

令和元年5月8日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K04864

研究課題名(和文) 大環状芳香族分子の自己組織化によるナノ細孔性固体の構築

研究課題名(英文) Construction of Nanoporous Solids by Self-assembly of Macrocyclic Aromatic Molecules

研究代表者

佐藤 宗太 (Sato, Sota)

東京大学・大学院理学系研究科(理学部)・特任准教授

研究者番号：40401129

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：新しい芳香族有機分子ユニットを採用し、その環状化反応を行うことで新規大環状芳香族分子を多数合成でき、機能探索に必要な大量合成の経路も見出した。結晶化をスクリーニング探索した結果、中央部の空孔が1次元配列したチャンネル構造を持つ結晶性粉体を調製できた。さらに、結晶化溶媒分子を除去してもその細孔構造は維持できることを見出した。単結晶X線構造解析するとともに、機能探索を行う粉体状態でも粉末X線解析により精密な分子充填構造を明らかにした。1次元空孔に固有な機能を探る中で、不活性ガスや揮発性有機溶媒を吸着すること、また電池電極材料として利用できることがわかってきた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ナノカーボン材料を分子性物質として模した大環状芳香族分子の研究は学術的に近年盛んであり、本研究成果は新規分子の効率的合成の開発のみならず、分子配列を制御することで独特な1次元空孔に固有な機能解明を通じて当該学術分野に意義ある知見を与えた。あくまで精密構造解析と固有機能との明確な相関づけにこだわること、分子レベルで理解できる基礎的・基盤的研究を展開できたと考えている。また、軽元素のみから構成される有機分子でできた細孔性粉体という新しい材料を生み出し、その吸着や電極機能を見出したことから、将来の産業利用の萌芽としての社会的意義も大きい。

研究成果の概要(英文)：By employing new aromatic organic molecular units and performing their cyclization reaction, a large number of novel macrocyclic aromatic molecules was synthesized, and routes for large-scale synthesis necessary for functional research were also developed. As a result of screening search for crystallization conditions, crystalline powders with one-dimensional void structures were prepared, where the central pore of the molecule was one-dimensionally arranged. Furthermore, it was found that the porous structures were maintained even if the crystallization solvent molecules were removed. In addition to single crystal X-ray structural analysis, accurate molecular packing structures were clarified by powder X-ray analysis for powder states, which are used in functional research. In the search for functions unique to one-dimensional pores, The molecular materials worked as adsorbents for inert gases and volatile organic solvents and as a battery electrode materials.

研究分野：構造有機化学

キーワード：自己組織化 大環状芳香族化合物 アルカリ金属 リチウムイオン電池

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

sp²炭素ネットワークからなる炭素性材料は、特異な物性や化学的特徴から多くの興味をひいており、カーボンナノチューブがもつベイスル面からなるナノ細孔は最も精力的に研究されている構造の1つである。合成化学の手法によって、分子性のナノチューブ分子が多く開発されてきており、明瞭な構造を基盤とした理解も深まってきている。一方で、エッジ面からなるナノ細孔は、炭素性材料が示す物性・機能の理解に重要であるとの認識が深まり、またカップスタック型カーボンナノチューブ材料が商業利用されるなど、注目されつつある。しかし、研究開始当初、構造が明確なエッジ面からなるナノ細孔を作る方法論がなく、分子構造に根ざした発想による研究は大きく出遅れていた。本研究では、国内外の研究例に照らして他の手法では得難いエッジ面からなるナノ細孔の化学に焦点を当てる。

2. 研究の目的

本研究は、芳香族有機分子だけからなるナノ細孔性の固体を構築し、その固有の機能を探索する。既往の研究では、湾曲した π 表面(ベイスル面)からなるカーボンナノチューブ様のナノ細孔に焦点が当てられてきているが、チューブ切断面(エッジ面)に相当する芳香族 sp²-C-H がうみだすナノ細孔は、構築の方法論がなかったために十分な検討がなされてきていない。(1) 大環状芳香族分子の合成とその自己組織化集積により、これまでに例がない構造が明瞭なエッジ面からなるナノ細孔性固体を創出する。さらに、(2) ナノ細孔の物性評価を通じて構造と物性との理解を深め、(3) 有機分子デバイスへの応用をはかる。

