

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 25 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25810018

研究課題名(和文)分子性ピーポッドの構築と包接構造探索

研究課題名(英文)Construction and structural analysis of molecular peapod

研究代表者

一杉 俊平(Hitosugi, Shunpei)

東北大学・理学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：20632136

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：申請者らが近年化学合成を達成した有限長のSWNT[4]シクロクリセン([4]CC)および[4]シクロアントラセン([4]CA)を用いることで、単層カーボンナノチューブ(SWNT)と内部空間に包接されたフラーレンとの会合体(ピーポッド)の構造や、その相互作用について新たな知見を得た。具体的には、[4]CCがフラーレンを史上最強レベルに強固に包接することを明らかにした。また、この極めて強い会合力にも関わらず内部のフラーレンが自由に回転可能であることを見出し、これを利用したフラーレン誘導体を回転軸とした分子ペアリングの構築を達成した。

研究成果の概要(英文)：We constructed the complex between finite carbon nanotube, [4]cyclochrysenylene ([4]CC), and fullerene derivatives, and analyzed the interaction and rolling motion. We determined the association constant between [4]CC and C60 fullerene by using the fluorescence quenching titration to obtain the value which surpassed that of the previously tightest complex with C60. We succeeded to construct a molecular bearing by introducing "shaft" moiety to the fullerene and reveal its anisotropic rolling motion. We also investigated the relationship between the structures of fullerene derivatives and the binding affinities, and revealed that various fullerene derivatives including C70 and endhedral fullerenes could be applied as the journals for molecular bearings.

研究分野：有機化学

キーワード：カーボンナノチューブ フラーレン 分子機械 自己組織化 ピーポッド

1. 研究開始当初の背景

単層カーボンナノチューブ (SWNT) は円筒状の π 電子共役系とそれに由来する特異な電子的特性から注目を集める物質であり、その構造と性質に関する研究が盛んに行われてきている。しかし、既存の物理的手法による合成では長さ・直径・カイラリティが様々な構造の混合物として得られ、構造が明確な "分子" として扱う事が可能なナノチューブを入手することは不可能である。このため、その構造や物性の解析は、混合物を用いた定性的な解析、単分子の観察、および理論計算に限られていた。このようななか、申請者らは近年、"分子" として取り扱い可能な有限長 SWNT 分子、[4]シクロクリセニレン ([4]CC) の合成を報告している。[4]CC は既存の有限長 SWNT モデル分子には無い大きな特徴を有している。第一に、アームチェア型、らせん型、ジグザグ型という全ての型が構築可能であること。第二に、側壁を成すクリセニユニットの回転障壁が十分高く、剛直なチューブ構造を保っている点である。

2. 研究の目的

本研究課題は、"分子" として取り扱い可能な有限長のチューブ状分子 [4]CC を用いて特に SWNT の内部空間での相互作用について明らかにすることを主眼としたものである。

3. 研究の方法

[4]CC とフラレーンとの会合により、「分子性ピーポッド」を構築し、これに関して、①構造、②相互作用、③動的な挙動という3点を解析することにより SWNT に包接されたフラレーンの相互作用に関する知見を得た。

4. 研究成果

(1) [4]CC とフラレーンからなるピーポッド分子の構築と分子ベアリングの構築

有限長カーボンナノチューブ分子である [4]CC とフラレーン C₆₀ との会合能を検討し、[4]CC が C₆₀ のホストとして史上最強レベルの会合能を示すことを明らかにした。また、その強い会合能にも関わらず内部 C₆₀ が自由に回転できることを見出し、これを利用した分子ベアリングの構築と回転挙動の解析も達成した (図 1)。

さらに分子ベアリングの構造多様化の為に、イオン・分子内包フラレーンや高次フラレーンを含む様々なフラレーン誘導体を内部の軸として用いた分子ベアリングを構築した。その適用範囲を調べたところ、高次に官能基化されたフラレーン誘導体でも充分高い会合能を示し、ベアリング回転挙動を示すことを明らかにした。

(*Chem. Sci.* **2013**, *4*, 1293-1297; *Org. Lett.* **2013**, *15*, 3199-3201)

