

令和 4 年 4 月 26 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2021

課題番号：20K15239

研究課題名(和文)炭化水素分子ベアリングの固体内テラヘルツ回転と物性開拓

研究課題名(英文)Solid-state terahertz rotation and properties of hydrocarbon bearings

研究代表者

松野 太輔(Matsuno, Taisuke)

東京大学・大学院理学系研究科(理学部)・助教

研究者番号：80749143

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、「炭化水素分子ベアリングの固体内テラヘルツ回転と物性開拓」と題し、固体内における分子の超高速回転と、回転によりもたらされる物性や機能を明らかにすることを目指した。本研究では、筒状分子とナノダイヤモンド分子の組み合わせからなる分子設計により、従来よりも高速の固体内回転を可能とする新たな分子ベアリングを開発した。この分子ベアリングは固体内慣性回転を示し、その回転周波数は1テラヘルツを超えることを証明した。新奇な固体物性の発現に繋がる成果である。

研究成果の学術的意義や社会的意義

分子運動は固体材料の物性と深く関係する。本研究で実現した「固体内慣性回転」や「固体内テラヘルツ回転」は過去に例のない現象であり、将来社会でも活用されうる有用な物性・機能を持つ材料の開発に繋がる。また、本研究で見出した分子性のハイブリッド型ナノカーボンピーボッドについての知見は、ナノカーボンの科学の分野にも波及効果を及ぼすものであり、広い分野に渡り学術的にも意義深いものである。

研究成果の概要(英文)：This study, entitled "Solid-state terahertz rotation and properties of hydrocarbon bearings," aimed to elucidate the solid-state ultrafast molecular rotation and the properties that result from the rotation. In this study, we developed a new molecular bearing composed of a cylindrical host and nanodiamond guests that enables ultrafast rotation in solids. This molecular bearing exhibits solid-state inertial rotation with the rotational frequency of 1 terahertz. This result may lead to the emergence of novel solid-state properties.

研究分野：物理有機化学

キーワード：分子ベアリング 固体内回転 筒状分子 動的挙動

1. 研究開始当初の背景

近年、 π 共役分子を中心とした有機分子材料の電界発光、薄膜トランジスタ、太陽電池などへの応用が盛んであるが、これらの静的デバイスとは別に、固体中での滑らかな分子運動を活用して様々な物性を発現する動的有機分子固体が次世代の有機分子材料として注目されている (Harada *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 9349. 他). 分子配向・運動様式に由来する様々な物性の発現・制御が期待される物質群である. しかしながら、隣接分子との接触等の要因で、固体内で滑らかに運動する有機分子の設計は一般に困難である. 申請者らは以前、剛直な筒状芳香族炭化水素分子の合成を報告した (*Chem. Sci.* **2013**, *4*, 3179. 他). 滑らかに湾曲した π 共役内壁を有するカーボンナノチューブセグメントとみなせる筒状分子である. ごく最近、この筒状分子内部に取り込まれた球状分子 C_{60} が、335 K で 213 GHz にも達する超高速回転を示すことを見出した. さらにこの回転運動が固体内にあるにもかかわらず「慣性回転」となることが示された. 「筒」と「球」の間に働く微視的摩擦力が極小となる分子ベアリング = 固体分子機械となることを発見したものである (*Nat. Commun.* **2018**, *9*, 3779.). 研究開始当初の時点では、これが固体内慣性回転の最初の例であった. 回転速度のさらなる高速化と、超高速回転がもたらす物性と機能には興味を持たれていたが、この時点で未開拓の分野であり、その詳細は不明であった.

2. 研究の目的

本研究では、固体内でテラヘルツ回転する新たな分子ベアリングを開発し、その物性・機能を解明することを目的として検討を行った. 分子回転の容易さは慣性モーメント I により支配され、温度とボルツマン定数を用いると、自由回転子の回転周波数の理論的限界値を計算することができる (Johnson *et al.* *Science* **1992**, *255*, 1235.). 筒状分子を用いた分子ベアリングを利用すると、固体内運動においても限界値に近い周波数が実現できると考えられる. しかしながら、既に慣性回転を実現した回転子である C_{60} の場合、慣性モーメントが比較的大きいため回転周波数の理論限界値が低い値に留まる. 本研究ではテラヘルツ回転の実現を目指したが、 C_{60} では不可能となる. すなわち、テラヘルツ領域での分子回転を実現するためには、より小さい慣性モーメントをもつ回転子を用いる必要がある. そこで本研究では、固体内テラヘルツ回転を実現するため、回転子の慣性モーメントを抑えた新しい分子ベアリングの開発を試みた.

