

平成 31 年 5 月 1 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：16K05681

研究課題名(和文)らせん状グラフェンナノリボン分子群の合成

研究課題名(英文) Synthesis of helical graphene nanoribbon molecules

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) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は「らせん状グラフェンナノリボン分子群の合成」という題目で研究を遂行した。本研究では、平らな板を両端からねじったような「twisted ribbon」と表現される構造をもつキラルにねじれた構造モチーフに着目し、このような構造をもつ芳香族分子の合成・構造・物性解明を目指したものである。本研究では、実際にらせん構造をもつ分子を合成し、詳細なNMRスペクトルの解析により、ねじれた板状分子の溶液中での振る舞いを明らかにすることができた。また、関連する成果として、ねじれたパネルからなる筒状分子の合成や、固体内で内部の回転子が高速回転する「分子ベアリング」の開発と精密解析を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では「らせん状グラフェンナノリボン分子群の合成」という題目で研究を行った。本研究で主に目指したのは、通常は複雑な混合物である「ナノカーボン類(グラフェン、カーボンナノチューブなど炭素からなるナノ物質)」の構造的特徴を有するとともに一定の構造をもつ「有限ナノカーボン分子」の合成と構造・物性解明である。その中でも、特に「らせん状にねじれたグラフェンナノリボン」という新奇分子構造を登場させた点に本研究の学術的意義がある。新しい構造からは新しい機能が生まれると期待される。本研究で生み出された分子群は未来の機能性物質の基盤材料となりうると考えられ、われわれの社会にも関わりが深い成果である。

研究成果の概要(英文)：This research was carried out under the title of "Synthesis of helical graphene nanoribbon molecules". The goal of the present study is to elucidate the synthesis and properties of chiral, twisted aromatic molecules with a "twisted ribbon" structure, in which a flat plate is twisted from both ends. The synthesis was successful and the dynamic properties of twisted aromatic molecules in solution were revealed by using NMR spectroscopy. The molecular design is also applied for development of functional materials such as the cylindrical hydrocarbon molecules with twisted panels and "molecular bearing" capable of fast rotation of inner rotors in a solid.

研究分野：物理有機化学

キーワード：ナノカーボン分子 らせん構造 超分子 筒状分子 カーボンナノチューブ グラフェンナノリボン

## 1. 研究開始当初の背景

研究を開始した 2016 年度頃には、ボトムアップ的／有機化学的な手法により構造の定まったナノカーボン類「有限ナノカーボン分子」を合成する「ナノカーボン化学」と呼ぶべき分野が形成されはじめていた。sp<sup>2</sup>炭素のみからなるナノ物質であるグラフェンやカーボンナノチューブなどのナノカーボン類は、その特異な電気物性、磁気物性、力学特性などから、最も注目されている物質群の一つであった。sp<sup>2</sup>炭素の配列やその立体的な構造とこれらの物性には深い関連があるが、その詳細な構造と物性の相関を明らかにすることは困難であった。ナノカーボン類は通常物理学的な方法により作られるため、一定の化学的構造を持たない混合物としてしか得られないためである。そこで、「ナノカーボン化学」の分野では、ボトムアップ化学合成の力により、構造が一義的に定まったナノカーボン様の分子を合成し、歴史ある構造有機化学・物理有機化学の手法をナノカーボンの分析に適用することを目指した。これまでに理論的に予測されていた構造-物性相関が明らかになりつつあり、またボトムアップ化学合成を用いることで、既知のナノカーボンの構造を単に模倣するだけではなく、全く新しい構造・機能を生み出すことも可能とした。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、細長い平板を一方方向にねじったような、"twisted ribbon" と呼ばれる構造を有する有限ナノカーボン分子を合成し、その構造と物性を明らかにすることである。Twisted ribbon 型構造は、アミロイドフィブリルなど、自然界に広く見られる重要な構造モチーフである。この構造モチーフはナノカーボン物理学の分野においても注目されつつあった。理論的予測によれば、ねじれを加えたグラフェンナノリボンにおいて電気特性の変化などが予測されている。また、この構造モチーフの特徴として、「キラルにねじれているにもかかわらず互いに重ねあわせることが可能である」という点がある。この性質をうまく利用することができれば、自己組織化による高次構造の構築にも応用可能と考えられる。しかしながら、研究開始時点でこのような物質を得る手段はなく、実際にはほぼ未開拓の分野であった。類似の湾曲分子にはいくつかの合成例があるが、いずれの例もねじれの導入のために用いられる嵩高い置換基がπ系表面をも覆い隠し、互いに重なり合うことを阻害してしまうものであった。本研究では、嵩高い置換基を用いない独自の手法によりねじれを導入することを試みた。

