



Title	Synthesis and Properties of Fluorinated Sumanenes
Author(s)	李, 明洪
Citation	大阪大学, 2024, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/98757
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

Abstract of Thesis

Name (LI MINGHONG)

Title	Synthesis and Properties of Fluorinated Sumanenes (フッ素化スマネンの合成と性質)
<p>The fluorine atom locates in the right upper corner of the periodic table and possesses the largest electron negativity of all the elements. This unique electronic nature enables fluorinated compounds to emerge a large variety of functions especially dielectric response. The fluorination on the molecular skeleton not only introduces electron-accepting ability but also generates a large dipole moment. Another noteworthy is that the small atomic radius of fluorine enables the co-crystallization with its hydrogen derivative.</p> <p>Sumanene (Sum) is a representative buckybowl which is a fragment of C₆₀ and its unusual bowl shape structure gives various unique properties. And Sum shows bowl inversion along its dipole in the solution state. Such a unique bowl flipping behavior is potentially applicable to a switching trigger for the addition of structural and electrical perturbations.</p> <p>In this thesis, the author tried to apply Sum skeleton as the stimulus-responsive component to emerge some physical function in the solid state to focus on the in-plane motion of Sum instead of the bowl inversion behavior and introduced fluorine atoms as the director of in-plane motion. In chapter 1, 1,1-difluorosumanene (F₂-Sum) was developed. Thermal experiments at various temperatures, X-ray diffraction, and infrared investigations demonstrated planar motion in the packing columns of 1,1-difluorosumanene was achieved at high temperatures, with no phase transitions in the crystalline form. The dielectric experiment of 1,1-difluorosumanene in powder and single-crystal state indicated the real (ϵ_1) and imaginary (ϵ_2) parts of the dielectric constant increased above 360 K at 1 MHz due to Debye-type dielectric relaxation, suggesting an in-plane motion caused by an electric field. Based on the result of chapter 1, the author succeeded in tuning the dielectric properties of Sum by co-crystallization with F₂-Sum in chapter 2. The author created several co-crystals consisting of F₂-Sum and sumanene. Co-crystallization was successful in altering structural and physical properties, notably the dielectric response, without the need for chemical modifications. X-ray analysis and theoretical investigations demonstrate that 1,1-difluorosumanene lowers intermolecular interaction energy and benefit in increasing the dielectric response of the cocrystals. In chapter 3, the author synthesized 1-fluorosumanene (F-Sum) was designed and synthesized, with one fluorine at the benzyl position of sumanene. Interestingly, 1-fluorosumanene displays bowl inversion in the solvated state, leading in the formation of two diastereomeric isomers: F-Sum_{endo} and F-Sum_{exo}, each with a different dipole moment. The study discovered an energy relationship between F-Sum_{exo}, F-Sum_{endo}, and the solvent, allowing for the manipulation of the <i>exo:endo</i> ratio in single crystals by choosing the proper crystallization solvent. The molecular dynamics (MD) simulations demonstrate that F-Sum_{exo} enhances packing structure elongation. The solvation-induced stability differential between F-Sum_{endo} and F-Sum_{exo} influences the final <i>exo</i> to <i>endo</i> ratio. The variable <i>exo-endo</i> proportion of F-Sum enables the development of novel materials with unique dielectric properties.</p> <p>These works pave the way for future research into sumanene in-plane motion, including the presentation of design strategies and synthesis of benzyl fluorinated sumanenes, as well as fully characterization methodologies for molecular movements using specific-heat measurements, variable temperature PXRD, variable temperature x-ray, and variable temperature IR. Because the orientations of the fluorosumanenes in the packing structures can be changed in single crystal state under the external electric field, the author believe that these works will benefit the development of molecular machines, molecular devices, and molecular switches and the related physical properties of them that depend on the packing structure can be altered by external electric field.</p>	

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏名 (LI MINGHONG)	
	(職) 氏名
論文審査担当者	主査 (教授) 櫻井 英博
	副査 (教授) 藤内 謙光
	副査 (教授) 林 高史
	副査 (教授) 南方 聖司
	副査 (教授) 宇山 浩
	副査 (教授) 佐伯 昭紀
	副査 (教授) 中山 健一
	副査 (教授) 古澤 孝弘
	副査 (教授) 能木 雅也