3. 研究の方法

本研究では、固体内テラヘルツ回転を実現する新しい分子ベアリングを新たに設計した. 高速回転を実現するためには、回転子を「軽く」「小さく」する必要がある. そこで注目したのがダイヤモンドイド分子アダマンタンであった. C_{60} よりもやや小さなアダマンタンを包接する外枠として、申請者らがごく最近合成した直径縮小型筒状分子 $[3]C^{db}C$ (*Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 7385.) に注目した. $[3]C^{db}C$ の直径はアダマンタンを包接するのに最適のサイズである. 本研究では、超分子化学の手法により新しい分子ベアリングを構築し、その溶液中・固体中での性質を明らかにすることとした. 特に固体中での性質については、動的挙動についても詳細を知ることができる固体重水素 NMR を活用した. さらに、分子構造の解析にあたってはシンクロトロンを用いた X 線結晶構造解析も活用した.

4. 研究成果

(1) 固体内テラヘルツ回転を実現する新たな分子ベアリングの開発 (*Nat. Commun.* **2021**, *12*, 5062.)

筒状分子 $[3]C^{db}C$ とアダマンタンを溶液中混合することで分子ベアリングの構築を試みた. 重ジクロロメタン中での 1H NMR 測定により会合体の形成を確認し、Job plot を用いた分析で 1:1 会合体が形成していることを明らかとした. 等温滴定型カロリメトリー (ITC) を用いた分析により、会合の熱力学を明らかとした. 密度汎関数法を用いた理論計算と Atoms-in-molecules (AIM) 法を用いた詳細な分析により、この会合はアダマンタンの CH と $[3]C^{db}C$ の π 共役内壁の間にはたらく CH- π 水素結合により駆動されることを明らかとした.

固体中における分子構造は、シンクロトロンを用いた X 線結晶構造解析により明らかとした. 筒状構造の内部にアダマンタンゲストが包接された構造が明らかとなった. 筒状分子の内部でアダマンタンは激しくディスオーダーしていたが、その重心は筒の重心と一致していた. Hirshfeld 表面解析によると、筒状分子とアダマンタンの間には CH- π 型の接触が存在することが明らかとなった. 結晶中、筒状分子は二次元にハニカム状に配列し、この層が積み重なったよう

なパッキング構造をとっていた。

固体中における筒状分子内部でのアダマンタンの運動について、理論的な解析を行った。理論計算により得られた会合体の最安定構造をもとに、内部のアダマンタンを回転させてエネルギーの変化を検討した。分子回転によるエネルギーの不安定化は小さく、最大でも 9 kcal/mol に満たず、内部で自由に回転しうることが示唆された。

固体内での分子運動については、重水素化されたアダマンタンを用いた固体重水素 NMR 測定により詳細に解析した。重水素 NMR スペクトルは、マジック角回転 (MAS) を用いない条件においてもシャープなシングレットを示したことから、内部のアダマンタンは高速で等方性回転していることが示唆された。回転周波数についてはスピン-格子緩和時間の測定から明らかにした。低温の 200 K においては回転周波数は 4.61 GHz であったが、徐々に昇温していくと 560 K で 1 THz に達することが明らかとなった。またこの温度において、固体内回転が慣性領域に達することも明らかとなった (図 1)。

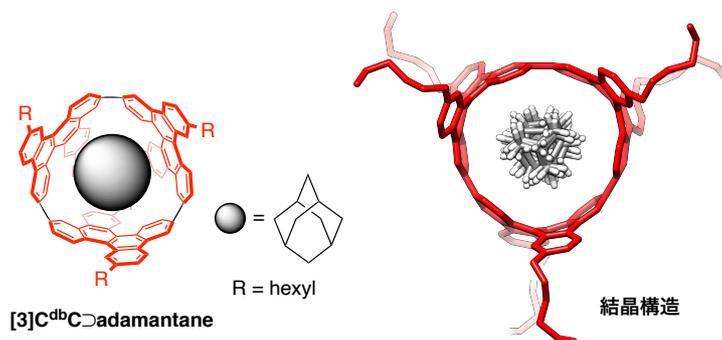


図 1. 固体内テラヘルツ回転を実現する分子ベアリング。

(2) 二層カーボンナノチューブ分子・同軸型分子ベアリングの開発 (Nat. Commun. 2021, 12, 1575.)

