

科学研究費助成事業（特別推進研究）公表用資料
〔令和3（2021）年度 中間評価用〕

令和元年度採択分
令和3年3月31日現在

未踏分子ナノカーボンの創製

Creation of unexplored molecular nanocarbons

課題番号：19H05463

伊丹 健一郎 (ITAMI Kenichiro)

名古屋大学・トランスフォーマティブ生命分子研究所・教授



研究の概要

ナノカーボンは魅力あふれる物性を示すものの、その多くが「構造的に純粋な分子」として未だに取り扱えていない現実がある。これがナノカーボンの分子科学的な理解・発展・応用を妨げている。そこで、ナノカーボンを分子として自在に合成・活用するという不可能を可能にすることを旨とし、従来の有機合成化学のスケールを超えたナノカーボン構造の精密構築を行う。

研究分野：有機合成化学

キーワード：拡張 π 電子系化合物、有機機能物質、超分子、ケミカルバイオロジー

1. 研究開始当初の背景

ナノカーボンは機能の宝庫である。基本ユニットであるベンゼンがユニークな幾何学的配置で連結したナノカーボンは、電気を流す、光を出し入れする、磁力を出す、物質を取り込むなどの魅力あふれる物性を示し、次世代マテリアルズサイエンスの主演となっている。その美しい構造体の発見はノーベル賞の対象（1996年フラーレン、2010年グラフェン）にもなり、またその破格の物性は理論家から実用化を指向した企業研究者まで、多くの科学者を魅了している。さらにナノカーボンは人工皮膚・神経など生体への応用、人工細胞・ウイルスなどのシンセティックバイオロジーやバイオイメージングへの展開も期待できる物質群である。理論的に予想されている未発見・未合成の新奇ナノカーボンもあることから、ナノカーボン科学は基礎と応用の両面から今後さらなる発展が強く望まれている分野である。

2. 研究の目的

一方で、多くのナノカーボンが「構造的に純粋な分子」として未だに取り扱えていない現実があり、これがナノカーボンの分子科学的な理解・発展・応用を妨げている。そこで本研究課題では、ナノカーボンを分子として自在に合成・活用するという不可能を可能にすることを旨とする。有機合成化学と分子触媒化学のエッセンスをもちこんだ「分子ナノカーボン」の研究を遂行し、従来の有機合成化学のスケールを超えたナノカーボン構造の精密構築を行う。

3. 研究の方法

カーボンナノチューブ、3次元ナノカーボンネットワークに対して、分子ナノカーボンを起点とした精密合成を実現する。具体的には有機合成化学的手法による長いナノベルト構造の構築とCNTの精密合成、複雑な湾曲構造をもつ3次元ナノカーボンのボトムアップ合成を行う。さらに分子ナノカーボン合成を加速させる新合成法の開発を並行して行う。具体的には、複数の炭素-炭素結合を同時に生成する新たなAPEX反応の開発を試みる。加えて、本研究で合成する分子群は、分子構造・集積形態・ π 共役・純度の点でこれまでのナノカーボンや機能性有機分子とは明らかに一線を画する。これらの新しい炭素のカタチに備わっている破格の物性や機能の一端（光電子機能、機械的強度、生物活性など）を明らかにする。

4. これまでの成果

ベルト・チューブ状分子ナノカーボン

3種類のCNB（アームチェア型、キラル型、ジグザグ型）の中で、ジグザグ型CNBは最も合成が難しいとされており、これまで合成が達成されていなかった。今回我々は、ジグザグCNBの合成、単離、構造解析に成功した（文献1）。これにより3種類のCNBの合成戦略が揃ったことで、CNTの精密合成に向けて大きく前進した。また、メチレン炭素で架橋されたカーボンナノベルトに関しても新たに設計し、合成に成功した（文献2）。

リボン状・シート状分子ナノカーボン

新しい芳香族化合物の縮環 π 拡張反応「M-APEX反応」という新手法を開発し、これまで全く合成化学者が標的にすらできなかった多様なリボン状・シート状分子ナノカーボンへのアクセスを可能にした。有機半導体材料として知られるルブレンからリボン長軸方向に自在に π 拡張できる本手法の潜在的波及効果は極めて大きい。

3次元ナノカーボンネットワーク構造の構築

新たに環化カップリング反応を開発し、8員環構造を含む3次元ナノカーボンを効率的に構築することに成功した(文献 3)。今後、本反応を用いることで新たな湾曲三次元分子の合成に期待ができる。