## 3. 研究の方法

本研究では、ボトムアップ化学合成により、らせん状にねじれた多環式芳香族分子を合成し、その構造解析と物性解明・機能探索を行った。申請者は 2011 年に、初のπスタック能を残した"twisted ribbon" 型らせん構造の構築に成功した。鍵となったのは、「原子欠損グラフェン構造」の導入である。多環式芳香族分子の構造から炭素原子を取り除くことで[4]ヘリセンの構造が生じさせ、分子全体の構造をねじるという戦略である。ねじれのもとになるのは最も小さな置換基である水素原子間の立体障害である。この点が嵩高い置換基の導入を必要とする先行研究とは異なる。本研究で用いた分子デザインを用いると、これらの先行研究で立体的に覆われているキラルπ共役系を表面に露出させ、分子間の相互作用を可能とするという特性を有している。実際にこの構造的特性を反映し、溶液中においてπ-π接触による自己会合能を有する ( $K_a = 65 \text{ M}^{-1}$ ) とともに、結晶中単一の鏡像異性体のみからなる一次元カラム状集合体を形成することを見出していた。本研究では、この分子設計を更に拡張させ、複数の原子欠損部位を有する多環式芳香族分子を設計した。解析手法としては、核磁気共鳴 (NMR) を主に用いた。

## 4. 研究成果

(1) らせん状グラフェンナノリボン分子の合成 (*Org. Lett.* **2017**, *19* (23), 6456-6459. doi: 10.1021/acs.orglett.7b03534)

自己集合により分子のキラルリティが伝播する現象は、超分子化学だけでなく生物学、材料科学、物理学等の隣接諸分野においても注目されている。本研究では、ジベンゾクリセンの環状二量体である六重らせん分子を設計、合成した。この分子は、4 箇所の[4]ヘリセン部位と二箇所のピアリアル結合を有する。それぞれの部位について *P/M* らせん性及び *R/S* の軸性不斉が存在し、様々なキラルな配座を取りうる。合成は、二種類のベンゾフェノン類縁体の McMurry カップリング反応によるプロモ基を有するテトラフェニルエチレン分子の合成、これの山本カップリング反応による大環状化、スチルベン光環化と Scholl 型脱水素環化反応を用いた。この分子の溶液中での動的挙動を NMR 測定により解析した。まず、この分子の化学シフト値が濃度に依存して変化することが見出された。これは溶液中における自己会合の存在を示している。この濃度依存性を isodesmic モデルを用いて解析したところ、室温での会合定数はおよそ  $2,000 \text{ M}^{-1}$  と算出された。この会合の熱力学パラメータを van't Hoff 解析により明らかにした。興味深いことに、この会合はエンタルピー的には不利な過程であり、エントロピー駆動の会合

であることがわかった。さらに、ジアステレオトピックなプロトンシグナルのコアレス解析により、この分子の配座間の交換速度を算出した。交換速度は分子内過程であるにも関わらず濃度依存性をもつことが明らかになった。すなわち、濃度が高いほど配座間の交換速度が遅くなることを示している (図 1)。以上のように、六重らせん分子において溶液中のらせん反転・自己集合の組み合わせによる興味深い動的挙動を明らかにした。

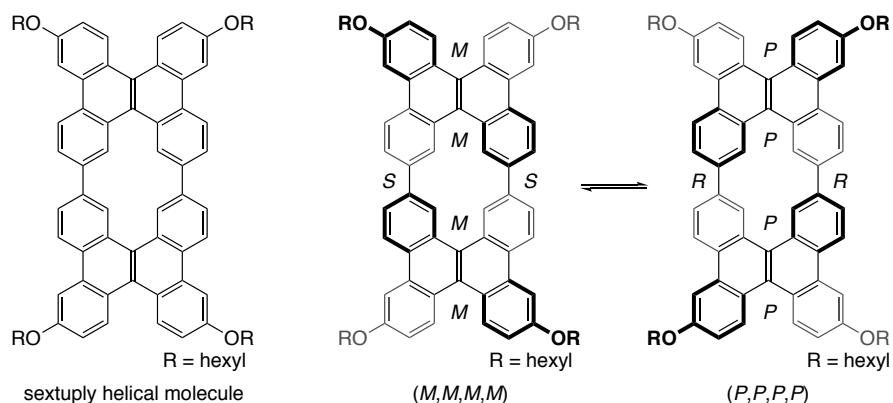


図 1. 六重らせん分子と溶液中での動的挙動. 異性体間の交換速度は濃度に依存する. 自己集合挙動により配座が「固められた」ことになり興味深い.