二層カーボンナノチューブは、直径の異なるカーボンナノチューブが組み合わさった超分子会合体である。内側と外側のカーボンナノチューブの軸方向の周期性が一致しない場合「不整合」と呼ばれる。この不整合な二層カーボンナノチューブは一次元のモアレ物質として近年注目を集めているが、構造の定まった不整合二層カーボンナノチューブを得る方法がないため、実験的にその性質を明らかにすることはできていなかった。本研究では、直径の異なる筒状分子を組み合わせることで、構造の定まった二層カーボンナノチューブ分子を構築した。

内側のチューブとしては、先述の[3]C^{db}Cを用いた。この分子はカーボンナノチューブの構造を示すカイラル指数では (9,6) となる構造をもつ。今回外側のチューブとして、(20,4) というカイラル指数をもつ筒状分子[4]CFを設計・合成した。これらの筒状分子は、溶液中において自発的に二層型構造を形成した。それぞれの筒状分子はキラルであり、P,Mのヘリシティを有する。そのため二層型構造をとった際には同じキラリティをもつホモヘリカル (P/P, M/M) 及び異なるキラリティをもつヘテロヘリカル (P/M, M/P) な組み合わせが生じうる。今回の[4]CFと[3]C^{db}Cからなる会合体では、ヘテロヘリカルな組み合わせがより安定に形成することが明らかとなった。これは、無限長のカーボンナノチューブにおいて予測されていたのとは異なる傾向であり興味深い。また、この二層型カーボンナノチューブ分子は、内部の筒が回転する同軸型分子ベアリングとなることも見出した。今後ナノスケールではたらく分子機械への応用等が期待される成果であると考えている (図 2)。

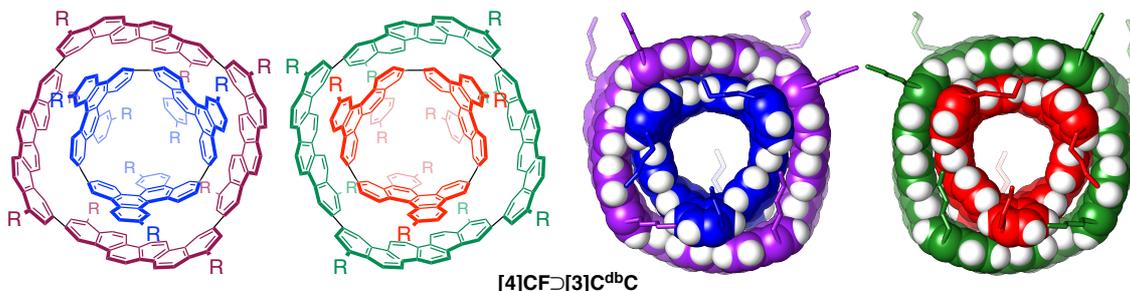


図 2. 直径の異なる 2 つの筒状分子からなる同軸型分子ベアリング。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計9件（うち査読付論文 9件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Fukunaga Toshiya M., Sawabe Chizuru, Matsuno Taisuke, Takeya Jun, Okamoto Toshihiro, Isobe Hiroyuki	4. 巻 60
2. 論文標題 Manipulations of Chiroptical Properties in Belt Persistent Cycloarylenes via Desymmetrization with Heteroatom Doping	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 19097 ~ 19101
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202106992	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 Matsuno Taisuke, Terasaki Seiya, Kogashi Kanako, Katsuno Ryosuke, Isobe Hiroyuki	4. 巻 12
2. 論文標題 A hybrid molecular peapod of sp ² - and sp ³ -nanocarbons enabling ultrafast terahertz rotations	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 5062
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41467-021-25358-0	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 Matsuno Taisuke, Takahashi Kanato, Ikemoto Koki, Isobe Hiroyuki	4. 巻 17
2. 論文標題 Activation of Positive Cooperativity by Size Mismatch Assembly via Inclination of Guests in a Single Site Receptor	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemistry An Asian Journal	6. 最初と最後の頁 e202200076
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/asia.202200076	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 Onaka Yuzuka, Tanaka Shun, Kobayashi Ayano, Matsuno Taisuke, Isobe Hiroyuki	4. 巻 96
2. 論文標題 A large-bore chiral cylindrical molecule prone to radial deformations	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Tetrahedron Letters	6. 最初と最後の頁 153774 ~ 153774
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.tetlet.2022.153774	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 Matsuno Taisuke, Someya Maki, Sato Sota, Maeda Satoshi, Isobe Hiroyuki	4. 巻 59
2. 論文標題 Ineffective OH Pinning of the Flipping Dynamics of a Spherical Guest within a Tight Fitting Tube	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 14570 ~ 14576
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202005538	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 Matsuno Taisuke, Fukunaga Kengo, Kobayashi Shuhei, Sarkar Parantap, Sato Sota, Ikeda Takuji, Isobe Hiroyuki	4. 巻 15
2. 論文標題 Crystalline Naphthylene Macrocycles Capturing Gaseous Small Molecules in Chiral Nanopores	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemistry An Asian Journal	6. 最初と最後の頁 3829 ~ 3835
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/asia.202000876	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 Matsuno Taisuke, Yang Yong, Nanjo Yuki, Isobe Hiroyuki, Sato Sota	4. 巻 50
2. 論文標題 A Case Study of Stereoisomerism with [6]Cyclo[4]helicenylenes	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 110 ~ 112
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.200717	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 Matsuno Taisuke, Ohtomo Yutaro, Someya Maki, Isobe Hiroyuki	4. 巻 12
2. 論文標題 Stereoselectivity in spontaneous assembly of rolled incommensurate carbon bilayers	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 1575
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41467-021-21889-8	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 Guangwu, Matsuno Taisuke, Han Yi, Wu Shaofei, Zou Ya, Jiang Qing, Isobe Hiroyuki, Wu Jishan	4. 巻 60
2. 論文標題 Fused Quinoidal Dithiophene Based Helicenes: Synthesis by Intramolecular Radical?Radical Coupling Reactions and Dynamics of Interconversion of Enantiomers	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 N.D.
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202100606	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14件 (うち招待講演 3件 / うち国際学会 1件)

