

令和 3 年 5 月 25 日現在

機関番号：63903

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2019～2020

課題番号：19K22183

研究課題名(和文) 新たな機械的結合の提唱と展開

研究課題名(英文) Proposal and development of novel mechanical bonds

研究代表者

瀬川 泰知 (SEGAWA, Yasutomo)

分子科学研究所・生命・錯体分子科学研究領域・准教授

研究者番号：60570794

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 5,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、新たな原子配列、新たな様式をもつ機械的結合の合成法の開発を目的として研究を行った。これまで合成上の制約で実現しなかった「全てが芳香族炭化水素でできた機械的結合」の創製を研究の軸とし、新たな機械的結合の合成法の開発およびそれを用いた新規カテナンの合成と物性解明の研究を実施した。ケイ素を用いたテンプレート法の開発を鍵として、全てベンゼン環からなるカテナンおよびノット分子の合成に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究成果は、複雑な幾何学構造をもつ芳香族化合物の合成に向けた大きな一歩となる。結び目や絡み目といった幾何学構造を炭素骨格のみで作ることが可能になったことで、芳香族化合物の構造多様性をさらに広げることができる。また、機械的結合は分子機械に欠かせない部分構造であることから、分子機械の設計自由度を大きく上げることにつながる。カテナンの2つの環の間でのエネルギー移動過程やノットの溶液状態における動的挙動や円二色性を実験的に明らかにしたことで、複雑な幾何学構造がもたらす構造的・電子的性質について新たな知見を得た。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this study was to develop a method for the synthesis of the new type of mechanical bonds. The main focus of our research is the creation of "mechanical bonds composed entirely of aromatic hydrocarbons," which has not been achieved in the past due to synthetic limitations. We developed a new method for the synthesis of mechanical bonds, and conducted research on the synthesis and properties of new catenanes using this method. We have succeeded in synthesizing catenanes and knot molecules composed entirely of benzene rings, using the development of a silicon-based template method.

研究分野：構造有機化学

キーワード：機械的結合 カテナン ノット スピロシラン

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

有機化学は、新たな結合、新たな結合形成手法の開発によって発展してきた。共有結合によって原子が集まることで「分子」となり、また共有結合より弱く可逆な結合性相互作用(配位結合・水素結合・クーロン相互作用等)によって「超分子」が構築され、各結合様式によって多様な物性をもたらす。そのような結合の中で最も弱く、“究極の結合”と言えるものが機械的結合である。2つの輪が幾何的に連結したカテナン、1つの輪の中に1つの棒が通ったロタキサンの2種類の機械的結合が知られている。これらはそれぞれ1960年、1967年に初めて合成され、その後の合成法の改良や分子機械への応用展開によって2016年のノーベル化学賞に輝くなど、現在大きく注目を集めている。

しかし、これら機械的結合をもつ化合物の合成には大きな問題点がある。カテナンやロタキサンには大員環が必須だが、テンプレートを用いることのできる特殊な例を除き、大員環形成反応は常に多量化反応と競合する。通常は大量の溶媒を用いた高希釈条件で行うが、スケールアップが非常に難しくなるとともに、多量化反応を完全に抑えることもできない。このような要因によって、分子機械の合成の効率化が大きく阻まれているのが現状である。また、機械的結合のテンプレートとして、配位結合、水素結合、イオン相互作用などが使用されているが、これらには極性官能基が必須であり合成上の制限があった。炭化水素のみからなるカテナンは1例報告があるが、非常に低収率な方法であり、かつもっとも単純なシクロアルカンであるために、カテナン構造に由来する特異な電子物性の発現などは見られなかった。

2. 研究の目的

本研究では、新たな原子配列、新たな様式をもつ機械的結合の合成法の開発を目的として研究を行った。これまで合成上の制約で実現しなかった「全てが芳香族炭化水素でできた機械的結合」の創製を研究の軸とし、新たな機械的結合の合成法の開発およびそれを用いた新規カテナンの合成と物性解明の研究を実施した。