## (2) 筒状分子の合成と超分子化学

- ① 五員環を含む筒状分子の合成 (*Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, 56 (31), 9106-9110. doi: 10.1002/anie.201704676)

$sp^2$  炭素からなる筒状分子, 有限長カーボンナノチューブ分子はナノカーボン化学の分野において最も興味を持たれている物質の一つである. カーボンナノチューブは炭素の六角形から形成されている. 五角形や七角形といった奇数の炭素からなる環状構造もナノカーボン中には存在するが, 一義的構造をもつ分子としてはほとんど検討されてこなかった. 本研究では, 五員環を筒状構造に埋め込んだ分子,  $[n]$ cyclo-5,12-rubicycylene ( $[n]$ CR) の合成と構造解析を行い, その電子状態を解明した (図 2a).

- ② 直径縮小型筒状分子の合成 (*Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, accepted. doi: 10.1002/anie.201901240)

カーボンナノチューブでは, グラフェンシートの「巻き方」によりその物性が様々に変化することが知られている. その巻き方は「カイラル指数」という一組の整数で表されるほか, 「カーボンナノチューブを巻く方向」ともいえる「カイラル角」という数値によっても決まる. 本研究では, 湾曲した芳香族分子 (ジベンゾクリセン) を構築単位とすることで, 直径を縮小した有限長カーボンナノチューブ分子を合成することに成功した. 得られた分子は単結晶構造解析によりその分子構造を明らかにした. さらに, 以前に我々が合成した  $[4]$ cyclo-2,8-chrysenylene ( $[4]$ CC) との比較により, カイラル角を一定とし, その直径が異なるシリーズの筒状分子の合成を実現した. これらの分子の円偏光二色性スペクトルと理論計算を組み合わせることで, キラルな筒状炭化水素分子に特有の物性を明らかにすることができた. 光励起に際し, 筒状構造内部を回るように (「環電流」のように) 回転する電気遷移双極子モーメントが生じ, これによって大きな時期遷移双極子モーメントが生じるという描像を明らかにすることができた (図 2b).

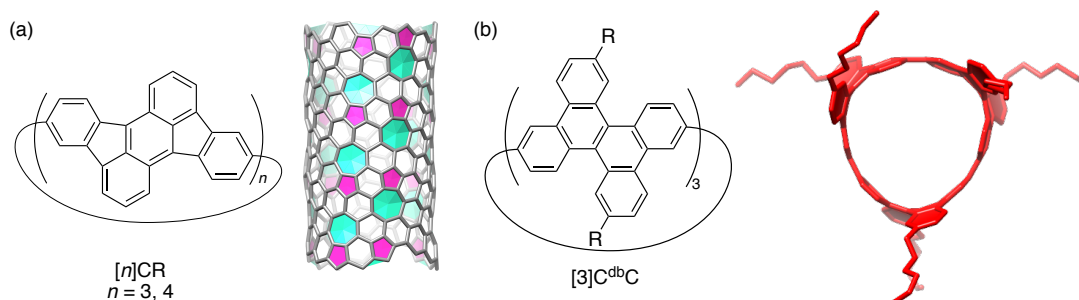


図 2. (a) 五員環を含む筒状分子  $[n]$ CR の構造と 5 員環・7 員環を含むカーボンナノチューブ. (b) 直径縮小型筒状分子  $[3]$ CdbC の分子構造と結晶構造.