3. 研究の方法

大環状芳香族分子の合成は、研究代表者が所属する研究室が長年探求してきており、分子設計から合成条件、精製法のノウハウがある。合成した分子に対して、再結晶化や昇華精製などの自己組織化条件を精査することでナノ細孔構造の構築を行った。ナノ細孔の物性評価については、細孔内を空にした上で、細孔内に分子包接する挙動をガス吸着特性の評価により行い、また、吸着状態での粉末 X 線回折による構造決定を用いて探索した。有機分子デバイスへの応用については、リチウム電池の負極材料への応用という、従来の炭素材料の代わりに利用することを検討し、ナノ細孔特有の利点を活かすよう努めた。

4. 研究成果

(1) 大環状芳香族分子の合成とその自己組織化集積

下記の主な発表論文等の項にリストしたように、芳香族分子をユニットとして用い、カップリング反応によって環状に連結することで、平面型・筒型・鞍型・ボウル型など多様な形をもつ大環状芳香族分子の合成を達成した。単結晶 X 線回折による明確な構造決定と共に次々と新たな分子を生み出し、その分子構造のダイナミクスの解明とともに、ゲスト分子の包接や自己会合といった自己組織化した構造を解明できたのは当初の計画以上の進展であった。

特に、100 mg 程度以上の収量で効率的に合成できる大環状芳香族分子に対して、再結晶や昇華精製のスクリーニングを行い、いくつかの分子に対しては、分子中央の空孔が一行に整列した結晶を見出すことができた。単結晶 X 線回折と粉末 X 線回折による構造決定を行い、エッジ面からなるナノ細孔が構築されたことを確認した。再結晶した試料では、空孔内に溶媒分子が包接されていたが、最適化した条件で加熱しながら真空引きすることで、1次元のナノ細孔から溶媒分子を追い出すことができ、分子の種類によっては、細孔が空になっても元の1次元ナノ細孔構造を保持することを見出した。分子性結晶の場合、結晶化溶媒が抜けると構造が崩れて結晶性が失われることが多く、計画当初は安定な空のナノ細孔が得られるか確信はなかったが、うまく自己組織化集積すれば溶媒の脱離後も構造を保持できることを発見した。

(2) ナノ細孔の物性評価

溶媒分子を除いて空にしたナノ細孔を有する結晶性粉末に対して、包接機能の評価を行った。不活性ガスを用いた基礎的なガス吸着実験により、細孔の基礎的なガス吸着物性を明らかにできた。さらに、当初の計画時には構想がなかったが、ガス吸着の過程を粉末 X 線回折実験により追跡できることがわかり、検討の結果、精緻な構造を有する結晶性粉末であるためにガス分子のモデル化ができ、吸着の様子を可視化することに成功した。不活性ガス以外にも揮発性ガス分子の吸着と、粉末 X 線構造解析とをあわせて、エッジ面からなるナノ細孔に特有のゲスト分子包接機能を明らかにできた。

(3) 有機分子デバイスへの応用

エッジ面からなるナノ細孔を有する有機分子性結晶を、リチウムイオン電池の負極材料に応用できることを見出した。市販品では、カーボン材料である黒鉛が使われているが、より高容量な負極材料が求められている。分子性のカーボン材料であり、ナノ細孔という特異な構造を

有する大環状分子の結晶粉末を用いたところ、向かいあった芳香族分子のベイサル面間にリチウムイオンが包接されるだけでなく、ナノ細孔にもリチウムイオンが包接されることで、黒鉛の2倍に達する高容量な材料が得られたことがわかった。どちらの包接サイトも、負極材料に必要とされる低い電位を示し、また、ナノ細孔内でリチウムイオンが運搬されることで、スムーズな充放電を繰り返せることがわかった。さらなる分子構造の探索により、より高性能な負極材料の開発へと展開できると考えている。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計26件) すべて査読あり