1. 発表者名 松野太輔
2. 発表標題 有限長カーボンナノチューブ分子を用いた分子ペアリングの開発
3. 学会等名 有機合成化学協会関東支部 2021若手研究者のためのセミナー (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 福永隼也, 沢辺千鶴, 松野太輔, 竹谷純一, 岡本敏宏, 磯部寛之
2. 発表標題 ヘテロ元素ドーピングにより非対称化された筒状シクロアリーレンのキララ光学特性
3. 学会等名 第31回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 寺崎成哉, 松野太輔, 古樫加奈子, 勝野亮祐, 磯部寛之
2. 発表標題 固体内テラヘルツ回転を示すsp ³ /sp ² 炭素複合ピーポッド
3. 学会等名 第31回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 寺崎成哉, 松野太輔, 古樫加奈子, 勝野亮祐, 磯部寛之
2. 発表標題 固体内テラヘルツ回転を示すsp ³ /sp ² 炭素複合ピーポッド
3. 学会等名 第11回CSJ化学フェスタ2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 福永隼也, 沢辺千鶴, 松野太輔, 竹谷純一, 岡本敏宏, 磯部寛之
2. 発表標題 ヘテロ元素ドーピングにより非対称化された筒状シクロアリーレンのキラル光学特性
3. 学会等名 第11回CSJ化学フェスタ2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Matsuno, T.; Nakai, Y.; Maniwa, Y.; Fujita, M.; Fukunaga, K.; Sato, S.; Isobe, H.
2. 発表標題 Construction and solid-state dynamics of supramolecular hydrocarbon bearings
3. 学会等名 The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2021 (Pacifichem 2021) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 松野太輔
2. 発表標題 剛直な円筒状分子を用いた動的超分子会合体の開発
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会(2022)(招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 福永健悟, 松野太輔, 小林修平, SARKAR Parantap, 佐藤宗太, 池田拓史, 磯部寛之
2. 発表標題 結晶性ナフチレンマクロサイクルの細孔内吸着による窒素分子のキラル配置
3. 学会等名 第10回CSJ化学フェスタ
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 染谷真希, 松野太輔, 佐藤宗太, 前田理, 磯部寛之
2. 発表標題 酸素官能基による極性球状ゲストの円筒状ホスト内での反転ダイナミクス制御
3. 学会等名 第10回CSJ化学フェスタ
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 寺崎成哉, 松野太輔, 磯部寛之
2. 発表標題 固体内テラヘルツ回転を示す分子ヘアリング
3. 学会等名 東京大学第12回低温科学研究センター研究交流会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 福永隼也, 沢辺千鶴, 松野太輔, 竹谷純一, 岡本敏宏, 磯部寛之
2. 発表標題 異なるパネルを交互に連結した剛直なキラル筒状分子
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会 (2021)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 松野太輔
2. 発表標題 湾曲 共役境界面における極微摩擦を実現する超分子ヘアリングの開発
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会(2021)(招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 福永健悟, 松野太輔, 小林周平, Parantap Sarkar, 佐藤宗太, 池田拓史, 磯部寛之
2. 発表標題 キラルな細孔に気体分子を吸着する結晶性ナフチレンマクロサイクル
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会(2021)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 寺崎成哉, 松野太輔, 磯部寛之
2. 発表標題 固体内テラヘルツ回転を示す分子ヘアリング
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会(2021)
4. 発表年 2021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
---------	---------