論文審査の結果の要旨

フッ素原子は周期表の右上に位置し、すべての元素の中で最大の電子陰性度を持つ。このユニークな電子的性質により、有機フッ化化合物は誘電応答を中心とした多種多様な機能を発現することができる。有機分子骨格のフッ素化は、電子受容能力を導入するだけでなく、大きな双極子モーメントを発生させる。また、フッ素の原子半径が小さいため、水素誘導体との共結晶化が可能であることも特筆すべき点である。

スマネンは、C60の断片である代表的なバッキー・ボウルであり、その特異なボウル形状構造が様々なユニークな性質を与えている。そして、スマネンは溶液状態でその双極子に沿ったボウル反転を示す。このようなユニークなボウル反転運動は、構造的・電気的運動を加えるスイッチング・トリガーとして応用できる可能性がある。Li Minghong氏によって執筆されたこの博士論文では、スマネン骨格を刺激応答性成分として応用し、固体状態で何らかの物理的機能を発現させることを試み、ボウル反転運動ではなくスマネンの面内運動に着目し、面内運動のディレクタとしてフッ素原子を導入した系についての報告であり、緒言、総括の他、本論3章で構成されている。

本論第1章では、1,1-ジフルオロスマネンを開発した経緯について述べている。様々な温度での熱実験、X線回折、赤外分析により、1,1-ジフルオロスマネンの充填カラムの平面運動が高温で達成され、結晶形の相転移がないことを示している。粉末および単結晶の1,1-ジフルオロスマネンの誘電応答実験から、誘電率の実数部($\epsilon 1$)と虚数部($\epsilon 2$)が1MHzで360Kを超えるとデバイ型誘電緩和により増加し、電場による面内運動が示唆されている。

第1章の結果を踏まえ、第2章では1,1-ジフルオロスマネンとの共結晶化によりスマネンの誘電特性の調整に関する研究について述べている。申請者は、1,1-ジフルオロスマネンとスマネンからなる共結晶をいくつか作成している。共結晶化は、化学修飾を必要とせずに、構造的および物理的特性、特に誘電応答を変化させることに成功している。X線分析および理論的検討により、1,1-ジフルオロスマネンが分子間相互作用エネルギーを低下させ、共結晶の誘電応答を増大させる効果があることを見出している。

第3章では、スマネンのベンジル位に1個のフッ素を導入した、1-フルオロスマネンを設計・合成した研究について述べている。興味深いことに、1-フルオロスマネンは溶媒和状態でボウル反転を示し、2つのジアステレオマー異性体が形成される：F-SumendoとF-Sumexoであり、それぞれ異なる双極子モーメントを持つ。本研究では、F-Sumexo、F-Sumendoそれぞれにおいて溶媒和エネルギーが異なるため、適切な結晶化溶媒を選択することにより、単結晶中のendo : exo比を操作できるできることを見出している。分子動力学(MD)シミュレーションにより、F-Sumexoが充填構造の伸長を促進することを示している。溶媒和によるF-SumendoとF-Sumexoの安定性の差は、最終的なエキソ-エンド比に影響する。F-Sumのendo : exo比を変化させることにより、ユニークな誘電特性を持つ新規材料の開発が可能になることを示している。

以上のように、本論文は、ベンジルフッ素化スマネンの設計戦略や合成法の提示、比熱測定、可変温度PXRD、可変温度X線、可変温度IRを用いた分子運動の完全なキャラクタリゼーション手法など、スマネンの面内運動に関する今後の研究への道を開くものである。フルオロスマネン類のパッキング構造における配向は、外部電場下で単結晶状

態で変化させることができるため、これらの研究が、分子機械、分子デバイス、分子スイッチの開発、および外部電場によって変化させることができるパッキング構造に依存するそれらの関連物性の開発に役立つと期待される。

これらの内容は、査読付きの国際的な論文誌に3報発表されている。

よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。