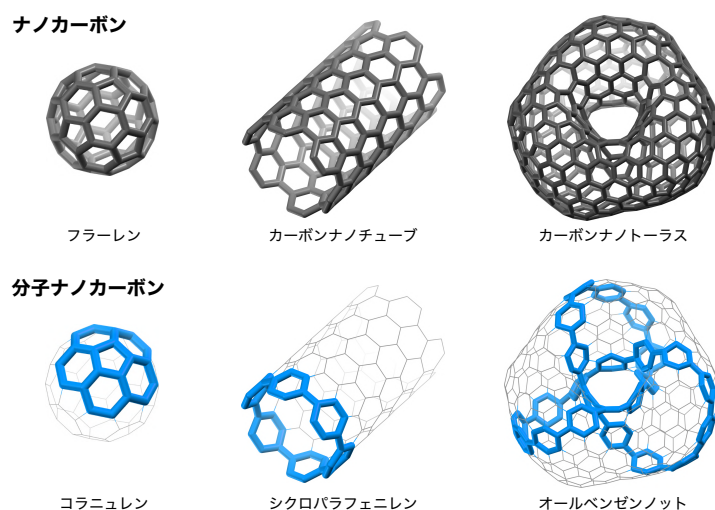


図1 代表的なナノカーボン3種類(上)およびそれらの部分構造をもつ分子(下)

3. 研究の方法

ベンゼン環のみからなるカテナンのテンプレートとしてスピロビジベンゾシロールを選定し、ヘテロ原子や極性官能基の必要ない機械的結合形成法の開発を行った。開発した反応を用いて、シクロパラフェニレン合成法にスピロビジベンゾシロールを組み込むことで、全てベンゼン環からなるカテナンを合成した。さらに本手法を応用することで、2つの異なるサイズのシクロパラフェニレンからなるカテナンや、トレフォイルノット型の結び目をもつシクロパラフェニレンの合成を行い、これらの機械的結合が光物性や動的挙動にもたらす影響を調査した。

4. 研究成果

今回我々は、トポロジーの基本である結び目や絡み目をもつ分子ナノカーボンを合成することに成功した。実際の合成を図2に示す。まずC字型の分子を用意し、2つのC字型分子の中央をケイ素原子でつなぐ。ニッケルを用いた反応によってそれぞれのC字の末端をつないで2つの輪を作り、フッ素(フッ化テトラブチルアンモニウム)によってケイ素原子を除去した後にナトリウムを用いた反応を行うことで、2つのシクロパラフェニレンが幾何学的に連結した分子「オールベンゼンカテナン」に変換する。この合成法によって、ベンゼン12個からなるリング同士のカテナンを9ミリグラム(収率16パーセント)合成することに成功した。16パーセントはシクロパラフェニレンの合成収率と近い水準であり、絡み目の形成効率が十分に高いことを示してい

る。同様の方法を用いて、ベンゼン12個と9個の異なるサイズのリングが連結したカテナンを2ミリグラム合成した。

この合成法を応用し、さらに難易度が高く「不可能分子」ともいうべき、結び目をもつトポロジカル分子ナノカーボン「オールベンゼンノット」を合成した。仮留め部位を適切な位置に2つ配置することで分子ノットのトポロジーを作れることが他の先行研究で知られているため、仮留め部位としてケイ素原子を2つずつ前駆体を設計した。図2に示すように、U字型分子をケイ素でつないだ分子を合成し、このユニットに対してオールベンゼンカテナンと同様の反応（ホモカップリング反応、フッ素処理、ナトリウム還元反応）を行うことで、0.3パーセントという低収率（0.8ミリグラム）ながら、目的とする「炭素の結び目」であるオールベンゼンノットの合成に世界で初めて成功した。X線結晶構造解析によって、この分子が結び目をもつことを確認した。加えて、本研究グループが合成したオールベンゼンノットを部分構造とするカーボンナノトーラス（ドーナツ状のナノカーボン）が存在することを計算化学的に明らかにし、オールベンゼンノットがトポロジカルナノカーボン合成に向けた重要なステップであることを示した。

次に、これらの新たに合成した分子が、結び目や絡み目由来する特異な性質をもつことを明らかにした。サイズの異なる2つのリングからなるカテナンは、光による励起の後、大きなリングから小さなリングへと非常に速い励起エネルギーの移動が起きることを観測した。カテナン構造は、それぞれのリングがもつ対称性を完全に維持したままリング同士の相互作用の効果を確認する唯一の方法であり、今回の実験によってリング同士がカテナン構造を介して電子的に相互作用することを明らかにした。

また、オールベンゼンノットの¹H NMR測定を行うと、マイナス95度の低温においても1種類のシグナルだけが観測された。これは非常に速い運動によってシグナルが平均化していることを表している。TD DFT計算によるシミュレーションの結果、ドーナツ状の渦のような動きによってこのような速い平均化が起きていることが強く示唆された。これらの性質を事前に予測することは極めて困難であり、合成・単離したことによって初めて発見することができた。