- (1) "Periphery Design of Macrocyclic Materials for Organic Light-Emitting Devices with a Blue Phosphorescent Emitter"
A. Yoshii, K. Ikemoto, T. Izumi, H. Taka, H. Kita, S. Sato, and H. Isobe
Org. Lett. **2019**, *21*, 2759-2762. [10.1021/acs.orglett.9b00717]
- (2) "Synthesis, Structures, and Assembly of Geodesic Phenine Frameworks with Isorecticular Networks of [n]Cyclo-para-phenylenes"
Z. Sun, T. Mio, K. Ikemoto, S. Sato, and H. Isobe
J. Org. Chem. **2019**, *84*, 3500-03507. [10.1021/acs.joc.9b00085]
- (3) "Finite Phenine Nanotubes with Periodic Vacancy Defects"
Z. Sun, K. Ikemoto, T. M. Fukunaga, T. Koretsune, R. Arita, S. Sato, and H. Isobe
Science **2019**, *363*, 151-155. [10.1126/science.aau5441]
- (4) "Unbiased Rotational Motions of an Ellipsoidal Guest in a Tight Yet Pliable Host"
Z. Sun, T. Mio, T. Okada, T. Matsuno, S. Sato, H. Kono, and H. Isobe
Angew. Chem. Int. Ed. **2019**, *58*, 2040-2044. [10.1002/anie.201812771]
- (5) "Two Polyhedral Frameworks of an $M_{12}L_{24}$ Spherical Complex Revealed by Replica-Exchange Molecular Dynamics Simulations"
Y. Tachi, S. Sato, M. Yoneya, M. Fujita, and Y. Okamoto
Chem. Phys. Lett. **2019**, *714*, 185-189. [10.1016/j.cplett.2018.10.059]
- (6) "Concyclic CH- π Arrays for Single-Axis Rotations of a Bowl in a Tube"
T. Matsuno, M. Fujita, K. Fukunaga, S. Sato, and H. Isobe
Nature Commun. **2018**, *9*, 3779. [10.1038/s41467-018-06270-6]
- (7) "Fluctuating Carbonaceous Networks with a Persistent Molecular Shape: A Saddle-Shaped Geodesic Framework of 1,3,5-Trisubstituted Benzene (Phenine)"
K. Ikemoto, J. Lin, R. Kobayashi, S. Sato, and H. Isobe
Angew. Chem. Int. Ed. **2018**, *57*, 8555-8559. [10.1002/anie.201803984]
- (8) "Ratchet-Free Solid-State Inertial Rotation of a Guest Ball in a Tight Tubular Host"
Y. Matsuno, Y. Nakai, S. Sato, Y. Maniwa, and H. Isobe
Nature Commun. **2018**, *9*, 1907. [10.1038/s41467-018-04325-2]
- (9) "Magneto-Electroluminescence Effects in the Single-Layer Organic Light-Emitting Devices with Macrocyclic Aromatic Hydrocarbons"
S.-T. Pham, K. Ikemoto, K. Z. Suzuki, T. Izumi, H. Taka, H. Kita, S. Sato, H. Isobe, and S. Mizukami
APL Mater. **2018**, *6*, 026103. [10.1063/1.5021711]
- (10) "Elucidating the Solvent Effect on the Switch of the Helicity of Poly(quinoxaline-2,3-diyl)s: A Conformational Analysis by Small-Angle Neutron Scattering"
Y. Nagata, T. Nishikawa, M. Sugimoto, S. Sato, M. Sugiyama, L. Porcar, A. Martel, R. Inoue, and N. Sato
J. Am. Chem. Soc. **2018**, *140*, 2722-2726. [10.1021/jacs.7b11626]
- (11) "Synthesis of 9,10-Diarylanthracenes via Mg(TMP)₂·2LiCl-Mediated Benzyne Generation/[4+2] Cycloaddition and Deoxygenation of 9,10-Epoxyanthracene Intermediates"
N. Miyamoto, Y. Nakazawa, T. Nakamura, K. Okano, S. Sato, Z. Sun, H. Isobe, and H. Tokuyama
Synlett **2017**, *29*, 513-518. [10.1055/s-0036-1591510]
- (12) "Chiral Intertwined Spirals and Magnetic Transition Dipole Moments Dictated by Cylinder Helicity"
S. Sato, A. Yoshii, S. Takahashi, S. Furumi, M. Takeuchi, and H. Isobe

- Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2017**, *114*, 13097-13101. [10.1073/pnas.1717524114]
- (13) "Enhanced yet Inverted Effects of π -Extension in Self-Assembly of Curved π -Systems with Helicity"
T. Matsuno, K. Kogashi, S. Sato, and H. Isobe
Org. Lett. **2017**, *19*, 6456-6459. [10.1021/acs.orglett.7b03534]
- (14) "Assembly, Thermodynamics and Structures of a Two-Wheeled Composite of a Dumbbell-Shaped Molecule and Cylindrical Molecules with Different Edges"
T. Matsuno, S. Kamata, S. Sato, A. Yokoyama, P. Sarkar, and H. Isobe
Angew. Chem. Int. Ed. **2017**, *56*, 15020-15024. [10.1002/anie.201709442]
- (15) "Pentagon-Embedded Cycloarylene Molecules with Cylindrical Shapes"
S. Hitosugi, S. Sato, T. Matsuno, T. Koretsune, R. Arita, and H. Isobe
Angew. Chem. Int. Ed. **2017**, *56*, 9106-9110. [10.1002/anie.201704676]
- (16) "[*n*]Cyclo-3,6-Phenanthrenylenes: Synthesis, Structure and Fluorescence"
Y. Tian, K. Ikemoto, S. Sato, and H. Isobe
Chem. Asian J. **2017**, *12*, 2093-2097. [10.1002/asia.201700563]
- (17) "Entropy-Driven Ball-in-Bowl Assembly of Fullerene and Geodesic Phenylene Bowl"
K. Ikemoto, R. Kobayashi, S. Sato, and H. Isobe
Org. Lett. **2017**, *19*, 2362-2365. [10.1021/acs.orglett.7b00899]
- (18) "Synthesis and Bowl-in-Bowl Assembly of a Geodesic Phenylene Bowl"
K. Ikemoto, R. Kobayashi, S. Sato, and H. Isobe
Angew. Chem. Int. Ed. **2017**, *56*, 6511-6514. [10.1002/anie.201702063]
- (19) "Room Temperature Magnetoresistance in an Organic Spin Valve with an Aromatic Hydrocarbon Macrocycle"
K. Z. Suzuki, T. Izumi, X. Zhang, A. Sugihara, S.-T. Pham, H. Taka, S. Sato, H. Isobe, and S. Mizukami
APL Mater. **2017**, *5*, 046101. [10.1063/1.4979548]
- (20) "Efficient Blue Electroluminescence from a Single-Layer Organic Device Composed Solely of Hydrocarbons"
T. Izumi, Y. Tian, K. Ikemoto, A. Yoshii, T. Koretsune, R. Arita, H. Kita, H. Taka, S. Sato, and H. Isobe
Chem. Asian J. **2017**, *12*, 730-733. [10.1002/asia.201700198]
- (21) "Structural Modulation of Macrocyclic Materials for Charge Carrier Transport Layers in Organic Light-Emitting Devices"
A. Yoshii, K. Ikemoto, T. Izumi, H. Kita, H. Taka, T. Koretsune, R. Arita, S. Sato, and H. Isobe
ECS J. Solid State Sci. Technol. **2017**, *6*, M3065-M3067. [10.1149/2.0111706jss]
- (22) "Crystal Structure of 7,15-Bis-(4-tert-butylphenyl)-1,9-dimethylheptazethrene"
S. Kamata, S. Sato, J. Wu, and H. Isobe
Acta Cryst. E **2017**, *E73*, 99-102. [10.1107/S2056989016020247]
- (23) "An Obtuse-Angled Corner Unit for Fluctuating Carbon Nanohoops"
Z. Sun, N. Miyamoto, S. Sato, H. Tokuyama, and H. Isobe
Chem. Asian J. **2017**, *12*, 271-275. [10.1002/asia.201601614]
- (24) "Self-Sorting of Two Hydrocarbon Receptors with One Carbonaceous Ligand"
T. Matsuno, S. Sato, A. Yokoyama, S. Kamata, and H. Isobe
Angew. Chem. Int. Ed. **2016**, *55*, 15339-15343. [10.1002/anie.201609444]
- (25) "Stereoisomerism in Nanohoops with Heterogeneous Biaryl Linkages of E/Z- and R/S-Geometries"
P. Sarkar, Z. Sun, T. Tokuhira, M. Kotani, S. Sato, and H. Isobe
ACS Cent. Sci. **2016**, *2*, 740-747. [10.1021/acscentsci.6b00240]
- (26) "Carbon-rich Active Materials with Macrocyclic Nanochannels for High-Capacity Negative Electrodes in All-Solid-State Lithium Rechargeable Batteries"
S. Sato, A. Unemoto, T. Ikeda, S. Orimo, and H. Isobe
Small **2016**, *12*, 3381-3387. [10.1002/smll.201600916]

[学会発表] (計 6 7 件) 下記は招待講演である。

- (1) "Chiral Intertwined Spirals and Chiroptical Properties Dictated by Cylinder

Helicity: the Most Intense Circularly Polarized Luminescence in Organic Compounds”

S. Sato

The 25th International Display Workshops, Nagoya Congress Center (Nagoya), Dec. 14, 2018.