- ③ 二輪型分子ベアリングの構築と自己選別 (*Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56* (47), 15020-15024. doi: 10.1002/anie.201709442, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55* (49), 15339-15343. doi: 10.1002/anie.201609444)

選択的な分子認識は超分子化学において重要な課題であるといえる。このような分子認識には、水素結合などの指向性相互作用が重要であるとされ、非指向性のファンデルワールス力は十条ではないと考えられてきた。本研究では、筒状分子[4]CCを用いた分子ベアリング（下記も参照）において、フラレン二量体  $C_{120}$  を用いることにより、ファンデルワールス力のみによる選択的な分子認識/自己識別を実現した。この系では、分子間にはたらく相互作用はファンデルワールス力のみであり、初の非指向性相互作用のみによる自己選別の例となる。本成果は、超分子化学における基礎的知見として重要であるのみならず、複数の成分からなる超分子機械（二輪型分子ベアリング）の構築法としても重要である。さらには、長さの異なる筒状分子（先述の[4]CCと[4]cyclo-2,8-anthanthrenylene ([4]CA)）と  $C_{120}$  を用いた場合の自己選別についての検討も行った。熱力学パラメータの詳細な解析により、構造-自己選別能相関についての知見を得た（図3）。

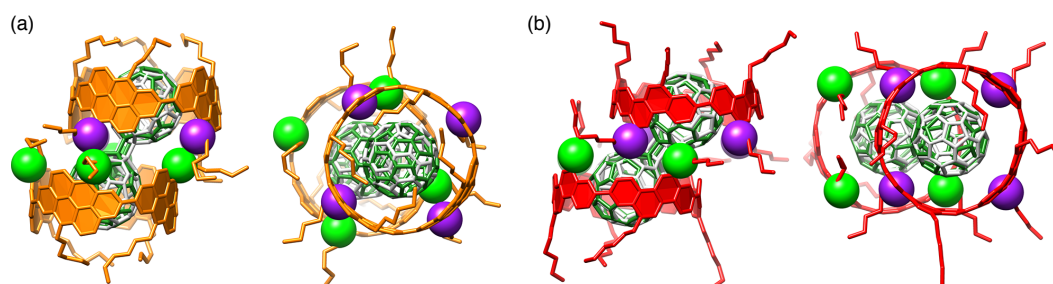


図3. 二輪型分子ベアリングの構造. (a) [4]CAと $C_{120}$ からなる二輪型分子ベアリング. (b) [4]CCと $C_{120}$ からなる二輪型分子ベアリング.

### (3) 分子ベアリングの構築と固体内分子運動

- ① 球状回転子の固体内慣性回転 (*Nat. Commun.* **2018**, *9*, 1907. doi: 10.1038/s41467-018-04325-2)

筒状芳香族炭化水素分子は、その内部空間にゲスト分子を取り込むことを見出してきた。[4]CCと $C_{60}$ からなる会合体においては、非常に強い会合であるにもかかわらず、内部で $C_{60}$ が高速で回転することがわかっていた。本研究では、固体中におけるこの回転速度を定量的に測定した。解析は $^{13}C$ 固体NMRを用いた。詳細なスピン-格子緩和時間の解析から得られた回転速度は、335 Kにおいて200 GHz以上という超高速であった。また、 $\alpha$ -テストと呼ばれる手法によりさらなる解析を行い、この回転が「慣性回転」と呼ぶものであることを明らかにした。周囲に分子が存在する固体状態において気相中と同じような慣性運動が実現されたことは驚くべきことである（図4a）。

- ② お椀状回転子の高速単軸回転 (*Nat. Commun.* **2018**, *9*, 3779. doi: 10.1038/s41467-018-06270-6)

本研究では、[4]CCがその筒状構造内部にお椀状多環式芳香族分子コランニュレンを取り込むことを見出した。この会合は、通常弱い相互作用とされる $CH-\pi$ 相互作用のみによるものである。固体内での分子構造を結晶構造解析により明らかにするとともに、固体 $^2H$ NMRによる解析によってコランニュレンが固体中単軸回転を示すことを明らかにした。新たな分子ベアリングの構築であるとともに、 $CH-\pi$ 相互作用の深い理解のため重要な知見を与える成果でもあると考えている（図4b）。

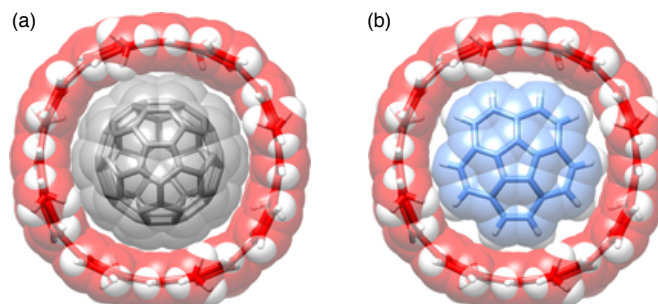


図4. (a) [4]CCと $C_{60}$ からなる慣性回転を示す分子ベアリング. (b) [4]CCとコランニュレンからなる、 $CH-\pi$ 水素結合により組み上がる単軸回転型分子ベアリング.