結び目には左結びと右結びがあり、キラリティをもつ。今回合成したオールベンゼンノットの左結びと右結びを分離することに成功し、オールベンゼンノットが結び目のキラリティに由来する円二色性を示すことを明らかにした。

本研究成果は、複雑な幾何学構造をもつ芳香族化合物の合成に向けた大きな一歩となる。結び目や絡み目といった複雑な幾何学構造を炭素骨格のみで作ることが可能になったことで、これまでない複雑な芳香族化合物の設計と合成につながる。また、非常に美しい分子を革新的な方法で合成した例として、有機化学の金字塔といえる。

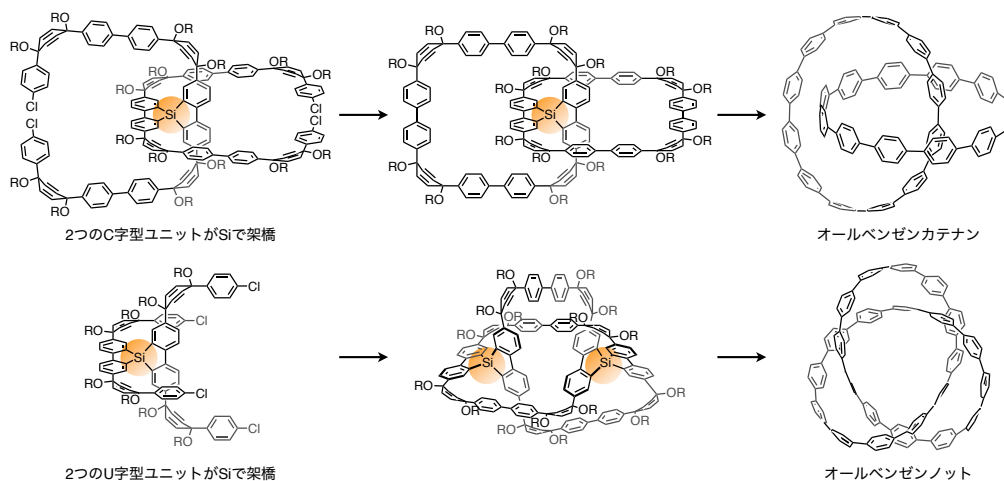


図2 オールベンゼンカテナン（上）およびノット（下）の合成経路

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計14件（うち査読付論文 14件 / うち国際共著 4件 / うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Segawa Yasutomo, Kuwayama Motonobu, Hijikata Yuh, Fushimi Masako, Nishihara Taishi, Pirillo Jenny, Shirasaki Junya, Kubota Natsumi, Itami Kenichiro	4. 巻 365
2. 論文標題 Topological molecular nanocarbons: All-benzene catenane and trefoil knot	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Science	6. 最初と最後の頁 272 ~ 276
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1126/science.aav5021	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Urgel JoseI, Di Giovannantonio Marco, Segawa Yasutomo, Ruffieux Pascal, Scott Lawrence T., Pignedoli Carlo A., Itami Kenichiro, Fasel Roman	4. 巻 141
2. 論文標題 Negatively Curved Warped Nanographene Self-Assembled on Metal Surfaces	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 13158 ~ 13164
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.9b05501	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Kato Kenta, Lin Hsing-An, Kuwayama Motonobu, Nagase Mai, Segawa Yasutomo, Scott Lawrence T., Itami Kenichiro	4. 巻 10
2. 論文標題 Two-step synthesis of a red-emissive warped nanographene derivative via a ten-fold C ₂ H borylation	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemical Science	6. 最初と最後の頁 9038 ~ 9041
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9SC03061A	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する
1. 著者名 Kamei Toshiyuki, Nishino Soshi, Yagi Akiko, Segawa Yasutomo, Shimada Toyoshi	4. 巻 84
2. 論文標題 Ni-Catalyzed β -Selective C ₂ H Borylations of Naphthalene-Based Aromatic Compounds	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 The Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 14354 ~ 14359
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.joc.9b02333	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Segawa Yasutomo, Kuwayama Motonobu, Itami Kenichiro	4. 巻 22
2. 論文標題 Synthesis and Structure of [9]Cycloparaphenylene Catenane: An All-Benzene Catenane Consisting of Small Rings	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Organic Letters	6. 最初と最後の頁 1067 ~ 1070
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.orglett.9b04599	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Saito Yutaro, Yamanoue Kotono, Segawa Yasutomo, Itami Kenichiro	4. 巻 6
2. 論文標題 Selective Transformation of Strychnine and 1,2-Disubstituted Benzenes by C ² H Borylation	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chem	6. 最初と最後の頁 985 ~ 993
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.chempr.2020.02.004	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Nagase Mai, Kato Kenta, Yagi Akiko, Segawa Yasutomo, Itami Kenichiro	4. 巻 16
2. 論文標題 Six-fold C-H borylation of hexa-peri-hexabenzocoronene	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Beilstein Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 391 ~ 397
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3762/bjoc.16.37	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Shudo Hiroki, Kuwayama Motonobu, Segawa Yasutomo, Itami Kenichiro	4. 巻 11