- (2) “化学の力でうみだす新発想マテリアル”

佐藤宗太

東京大学理学部オープンキャンパス 2018 講演会, 2018 年 8 月 1 日

- (3) “リチウムイオン電池の高容量負極材料: ナノチャンネルをもつ大環状芳香族分子の結晶”

佐藤宗太

電気化学会 電池技術委員会 第 103 回新電池構造部会, 千里ライフサイエンスセンター (豊中市), 2018 年 4 月 24 日.

- (4) “Chemistry of Cyborg Supramolecules: Approaches to Biomolecular Science Taking Advantage of Artificial Biomolecular Interfaces”

S. Sato

The Chemical Society of Japan, The 98th Annual Meeting, Nihon University (Funabashi City), Mar. 22, 2018.

- (5) “Development of Dynamical Ordering of Artificial Molecules by Mimicking Biomolecular Systems”

S. Sato

Dynamical Ordering of Biomolecular Systems for Creation of Integrated Functions The 6th International Symposium, Hamamatsu Act Tower (Shizuoka Prefecture), Jan. 21, 2018.

- (6) “タンパク質を丸ごと閉じ込める巨大カプセル分子の化学”

佐藤宗太

SEST2017 ミニシンポジウム「超分子化学の先端物質科学」, 東京工業大学 (東京都), 2017 年 11 月 4 日

- (7) “動的秩序化により合成したサイボーグ超分子”

佐藤宗太

日本化学会 第 97 春季年会, 慶應義塾大学 (横浜市), 2017 年 3 月 16 日

- (8) “Biomimetic Spherical Complexes Constructed by Dynamical Ordering”

S. Sato

Symposium on Chemistry and Materials 2017, Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University (Sendai), Mar. 7, 2017.

- (9) “これならわかる「NMR を用いた反応追跡 2 実際の応用例」”

佐藤宗太

日本化学会第 6 回 CSJ 化学フェスタ 2016, タワーホール船堀 (東京都), 2016 年 11 月 14-16 日

- (10) “球状錯体の『中』の化学: 世界最小のフルオラス溶媒からの展開”

佐藤宗太

フルオラス科学研究会第 9 回シンポジウム, 名古屋大学 (名古屋市), 2016 年 10 月 7 日

- (11) “Carbon-rich Active Materials with Macrocyclic Nanochannels for High-capacity Negative Electrodes in All-solid-state Lithium Rechargeable Battery”

佐藤宗太

平成 28 年度化学系学協会東北大会, いわき明星大学 (いわき市), 2016 年 9 月 10-11 日

[図書] (計 5 件)

- (1) “大環状芳香族分子のナノ細孔結晶を活用した全固体リチウムイオン電池の高容量電極材料”

佐藤宗太 磯部寛之

応用物理 (研究紹介), 2017, vol. 86, No. 12, p. 1065-1068.

- (2) “Curved π -Receptors”

T. Matsuno, S. Sato, and H. Isobe

Comprehensive Supramolecular Chemistry II, 2017, vol. 3, p. 311-328, Elsevier.

- (3) “芳香環で「箆」を編む - ナノメートルサイズのボウル分子のボトムアップ合成 -”

池本晃喜 佐藤宗太 磯部寛之

化学, 2017, vol. 72, No. 7, p. 31-35.

- (4) “炭素と水素の構造化学：ありふれた元素・分子からつくる機能性材料”

磯部寛之 佐藤宗太

パリティ (クローズアップ) , 2017, vol. 32, No. 3, p. 39-42.

- (5) “「防虫剤」からリチウムイオン2次電池負電極”

磯部寛之 佐藤宗太

パリティ (特集：物理科学, この1年) , 2017, vol. 32, No. 1, p. 35-36.

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

○取得状況 (計0件)

[その他]

ホームページ : http://www.jst.go.jp/erato/isobe/members/dr_sato_profile.html

6. 研究組織

(1)研究分担者

なし

(2)研究協力者

なし

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。