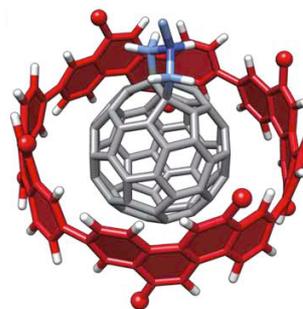


図 1. 構築した分子ベアリングのモデル

(2) 光学活性らせん型 SWNT 分子を不斉源とする不斉自己触媒反応

光学活性のらせん型 SWNT 分子である [4]CC を不斉源として用いた破合不斉自己触媒反応が進行することを確認した。光学活性なカーボンナノチューブの空孔内部が不斉環境を持つことを示唆する結果である。 (*Org. Lett.* **2014**, *16*, 645-647)

(3) ピーポッド分子中での内部フラレーンの回転挙動の理論的解析

有限長カーボンナノチューブ分子である [4]CC とフラレーン誘導体からなる分子ベアリングの回転挙動を理論化学的手法により明らかにした。この結果、内部のフラレーン誘導体が「歳差運動 (precession)」および「自転運動 (spin)」の2種の回転挙動が存在することを見出した (図 2)。 (*Chem. Sci.* **2015**, *6*, 2746-2753)

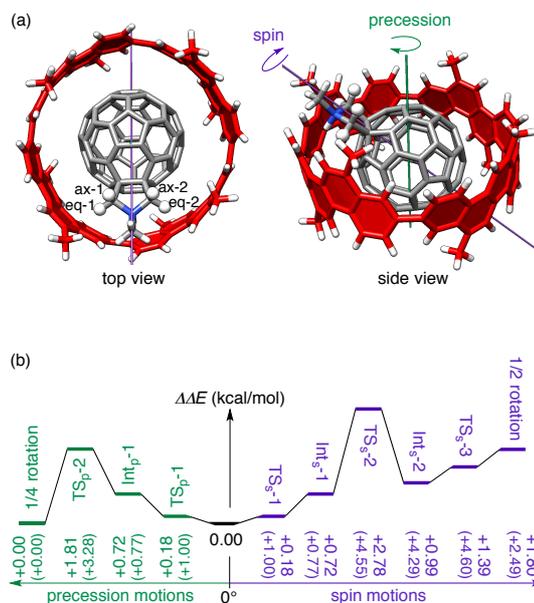


図 2. 2種の回転モードとエネルギー障壁

(4) ピーポッド分子における光誘起電子移動

有限長 SWNT 分子 [4]CC とフラレーン C₆₀ からなる会合対における光誘起電子移動過

程をフェムト秒およびナノ秒レーザーを用いたフラッシュ分光法を用いることで明らかにした。[4]CC が光励起された後、ドナーである[4]CC からアクセプターである C_{60} への速やかな電子移動が起こった後、 C_{60} から [4]CC への逆電子移動により C_{60} の三重項励起状態が生じることを明らかにした (図 3)。(Org. Lett. 2014, 16, 3352-3355)

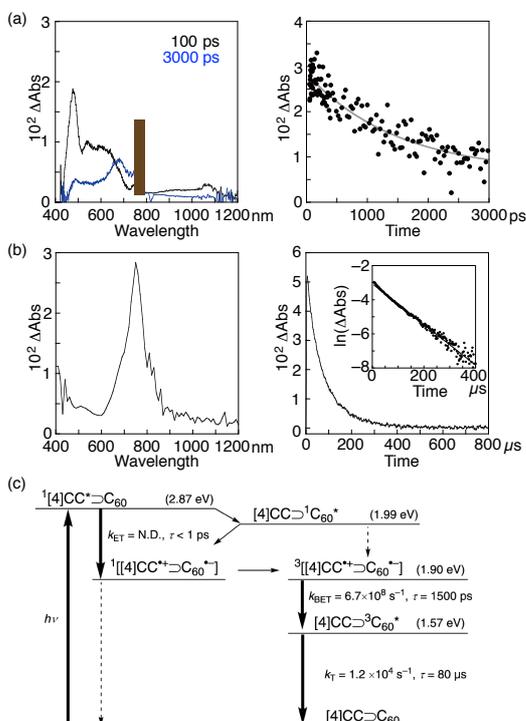


図 3. フェムト秒レーザー (a) およびナノ秒レーザー (b) を用いた過渡吸収スペクトルと判明した電子移動過程 (c)

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 6 件)

