフラーレンに導入する手法を確立したことで、非常に狭い空間を規定でき、その中に高密度で触媒活性中心を導入することに成功した。

第五章ではイリジウム触媒C-H結合活性化によるフラーレン誘導体の合成について述べた。様々な錯体合成の検討を進める中で、トルエン誘導体のベンジル位の触媒的C-H結合活性化反応を発見した。ペンタメチル[60]フラーレンのプロモ化体 **11** に対し触媒量のイリジウム錯体 $[\text{IrCl}(\text{coe})_2]_2$ (coe = cyclooctene) とトリエチルアミンをトルエン中で作用させることにより、ベンジル化されたペンタメチル[60]フラーレン **12** が収率 41% で得られた。



フラーレンの誘導体を合成する手法はこれまで数多く研究されてきたが、有機金属を触媒的に用いてフラーレン誘導体を選択的に合成する手法はまだ報告例がなく非常に興味深い反応である。また *p*-メトキトルエンやブロモトルエンなど化学変換可能な置換基を持ったトルエン誘導体にも適用でき、そこを足掛かりとした新たな配位子や機能性フラーレン材料の構築に利用可能であると考えられる。

第六章は以上の研究の総括である。本研究ではこれまで困難であった、高効率選択的なフラーレンに対する付加反応を開発し、新しいフラーレン誘導体の合成法を開発した。すなわち段階的な付加反応や置換反応を用いることで機能性の付加基をフラーレン上に選択的に導入したモノ付加体、ビス付加体、トリス付加体の合成に成功し、インデニル型配位子への応用を行った。またこの反応を用いることで、酸素原子を有する付加基を導入することができ新規二座配位子の構築に成功した。ルイス酸を用いた芳香族求電子置換では安価な原料を用い段階でモノヒドロアリアル体、ビスヒドロアリアル体、トリスヒドロアリアル体の合成を行った。さらにフラーレンの剛直な骨格を利用した配位点集積型金属錯体の合成を行い、ヒドロキシ基を有する付加基を五つフラーレン上に効率的に導入することで、配位点を密集させた配位子、並びにその金属錯体の合成に成功した。本研究で開発したフラーレンに対する選択的かつ高収率な誘導体合成法は、配位子としてのフラーレン誘導体設計の新しい指針を与えるだけでなく、フラーレン金属錯体群の構造多様性を広げ、また材料開発を目指した研究にも役立つと期待される。