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 8 件)

- (1) Narrowing segments of helical carbon nanotubes with curved aromatic panels, Kogashi, K.; Matsuno, T.; Sato, S.; Isobe, H., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *accepted*. (doi: 10.1002/anie.201901240)
- (2) Unbiased rotational motions of an ellipsoidal guest in a tight yet pliable host, Sun, Z.; Mio, T.; Okada, T.; Matsuno, T.; Sato, S.; Kono, H.; Isobe, H., *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, *58* (7), 2040-2044. (doi: 10.1002/anie.201812771)
- (3) Conicyclic CH- $\pi$  arrays for single-axis rotations of a bowl in a tube, Matsuno, T.; Fujita, M.; Fukunaga, K.; Sato, S.; Isobe, H., *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 3779. (doi: 10.1038/s41467-018-06270-6)
- (4) Ratchet-free solid-state inertial rotation of a guest ball in a tight tubular host, Matsuno, T.; Nakai, Y.; Sato, S.; Maniwa, Y.; Isobe, H., *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 1907. (doi: 10.1038/s41467-018-04325-2)
- (5) Enhanced yet inverted effects of  $\pi$ -extension in self-assembly of curved  $\pi$ -systems with helicity, Matsuno, T.; Kogashi, K.; Sato, S.; Isobe, H., *Org. Lett.* **2017**, *19* (23), 6456-6459. (doi: 10.1021/acs.orglett.7b03534)
- (6) Assembly, thermodynamics and structures of a two-wheeled composite of a dumbbell-shaped molecule and cylindrical molecules with different edges, Matsuno, T.; Kamata, S.; Sato, S.; Yokoyama, A.; Sarkar, P.; Isobe, H., *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56* (47), 15020-15024. (doi: 10.1002/anie.201709442)
- (7) Pentagon-embedded cycloarylene molecules with cylindrical shapes, Hitosugi, S.; Sato, S.; Matsuno, T.; Koretsune, T.; Arita, R.; Isobe, H., *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56* (31), 9106-9110. (doi: 10.1002/anie.201704676)
- (8) Self-sorting of two hydrocarbon receptors with one carbonaceous ligand, Matsuno, T.; Sato, S.; Yokoyama, A.; Kamata, S.; Isobe, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55* (49), 15339-15343. (doi: 10.1002/anie.201609444)

[学会発表] (計 17 件)

