

論文審査の結果の要旨

氏名 張 瑛

本論文は六章から構成されており、カチオン性フラーレン中間体を經由する位置選択的なフラーレン誘導体の合成について論じている。

第一章では、研究背景として、有機薄膜太陽電池におけるフラーレン電子受容体の重要性とその設計指針における歴史的背景について述べられている。そして、Zhang氏が着目したカチオン性フラーレン中間体の反応性を有機合成化学的観点から概説し、これまでの研究例とその問題点、および、本研究において達成した成果を述べ、本研究の意義を明確にしている。

第二章では、二価の銅化合物を用いる高効率な新しいジヒドロメタノ[60]フラーレン ($C_{61}H_2$) の合成法について述べられている。これまで知られていた合成法は非常に収率が低く、また原料の C_{60} 、生成物の $C_{61}H_2$ 、副生成物の多重付加体 ($C_{60}(CH_2)_2$) の間で分子の大きさや極性がほとんど変わらないため精製も非常に困難であったが、Zhang氏はシリルメチル[60]フラーレン $C_{60}(CH_2SiR_3)H$ を原料としフラーレンカチオン $C_{60}(CH_2SiR_3)^+$ を經由する新規反応を開発し、定量的に $C_{61}H_2$ を合成する反応を発見した。また、 56π 電子共役系を有するジヒドロメタノ[60]フラーレン誘導体を開発し、この化合物が有機薄膜太陽電池での応用において高い開放電圧と高いエネルギー変換効率を与えることを示した。

第三章では、シリルメチルフラーレンにおけるケイ素原子上のアリール基がカチオン性フラーレン中間体に転移し、新しい様式のフラーレン誘導体である非環状1,2-付加型フラーレンが合成できることについて述べられている。2つの有機基がフラーレンに付加する場合、1,4-付加体を得られるが、本手法によると分子内の転移反応により、これまで合成する手法がなかった1,2-付加体を与えることを示している。これまで1,2-有機官能基化フラーレンは立体障害により合成できないと考え

られてきたが、この常識を覆す新規反応を発見したものとして多いに評価できる。

第四章では、対称型および非対称型 1,4-ジアリールフラレンの新しい合成法について述べられている。二価の銅化合物によるフラレン二量体とアリールボロン酸のカップリング反応であり、有機金属化学の新しい知見としても価値がある。また、目的生成物であり、有機薄膜太陽電池の電子受容体としても有用な 1,4-ジアリールフラレンが最高 92% の収率で得られるため、本反応は非常に有用である。また本反応の特徴の一つに非対称型 1,4-ジアリールフラレンも合成可能である点が挙げられるが、これら非対称型の生成物は高い溶解性を具備しており、塗布型電子デバイス応用に対し有用な化合物である。

第五章では、以上の研究をさらに展開させた、カチオン性フラレン中間体を経由する分子内環化反応について述べている。シリルメチルフラレンのケイ素原子上のメトキシ基の酸素原子がフラレンカチオンに攻撃し、5員環または7員環生成物を与える反応である。これらの環化生成物も有機薄膜太陽電池の電子アクセプター材料としての利用が期待される。

第六章は本研究の総括である。第二章から第五章の結果のフラレン化学と材料化学における意義を述べるとともに、今後の展望について述べている。

なお、本論文第二～五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。

本研究はフラレン誘導体のカチオン性中間体の優れた反応性に着目し、有機薄膜太陽電池の電子アクセプターとして有用な種々のフラレン誘導体の構築に成功している。有機合成化学、フラレン化学のみならず、応用物理学および有機電子素子分野において多くの重要な知見を与えた。したがって、本論文は博士（理学）の学位論文として価値のあるものと認める。