

## 論文審査の結果の要旨

氏名 岩下 暁彦

本論文は六章から構成されており、フラーレン金属配位子へむけたフラーレン誘導体の効率的合成手法の開発について論じている。

第一章では、フラーレンを用いた配位子を構築するためのフラーレンの効率的化学修飾法の開発という本研究の目的を明らかにし、本研究の背景としてフラーレンの持つ特異な構造や性質、またこれまで知られている種々の反応について概説している。またフラーレンを用いた配位子を合成する意義について述べている。

第二章では、フラーレンの1～3付加体を高収率で合成する手法の開発について述べている。元来行われていた求核剤によるフラーレンに対する付加反応では、多重付加体などの副生成物が生成すること、及びフラーレンの転化率が悪い等の問題から、高収率で目的の1～3付加体を選択的に得ることは困難であったが、ここで開発した極性物質を添加した求核付加反応を用いることで、段階的にフラーレンのモノ、ビス、トリス付加体を得ることに成功している。本反応の各段階では、種々の求核試剤を用いることができるため、多様なフラーレン誘導体を合成することが可能である。またこの手法を用いて合成したフラーレン誘導体は、インデニル型の配位子として機能することが示されており、フラーレンの骨格と電気的な性質を利用した新たな触媒設計への道を拓くものである。

第三章では、非常に簡便な手法を用いたフラーレンのヒドロアリル化体合成手法の開発に成功している。1991年に Olah らによって報告されている塩化アルミニウムを用いたフラーレンのヒドロアリル化反応は、複雑な混合物を与えるため生成物の同定に至っていなかったが、本研究において、反応性の異なるベンゼン誘導体を用いることで、選択的に1～3個の付加基の導入に成功し、その構造を決定している。またトリスヒドロアリル化は脱プロトンを経たのちにシクロペンタジエニル型の金属配位子として機能することを示している。本反応は複雑な操作や高価な試薬を必要とせずに種々の付加体を合成できる

ことから、工業的にも注目に値する結果である。

第四章では、剛直な骨格をもつフラレン上に5つの配位部位を選択的に導入することで、フラレンの規定するナノスケールの空間上に触媒活性中心を集合させることについて述べている。銅試薬を用いたフラレンに対する五重付加反応を用いることにより、酸素原子や窒素原子を持つ付加基をフラレンに五つ導入することに成功している。また合成した配位子を用いた4族金属錯体の合成にも成功しており、それらの錯体がエチレンの重合反応に利用可能なことを示している。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レンに導入する手法を確立したことで、ナノスケールの反応場を様々な触媒反応へと応用できると考えられ、非常に意義深い研究結果である。

第五章では、イリジウム触媒 C-H 結合活性化によるフラレン誘導体の合成手法の開発について述べている。有機金属錯体を用いた C-H 結合活性化は、一般的に不活性な部位の機能化が可能であり、新たな有機合成手法として盛んに研究が行われてきている反応であるが、本研究ではイリジウム触媒によってトルエンのベンジル位を選択的に活性化し、フラレンのシクロペンタジエン部位との C-C 結合生成を達成している。有機金属触媒を用いたフラレン誘導体の選択的合成手法はまだ報告例がなく、本反応は効率的な付加基導入法として非常に興味深い。また本反応では化学変換可能な置換基を持ったトルエン誘導体もフラレンに導入でき、そこを足掛かりとした新たな配位子や機能性フラレン材料の構築に有用であると言える。

第六章は本研究の総括である。これまで困難であったフラレンの1～3付加体の高収率な合成法や、簡便で安価な合成法を開発したこと、またフラレン上に配位点を五つ導入する手法の開発し金属錯体の合成に利用可能であること、また有機金属触媒を用いたフラレン誘導体の新規合成手法を確立したことについてまとめている。

なお、本論文第五章は中村栄一博士および松尾豊博士との共同研究であるが、研究計画および検討の主体は論文提出者であり、論文提出者の寄与が十分であると認められる。

本研究はフラレンに対する種々の付加反応を開発することにより、フラレン誘導体の多様性を広げることに成功したものであり、フラレンを金属配位子だけでなく分子デバイス等へ応用する上で適用可能な多くの知見を与えた。したがって、本論文は博士（理学）を授与できる学位論文として価値のあるものと認める。