- (1) 松野太輔, 中井祐介, 真庭豊, 佐藤宗太, 藤田昌暉, 福永健吾, 磯部寛之, "Construction and solid-state dynamics of supramolecular hydrocarbon bearings", 日本化学会第 99 春季年会 4F3-04 (甲南大学, 岡本, 2019 年 3 月 19 日)
- (2) 松野太輔, "炭化水素超分子ベアリングの構築と固体内回転", NIMS 微細構造解析プラットフォーム 2018 年度 地域セミナー 固体 NMR を用いた材料の分析 (V) (大手町, 2019 年 2 月 23 日)
- (3) Matsuno, T.; Nakai, Y.; Sato, S.; Maniwa, Y.; Isobe, H., "Ratchet-free solid-state inertial rotation of a guest ball in a tight tubular host", 18th Tateshina conference on organic chemistry PO-28 (Kurumayama-kogen SKYPARK HOTEL, Nagano, 2018 年 11 月 9-11 日)
- (4) 松野太輔, 中井祐介, 佐藤宗太, 真庭豊, 磯部寛之, "強固な筒状ホスト内での球状回転子の歯止めのない固体内慣性回転" 第 55 回 フラワーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム 2P-5 (東北大学, 仙台, 2018 年 9 月 12 日)
- (5) Matsuno, T.; Kamata, S.; Sato, S.; Yokoyama, A.; Sarkar, P.; Isobe, H., "Assembly, thermodynamics and structures of a two-wheeled composite of a dumbbell-shaped molecule and cylindrical molecules with different edges" International Symposium on the Synthesis and Application of Curved  $\pi$ -Molecules and Materials III (CURO- $\pi$  III) (Oxford University, Oxford, United Kingdom, 2018 年 9 月 5-7 日)
- (6) 松野太輔, "筒状炭化水素を軸受とする分子ベアリングの構築と固体内回転", 第 16 回 JAIAN ミーティング (山中湖, 2018 年 8 月 17 日)
- (7) 松野太輔, 鎌田翔, 佐藤宗太, 横山温和, Parantap Sarkar, 磯部寛之, "末端構造の異なる筒状分子とダンベル状分子からなる二輪型複合体の形成・熱力学・構造", 日本化学会第 98 春季年会 4F4-08 (日本大学, 船橋, 2018 年 3 月 23 日)
- (8) Matsuno, T.; Kamata, S.; Sato, S.; Yokoyama, A.; Sarkar, P.; Isobe, H., "Assembly, thermodynamics and structures of a two-wheeled composite of a dumbbell-shaped molecule and cylindrical molecules with different edges", 17th Tateshina conference on organic chemistry PO-28 (Kurumayama-kogen SKYPARK HOTEL, Nagano, 2017 年 11 月 10-12 日)
- (9) 松野太輔, 横山温和, 佐藤宗太, 磯部寛之, "Self-Sorting of Two Hydrocarbon Receptors with One Carbonaceous Ligand" 大津会議第二回合同シンポジウム B-10 (琵琶湖大津プリンスホテル, 滋賀, 2017 年 9 月 11-12 日)
- (10) 松野太輔, 鎌田翔, 佐藤宗太, 磯部寛之, "ファンデルワールス力による筒状炭化水素分子のキラリ選別", 第 28 回基礎有機化学討論会 2P114 (九州大学伊都キャンパス, 福岡, 2017 年 9 月 8 日)
- (11) Matsuno, T.; Kamata, S.; Sato, S.; Isobe, H., "Chiral Self-Sorting of Tubular Hydrocarbon Receptors Solely by van der Waals Forces", Chirality 2017 ISCD-29 (Waseda University, Tokyo,

Japan, 2017年7月9-12日)

- (12) Matsuno, T.; Sato, S.; Yokoyama, A.; Kamata, S.; Isobe, H., "Self-Sorting of Two Hydrocarbon Receptors and One Carbonaceous Ligand", Gordon Research Conference Artificial Molecular Switches & Motors Controlling Movement on the Molecular Scale (Holderness School, Holderness, USA, 2017年6月11-16日)
- (13) 松野太輔, 佐藤宗太, 横山温和, 鎌田翔, 磯部寛之, "Self-sorting of two hydrocarbon receptors with one carbonaceous ligand", 日本化学会第97春季年会 4F9-12 (慶應義塾大学, 日吉, 2017年3月19日)
- (14) Matsuno, T.; Sato, S.; Yokoyama, A.; Kamata, S.; Isobe, H., "Self-Sorting of Two Hydrocarbon Receptors and One Carbonaceous Ligand", 25 th Zasshi-kai Exchange Seminar for Top Young Scientists for International Network in Chemistry (ZESTY) (The University of Tokyo, Tokyo, Japan, 2017年2月16日)
- (15) Matsuno, T.; Sato, S.; Yokoyama, A.; Kamata, S.; Isobe, H., "Self-sorting of two hydrocarbon receptors with one carbonaceous ligand", 16th Tateshina conference on organic chemistry PO-19, (Tateshina forum, Nagano, 2016年11月11-12日)
- (16) Matsuno, T.; Sato, S.; Yokoyama, A.; Isobe, H., "Ternary complexes composed of hydrocarbon receptors and carbonaceous ligand", International Symposium on the Synthesis and Application of Curved  $\pi$ -Molecules and Materials II (CURO- $\pi$  II) Sp22, (Oregon University, Eugene, USA, 2016年9月12日)
- (17) 松野太輔, 佐藤宗太, 横山温和, 磯部寛之, "芳香族炭化水素レセプターと炭素性リガンドからなる三元会合体の構築" 第27回基礎有機化学討論会 2P116 (広島国際会議場, 広島, 2016年9月2日)

[図書] (計1件)

1. Matsuno, T.; Sato, S.; Isobe, H. Chapter 3.13. Curved- $\pi$  Receptors, In *Comprehensive Supramolecular Chemistry II Vol. 3*. Atwood, J. Ed., Elsevier, Oxford, **2017**, pp. 311-328.

[その他]

ホームページ等

<http://www.chem.s.u-tokyo.ac.jp/users/physorg/>

## 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。