- (1) "Theoretical studies on a carbonaceous molecular bearing: Association thermodynamics and dual-mode rolling dynamics" Isobe, H.; Nakamura, K.; Hitosugi, S.; Sato, S.; Tokoyama, H.; Yamakado, H.; Ohno, K.; Kono, H. *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 2746-2753, DOI: 10.1039/c5sc00335k. 査読有
- (2) "Photoinduced electron transfer in a dynamic supramolecular system with curved π -structures" Hitosugi, S.; Ohkubo, K.; Iizuka, R.; Kawashima, Y.; Nakamura, K.; Sato, S.; Kono, H.; Fukuzumi, S.; Isobe, H. *Org. Lett.* **2014**, *16*, 3352-3355, DOI: 10.1021/ol501381x. 査読有
- (3) "Asymmetric Autocatalysis Initiated by Finite

Single-wall Carbon Nanotube Molecules with Helical Chirality" Hitosugi, S.; Matsumoto, A.; Kaimori, Y.; Iizuka, R.; Soai, K.; Isobe, H. *Org. Lett.* **2014**, *16*, 645-647, DOI: 10.1021/ol403384q. 査読有

- (4) "Geometric measures of finite carbon nanotube molecules: A proposal for length index and filling indexes" Matsuno, T.; Naito, H.; Hitosugi, S.; Sato, S.; Kotani, M.; Isobe, H. *Pure. Appl. Chem.* **2014**, *86*, 489-495, DOI: 10.1515/pac-2014-5006. 査読有
- (5) "Assessment of Fullerene Derivatives as Rolling Journals in a Finite Carbon Nanotube Bearing" Hitosugi, S.; Iizuka, R.; Yamasaki, T.; Zhang, R.; Murata, Y.; Isobe, H. *Org. Lett.* **2013**, *15*, 3199-3201, 10.1021/ol400982r. 査読有
- (6) "Bottom-up synthesis and structures of π -lengthened tubular macrocycles" Matsuno, T.; Kamata, S.; Hitosugi, S.; Isobe, H. *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 3179-3183, DOI: 10.1039/c3sc50645b. 査読有

[学会発表] (計 14 件)

- (1) 一杉 俊平・大久保 敬・飯塚 亮介・川島雄樹・佐藤 宗太・福住 俊一・磯部 寛之「有限長単層カーボンナノチューブ分子とフラーレンからなるピーポッド分子における光誘起電子移動」日本化学会第 95 春季年会「日本大学 理工学部船橋キャンパス/薬学部 (千葉県船橋市)」2015 年 03 月 26 日
- (2) 一杉 俊平・大久保 敬・飯塚 亮介・川島雄樹・中村 公亮・佐藤 宗太・河野 裕彦・福住 俊一・磯部 寛之「湾曲した π 共役構造をもつ動的超分子系における光誘起電子移動」第 25 回基礎有機化学討論会「東北大学川内キャンパス・萩ホール (宮城県仙台市)」2014 年 09 月 08 日
- (3) 一杉 俊平・飯塚 亮介・山崎 孝史・磯部 寛之「有限長カーボンナノチューブ分子を用いた分子ベアリングの開発」第 12 回ホスト・ゲスト化学シンポジウム「東京工業大学大岡山キャンパス (東京)」2014 年 05 月 31 日
- (4) 一杉 俊平・飯塚 亮介・山崎 孝史・張 鋭・村田 靖次郎・磯部 寛之「有限長カーボンナノチューブ分子を用いた分子ベアリングの開発」日本化学会第 94 春季年会「名古屋大学東山キャンパス (愛知県名古屋)」2014 年 03 月 27 日
- (5) 一杉 俊平・飯塚 亮介・山崎 孝史・磯部 寛之「有限長カーボンナノチューブとフラ

ーレンからなる分子ベアリングの構築と
回転挙動」第24回基礎有機化学討論会「学
習院大学（東京）」2013年09月05日

- (6) 一杉 俊平・飯塚 亮介・山崎 孝史・磯部
寛之「Molecular Bearings of Finite Carbon
Nanotubes and Fullerenes in Ensemble
Rolling Motion」International Symposium for
the 70th Anniversary of the Tohoku Branch
of the Chemical Society of Japan「東北大学
（宮城県仙台市）」2013年09月05日

〔図書〕（計0件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計0件）

○取得状況（計0件）

〔その他〕

6. 研究組織

(1) 研究代表者

一杉 俊平 (HITOSUGI, Shunpei)
東北大学・大学院理学研究科・助教
研究者番号：20632136

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者