2. 論文標題 Synthesis of cycloptycenes from carbon nanobelts	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemical Science	6. 最初と最後の頁 6775 ~ 6779
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0SC02501A	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Li Yuanming, Segawa Yasutomo, Yagi Akiko, Itami Kenichiro	4. 巻 142
2. 論文標題 A Nonalternant Aromatic Belt: Methylene-Bridged [6]Cycloparaphenylene Synthesized from Pillar[6]arene	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 12850 ~ 12856
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.0c06007	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Matsubara Satoshi, Koga Yoshito, Segawa Yasutomo, Murakami Kei, Itami Kenichiro	4. 巻 3
2. 論文標題 Creation of negatively curved polyaromatics enabled by annulative coupling that forms an eight-membered ring	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Nature Catalysis	6. 最初と最後の頁 710 ~ 718
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41929-020-0487-0	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Watanabe Kosuke, Segawa Yasutomo, Itami Kenichiro	4. 巻 56
2. 論文標題 A theoretical study on the strain energy of helicene-containing carbon nanobelts	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 15044 ~ 15047
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0CC06373H	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Beatriz Rodriguez-Hernandez, Tammie Nelson, Nicolas Oldani, Aliezer Martinez-Mesa, Llinersy Uranga-Pina, Yasutomo Segawa, Sergei Tretiak, Kenichiro Itami, and Sebastian Fernandez-Alberti	4. 巻 12
2. 論文標題 Exciton Spatial Dynamics and Self-Trapping in Carbon Nanocages	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 224 ~ 231
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcllett.0c03364	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Cheung Kwan Yin, Watanabe Kosuke, Segawa Yasutomo, Itami Kenichiro	4. 巻 13
2. 論文標題 Synthesis of a zigzag carbon nanobelt	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Nature Chemistry	6. 最初と最後の頁 255 ~ 259
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41557-020-00627-5	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kato Kenta, Takaba Kiyofumi, Maki-Yonekura Saori, Mitoma Nobuhiko, Nakanishi Yusuke, Nishihara Taishi, Hatakeyama Taito, Kawada Takuma, Hijikata Yuh, Pirillo Jenny, Scott Lawrence T., Yonekura Koji, Segawa Yasutomo, Itami Kenichiro	4. 巻 143
2. 論文標題 Double-Helix Supramolecular Nanofibers Assembled from Negatively Curved Nanographenes	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 5465 ~ 5469
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.1c00863	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計6件 (うち招待講演 6件 / うち国際学会 1件)

1. 発表者名 瀬川泰知
2. 発表標題 高度に湾曲した 共役分子の合成戦略
3. 学会等名 第3回産総研化学研究シンポジウム (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 瀬川泰知
2. 発表標題 様々なトポロジーをもつ新奇芳香族炭化水素の合成
3. 学会等名 第30回基礎有機化学討論会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 瀬川泰知
2. 発表標題 ナノカーボンの有機合成に向けて
3. 学会等名 野口研究所10周年記念講演会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 瀬川泰知
2. 発表標題 Strained π -systems bearing nontrivial topology
3. 学会等名 ITbM-GTR Pre-ISNA Symposium (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 瀬川泰知
2. 発表標題 高度に湾曲した 共役分子の合成戦略
3. 学会等名 第52回有機金属若手の会夏の学校 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 瀬川泰知
2. 発表標題 高度に湾曲した 共役分子の合成戦略
3. 学会等名 第7回慶應有機化学若手シンポジウム (招待講演)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------