また、パラ位でつながったベンゼン環のみからなるカテナンとトレフォイルノットの合成・構造決定・性質解明に初めて成功した(文献 4)。複雑なトポロジーをもつ3次元ナノカーボンの精密合成に道を拓く成果である。

分子ナノカーボン合成を加速させる新合成法の開発

キュバンの触媒的アリール化手法の開発に成功し、キュバン構造を含む3次元ナノカーボンネットワーク構造を構築する道をつけた。計画当初にはなかった sp^3 混成炭素含有ナノカーボンネットワークの創製への足がかりとなり、研究は期待以上の進展を見せている。また、窒素原子を含む π 拡張反応であるaza-APEX反応の開発にも成功した(文献 5)。ナノカーボンにヘテロ原子を加えることによって、ドーピング効果による物性改変が期待できる。

分子ナノカーボンの機能開拓

独自で合成した分子ナノカーボンが植物個体や動物細胞に与える影響を評価し、ナノカーボン化学と生物学の融合に着手することができた。異分野融合を基盤とする本研究ならではの新展開であり、分子ナノカーボンバイオロジーの幕開けになる取り組みである。

また、負に湾曲したナノグラフェンの合成と一次元超分子自己組織化にも成功した(文献 6)。この湾曲したナノグラフェンは、さまざまな有機溶媒中で自己組織化し、効率的な新規ゲル化剤として機能する。ナノファイバーの形成をAFMおよびTEM測定によって確認し、最終的に電子回折構造解析によって連続的な π - π スタッキングによる二重らせん構造であることを明らかにした。

5. 今後の計画

これまでの研究により3種類のCNBの合成戦略が揃ったため、より長尺のCNBの合成を試みる。また分子ナノカーボン合成を加速させる新合成法の開発として難溶性ナノ

カーボンの効率的合成手法の開発をおこなう。平面性ナノカーボンは、分子量が大きくなるにつれ強い分子間相互作用により凝集して難溶性になることが知られているため、このような手法の開発は大きな平面性ナノカーボン合成に繋がる。

また分子ナノカーボンの機能開拓の一環として主に生物応用に注力する。近年、ナノカーボンは生理活性物質としてだけでなく、遺伝子輸送にも有効な物質であることがわかっている。その詳細な物性と構造との相関関係について研究を行う。

6. これまでの発表論文等 (受賞等も含む)

(1) “Synthesis of a zigzag carbon nanobelt” Kwan Yin Cheung, Kosuke Watanabe, Yasutomo Segawa, Kenichiro Itami, *Nature Chem.* 2021, 13, 255–259.

(2) “A nonalternant aromatic belt: Methylene-bridged [6]cycloparaphenylene synthesized from pillar[6]arene” Yuanming Li, Yasutomo Segawa, Akiko Yagi, Kenichiro Itami, *J. Am. Chem. Soc.* 2020, 142, 12850–12856.

(3) “Creation of negatively curved polyaromatics enabled by annulative coupling that forms an eight-membered ring” Satoshi Matsubara, Yoshito Koga, Yasutomo Segawa, Kei Murakami, Kenichiro Itami, *Nature Catal.* 2020, 3, 710–718.

(4) “Topological molecular nanocarbons: all-benzene catenane and trefoil knot” Yasutomo Segawa, Motonobu Kuwayama, Yuh Hijikata, Masako Fushimi, Taishi Nishihara, Jenny Pirillo, Junya Shirasaki, Natsumi Kubota, Kenichiro Itami, *Science* 2019, 365, 272–276.

(5) “Synthesis of nitrogen-containing polyaromatics by aza-annulative π -extension of unfunctionalized aromatics” Kou P. Kawahara, Wataru Matsuoka, Hideto Ito, Kenichiro Itami, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2020, 59, 6383–6388.

(6) “Double-helix supramolecular nanofibers assembled from negatively curved nanographenes” Kenta Kato, Kiyofumi Takaba, Saori Maki-Yonekura, Nobuhiko Mitoma, Yusuke Nakanishi, Taishi Nishihara, Taito Hatakeyama, Takuma Kawada, Yuh Hijikata, Jenny Pirillo, Lawrence T. Scott, Koji Yonekura, Yasutomo Segawa, Kenichiro Itami, *J. Am. Chem. Soc.* 2021, DOI: 10.1021/jacs.1c00863

7. ホームページ等

<http://synth.chem.nagoya-u.ac.jp/>