

京都大学	博士 (工 学)	氏名	HUANG GUANGLIN
論文題目	Synthesis and Properties of Open-Cage C ₆₀ Derivatives Encapsulating Polar Molecules (極性分子を内包した開口 C ₆₀ 誘導体の合成と性質)		
<p>The insertion of atoms or molecules inside the cavity of fullerenes through the ‘molecular surgery’ has provided novel molecular complexes. However, among the reported ones, molecules encapsulated inside are predominantly nonpolar and small. Consequently, these molecular complexes have not shown significant changes in the structures and/or properties from their empty forms. Thus, more polar and larger organic molecules are considered to be introduced inside the molecular cavity. In this thesis, the author has worked on the non-covalent modification of fullerene cages based on the encapsulation of polar organic molecules with large sizes inside their cavity.</p> <p>In Chapter 1, the author studied the encapsulation of a chemically active molecule, H₂O₂, inside the cavity of open-cage C₆₀ derivatives. To stabilize the encapsulated H₂O₂, a hydroxy stopper at the orifice was constructed by the reduction of one of four carbonyl groups using BH₃•THF. The X-ray analysis revealed two H₂O₂@open-fullerenes structural isomers, whose structures were differentiated by the position of the hydroxy group at the orifice, being located near or off the center position. For the former H₂O₂-containing complex, the short O(OH)•••O(H₂O₂) distance of 2.939(5) Å was found, which was less than donor-acceptor limits of hydrogen bonding, indicating a strong interaction. DFT calculations showed that the centrally located hydroxy group enhanced the thermodynamic stability of H₂O₂ threefold more than an off-centered one toward its escape.</p> <p>In Chapter 2, the author conducted encapsulation of CH₃CN, a molecule with large size and higher polarity, into the caged molecule. Successful insertion of CH₃CN was achieved by treating open-cage C₆₀ hosts with an excessive amount of CH₃CN in <i>o</i>-dichlorobenzene under 9400 atm at 150 °C. The single X-ray analysis confirmed the CH₃CN with an orientation where the methyl group pointed downward to the bottom of the carbon cage. The enhanced polarity of the resulting CH₃CN@open-C₆₀ was owing to the overlapped dipole moment as well as changes in charge distribution caused by cage deformation from the analysis of ¹H NMR spectroscopy, X-ray analysis, and theoretical calculations. Also, the author designed the competition experiments for the encapsulation of CD₃CN and CH₃CN, revealing the favored affinity for the deuterated one.</p>			

In Chapter 3, the author addressed the issue of encapsulated molecules escaping from fullerenes with large orifices. A solution involving the construction of a double hydroxy group stopper at the orifice was proposed and implemented through selective reduction using $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$. The orifice with a vicinal diol was confirmed by NMR spectra and X-ray analysis. Remarkably, this design proved effective in maintaining N_2 or Ar inside the cages even under mass spectrometric conditions at 200 °C. DFT calculations showed that this double stopper significantly raised the energy barrier for the escape. The installation of two hydroxy groups at the orifice caused the dimerization in the solution as well as in the solid state.

In Chapter 4, the author focused on a one-step reaction for orifice expansion that achieved high yields. The reactions of an open-cage precursor with 1,2-, 2,3-, and 1,8-diaminonaphthalenes were carried out. For the former two, orifice enlargement proceeded by cleaving two C=C bonds, transforming the original 12-membered ring into a 20-membered ring in 90% yield. For the latter, one C=C bond was cleaved to give a 17-membered ring with a fused pyrimidine moiety. In this reaction, a rearranged product with a 14-membered ring was also formed, and a unique structure of the C_{59} cage was confirmed by crystallographic analysis.

In Chapter 5, the author described the application of the open-cage fullerene with an 8-membered-ring orifice as an electron transport material in tin halide perovskite solar cells for reducing the energy gap against the perovskites. The LUMO level of the film spin-coated onto the ITO surface was estimated to be comparable to that of standard compounds, indicating good energy-matching toward the perovskite layer. The morphologies of the film on the perovskite layer was examined to be similar to those for standard compounds by scanning electronic microscopy and atomic force microscopy, confirming good quality of the film. The solar cells were found to present a power conversion efficiency of nearly 10% with an open-circuit voltage of 0.72 V. This performance was slightly higher than or comparable to the cells using standard compounds.

機能性分子の官能基化は、新しい電子材料を様々な研究分野に提供できることから極めて大きな注目を集めている。しかしながら、通常は分子の外形も変化させてしまうという問題を抱えている。しかし、中空構造をもつ分子においては、その分子内部の空間に極性分子を埋め込むことにより、外側の π 共役系の性質が変化する可能性が考えられる。本論文では、開口部をもつフラーレン誘導体をホスト分子とする極性有機分子のカプセル化に焦点を当て、包接分子の有無および種類によるホスト分子の構造と電子的性質の変化についての検討が行われた。さらに、開口フラーレン誘導体が薄膜太陽電池の電子輸送性材料として利用した研究がまとめられており、序論と5つの章で構成されている。

第1章では、開口フラーレン誘導体内部への過酸化水素分子のカプセル化が検討されている。本分子錯体では、内部空間への入り口付近に構築したヒドロキシ基により、カプセル化された過酸化水素分子は放出されることなく、内部に保持することが実験的および理論的に示された。

第2章では、大きな極性とサイズを有するアセトニトリル分子のカプセル化に焦点を当て、開口フラーレン誘導体の内部にアセトニトリル分子を挿入した分子錯体の極性、軌道エネルギー準位、電荷分布などの電子的特性について検討された。さらに、重水素化されたアセトニトリル分子の優先的な包接挙動が示された。

第3章では、開口部に2つのヒドロキシ基を構築し、二重ストッパーとしての機能について検討された。すなわち、二重ストッパーを有する開口フラーレン誘導体を用いてカプセル化した窒素分子あるいはアルゴン原子は、高温でも開口フラーレン誘導体の内部に保持されることが示された。

第4章では、開口フラーレン誘導体と芳香族ジアミンとの反応により、開口部が拡張された新たなナノカーボン分子の合成、ならびにフラーレンの C_{60} 骨格が C_{59} 骨格へと減炭素された新しい化合物の合成法が開発された。

第5章では、ハロゲン化スズ系ペロブスカイトを用いた薄膜太陽電池デバイスの電子輸送材料として、開口フラーレン誘導体を利用した結果、従来の材料とほぼ同等の光電変換効率が達成できることを示した。さらに、本開口フラーレン誘導体は、従来の材料より遥かに耐久性が向上しており、昇華法によるデバイス作製にも利用できることが示された。

以上、本論文は、極性分子を内包する開口フラーレン誘導体の合成とその応用に関するものであり、超分子化学、ナノカーボン分子、機能性材料の各分野において、極めて重要な新規材料とその電気化学的特性等の情報を提供するものであり、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、令和6年2月15日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。